



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

초임계 이산화탄소를 이용한
Polycarbonate 에
Docosane 함침



2008年 2月

釜慶大學校大學院

化學工學專攻

金珉姬

工學碩士 學位論文

초임계 이산화탄소를 이용한 Polycarbonate에
Docosane 합침

指導教授 周 昌 植

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.



2008年 1月

釜慶大學校大學院

化學工學專攻

金 珉 姬

金珉姬의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2007年 12月



主 審 工學博士 千 再 基 (印)

委 員 工學博士 李 碩 熙 (印)

委 員 工學博士 周 昌 植 (印)

목 차

목 차	i
표 목차 (List of tables)	iii
그림 목차 (List of figures)	iv
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 이 론	5
2.1. 초임계 공정	5
2.2. 초임계 하에서의 PC 물성	13
2.1.1. 열가소성 탄성의 변형	13
2.1.2. PC 내에 초임계 이산화탄소의 흡수와 확산	15
2.3. 상전이물질 (PCMs)	18
2.3.1. 상전이 물질의 특성과 종류	18
2.3.2. n-praffins 의 용해온도와 엔탈피	22
3. 실 험	24
3.1. 실험재료 및 범위	24
3.2. 실험장치 및 방법	26
4. 결과 및 고찰	30

4.1. 탄산가스에 의한 팽윤과 탈착	31
4.2. 함침 평형 시간의 결정	38
4.3. 함침 온도에 따른 영향	41
4.4. 함침 압력에 따른 영향	44
4.5. 열에너지 저장과 방출 능력	46
5. 결 론	52
Reference	54



List of Tables

Table 1. Comparison of the physical properties of gas, liquid and supercritical fluid phase	7
Table 2. Critical properties of some common supercritical solvents	9
Table 3. Formation of composite micro-particles for dissolution enhancement	12
Table 4. Comparison of equilibrium sorption amount, desorption diffusivity and sorption diffusivity at various temperatures and pressures	17
Table 5. Comparison between the different methods of heat storage	21
Table 6. Experimental data on temperature, enthalpy and heat capacity change of n-alkanes at melting and solid-solid transitions	23

List of Figures

Fig. 1. Pressure–temperature projection of the phase diagram for a pure component.	6
Fig. 2. Schematic illustration of the supercritical polymer impregnation and purification.	11
Fig. 3. Schematic diagram of ScCO ₂ impregnation equipment.	27
Fig. 4. DSC analysis of polycarbonate, poly–methyl methacrylate raw polymer.	32
Fig. 5. DSC analysis of polyethylene raw polymer.	33
Fig. 6. Volume change of impregnated polymer sample at 45 °C for 45 min.	35
Fig. 7. Weight change of impregnated polymer sample at 45 °C and 3,000 psi for 45 min.	36
Fig. 8. Effect of impregnation equilibrium time on the docosane at 45 °C and 3,000 psi.	39
Fig. 9. Effect of temperature of impregnated PC with docosane at 3,000 psi for 45 min.	42
Fig. 10. Solubility of docosane in ScCO ₂	43
Fig. 11. Effect of pressure of impregnated PC with docosane at 45 °C for 45 min.	45
Fig. 12. DSC analysis of docosane.	47
Fig. 13. DSC analysis of impregnated PC with docosane at 45 °C and 3,000 psi for 45min.	48
Fig. 14. SEM photo of impregnated PC surface with docosane at 45°C	

and 3,000 psi for 45min. 50

Fig. 15. SEM photo of impregnated PC cross section with docosane at

45°C and 3,000 psi for 45min. 51



Impregnation of Docosane into Polycarbonate Using Supercritical Carbon Dioxide

Min Hui Kim

Department of Chemical Engineering Graduate School
Pukyong National University

Abstract

Supercritical fluid (SCF) is defined as a solvent above its critical temperature and pressure. SCF is a highly nonideal fluid which has unique features in physical properties like a blending of gas and liquid. Especially, carbon dioxide is the most widely used SCF because it is inexpensive, no toxic residue, and is not flammable. And it has a relatively low critical temperature. Also, supercritical carbon dioxide (ScCO_2) is known as a low-volatile plasticizing agent for many polymer. Recently, some promising applications has been developed where mass transfer in the polymer phase by means of a SCF is major importance.

The application of phase change materials (PCMs) for solar thermal energy storage capacities has received considerable attention in recent years due to their large storage capacity and isothermal nature of the storage process. Paraffin waxes are cheap and have moderate thermal energy storage density but low thermal conductive, and hence, require large surface area. Hydrated salts have larger energy storage density and higher thermal conductivity but supercooling and phase segregation, and hence, their application requires the use of some nucleating and thickening agents. Docosane, a sort of paraffin waxes, is one of the attractive organic PCMs for use in latent heat storage at 42°C.

This paper is about impregnation of docosane into Polycarbonate (PC) using ScCO_2 . The impregnation apparatus consisted of a low temperature bath, a high pressure pump, two consecutive high pressure cylinders and auxiliary facilities. After docosane and PC were loaded in each cylinder, the cylinders were heated to a desired temperature and purged with carbon dioxide during 20 min to eliminate air inside cylinders. Liquid carbon dioxide was then added into the cylinders to achieve a desired pressure. The experiments were recorded at temperatures from 35 °C to 50 °C and pressures from 2,000 psi to 4,000 psi. Polycarbonate was bound on cylindrical stainless steel net inside equilibrium cylinder and was impregnated with supercritical solution of docosane.

The weight change in impregnated PC after depressurization was gradually decreased until 7 days due to the desorption of carbon dioxide from impregnated PC. The impregnation ratio of docosane in PC was showed 0.5 ~ 1.1 wt % according to the experimental conditions, and increased with pressure and decreased slightly with temperature. From SEM images, it is turned out docosane was unevenly impregnated inside the processed PC. And impregnated PC showed high energy storage and release capacities around the melting point of docosane. From these results, it can be concluded that docosane was successfully impregnated into PC using supercritical carbon dioxide.

1. 서 론

최근 효율적인 에너지 이용을 위하여 국외뿐만 아니라 국내에서도 고전적인 에너지 절약 기술 외에 대체에너지 이용기술과 에너지 저장에 관한 중요성이 크게 대두되고 있다. 에너지 저장은 에너지를 적절한 형태로 저장하였다가 필요한 장소, 시간에 적절한 수준으로 회수하여 사용함으로써 천연에너지의 활용이나 이미 생산된 에너지를 효과적으로 관리하는데 목적이 있다.

특히, 열저장은 각 산업 부분의 공정에서 사용된 후 방출되는 폐열의 효율적 이용, 열병합 발전이나 태양열 에너지를 위한 에너지 변환 등 열에너지를 합리적으로 이용하기 위한 방안들이 모색되고 있다 [1].

여러 가지 열저장 방법 중에서 잠열저장법은 현열저장법에 비하여 단위 부피당 열에너지의 저장용량이 커서 장치의 크기를 줄일 수 있다는 장점이 있다. 또한 잠열재의 상전이 온도 범위가 좁고 일정한 온도 범위에서 축열 및 방열을 하므로 회수되는 에너지의 질이 균일한 장점이 있다. 이러한 상전이를 이용하여 열저장 하는데 사용되는 물질을 상전이 물질 (PCMs) 혹은 잠열재라 한다. 이러한 상전이 물질은 적합한 상변화 온도와 높은 잠열밀도 그리고 높은 열전달율을 가져야 하며 분자 특성상 과냉각 현상이 없고 높은 결정성장률을 가져야 한다. 그리고 장시간의 주기적인 동결, 해빙과정에서 변형이 없는 화학적 안정성과 저장용기 물질과의 안정성이 높고 독성이 적어야 한다.

상전이 물질에는 유기계인 파라핀 왁스 (paraffin wax) 와 지방산 (fatty acid), 무기염 수화물 그리고 유기와 무기물의 공용 혼합물이 있다. 무기염수화물은 일반적으로 높은 잠열 밀도를 갖지만, 일반적으로 용융시에 과냉각과 상격리 (phase segregation) 라는 문제점을 가지고 있다. 상전이

물질을 안정화시키기 위하여 용기를 교반시키거나 과량의 물 첨가로 인한 물리 화학적 개선, 화학 반응에 의한 상전이 물질의 미세캡슐화와 증점 등 다양한 방법이 연구되고 있다. 두 가지 이상의 혼합 또는 화합물로 이루어진 공융 혼합물의 경우, 공융점의 농도를 갖추고 있어야만 단일물질에서와 같이 일정한 상변화온도와 그 온도에서의 잠열량이 보장되어 질 수 있다. 이러한 이유로 실제 적용시 잠열량 미달 또는 적정온도유지의 실패요인이 되고 있다. 반면, 파라핀 등의 유기 상전이 물질은 과냉각이 적고, 화학적으로 안정할 뿐 아니라 상격리 문제가 없어 많이 사용되고 있다.

성공적인 태양열 에너지의 이용은 큰 저장용량을 대체하는 효율적인 열저장을 요구하기 때문에 1980년 이래로 건축물 내의 열저장을 위해 상전이 물질이 고려되어 졌다. 석고보드, 벽토, 콘크리트 등의 벽에 함침된 상전이 물질은 경량화된 건물의 건축자재의 일부로 열저장을 위해 사용되어 졌다. 지난 20년 동안, 몇 형태의 bulk 캡슐화 된 상전이 물질은 비교적 활발한 시장화가 이루어졌으나, 이러한 상업적 제품들은 상전이 물질이 태양 직사광선에 녹은 뒤 건물 내에서 열전달이 부적합한 단점을 지니고 있다. 저장 부피가 크거나, 매크로 캡슐화가 액상으로부터 열을 다시 얻을 때 상전이 물질의 표면부터 고체화되어 열전달의 보호효과가 발생한다. 이는 열전달이 잘 일어나지 못하게 함으로써 상전이 물질의 이용에 실패요인으로 작용하였다. 이 후 상전이 물질을 마이크로 캡슐화 하는 효율적인 방법이 제시되었다. 상전이 물질의 입자크기가 작아지면서 과냉각 현상이 발생하지 않게 되었으나, 상전이 물질이 녹는 동안 유출되는 현상이 일어날 뿐 아니라 콘크리트 강도에도 영향을 미치게 되었다.

초임계 유체는 기체와 같은 확산 계수와 액체와 같은 밀도를 가지기 때문에 물질 전달을 촉진시킬 뿐 아니라, 높은 용매력으로 인하여 비휘발성

물질이나 열에 약한 화합물의 훌륭한 용매로 자리 잡고 있다. 초임계 유체 중에서도 이산화탄소는 상대적으로 임계 온도와 임계 압력이 낮고, 용매 오염의 가능성이 없으며, 값이 싸고, 독성이 없기 때문에 기존의 유기 용매를 대체할 수 있는 유용한 물질로 알려져 있다. 특히 이산화탄소는 임계 온도가 낮기 때문에 열에 민감한 향료, 의약품, 불안정한 지질들을 취급하는데 적당하다.

초임계 이산화탄소 (ScCO_2) 를 비롯한 초임계 유체는 상전이 물질을 포함하는 휘발성이 없는 많은 유기 물질에 대하여 높은 용해도를 가진다. 그리고 물질전달성이 매우 우수하여 추출과 함침에 많이 응용되고 있다. 더욱이 초임계 이산화탄소는 많은 고분자의 유리전이온도 (T_g) 를 크게 낮추어 고분자 조직 내부로의 물질전달 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 그러므로 초임계 이산화탄소는 열가소성 수지에의 향료 함침 [2], polyester [3], polymethylmethacrylate (PMMA) [4], polyethyleneterephthalate (PET) [5] 의 염색 등 다양한 고분자 개질에 사용되고 있다.

M. R. De Giorgi 등 [3]은 초임계 이산화탄소를 이용한 polyester 섬유의 염색에 대한 실험을 행하였다. 이 실험은 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 와 $150 \sim 270\text{ bar}$ 에서 행해졌으며 염색된 섬유의 물성에 있어서 정착성 등이 수성 매개체를 이용하였을 때보다 뛰어난 것을 보였다. O. Muth 등 [6]은 초임계 이산화탄소를 이용하여 고분자의 변형에 대한 실험을 행하였다. 그 결과 초임계 이산화탄소를 이용함으로써 고분자 표면을 매끄럽게 바꾸는 것이 가능하였고, 게다가 초임계 이산화탄소는 새로운 고분자 혼합체를 발생시키는 잠재력을 가지고 있다는 결과를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 물성이 우수하여 유리 대체품으로 가장 많이 사용되고 있는 polycarbonate (PC) 내부로 상온에서 작용하는 축열 물질인 docosane 을 초임계 이산화탄소를 사용하여 함침 시키는 실험적 조사를

행하였다. docosane 의 함침에 미치는 조작변수들의 영향을 체계적으로 조사하였으며, 무게변화와 부피변화를 측정하였다. 열분석기 (DSC) 로 열 저장 및 방출 용량을 측정하였고 반복되는 용융-냉각 과정에서 열에너지 저장 방출 능력을 알아보았다. docosane 이 함침 된 PC 의 표면과 단면을 전자현미경 (SEM) 을 통하여 분석하였다.



2. 이 론

2.1. 초임계 공정

초임계 유체 (SCFs, supercritical fluids) 기술은 최근 20여 년 간 미국, 일본 및 독일 등 선진 외국의 화학 산업 분야에서 새로운 관심을 모으고 있는 신기술의 하나라 할 수 있다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 초임계 유체는 고유 임계점 이상의 압력과 온도에서 존재하는 유체로 정의되며, 기존의 기체나 액체에서 나타나지 않는 독특한 특성을 가지고 있다 [7].

유체가 초임계 상태에 있을 때, 다수의 혼합물 중 특정 성분에 대하여 선택적인 분리 능력을 나타내는 등의 특이한 열역학적 거동들은 이미 100여 년 전부터 연구되어온 분야이다. 반면에 초임계 현상의 이론적 규명의 어려움으로 인하여 최근까지 초임계 현상을 실제 혼합물의 분리 문제에 적용하는 연구는 미진한 상태에 있었다. 그러나 1970년대 접어들면서 중화학 공업에 직면하게 된 몇 가지의 사안들 (에너지 가격의 급격한 상승, 환경오염문제, 화학 제조 산업의 패턴변화에 따라 재래의 분리공정으로는 효과적인 분리나 정제가 어려운 신물질의 창출 등)에 힘입어 초임계 유체 공정은 정밀화학, 식품, 의학 및 에너지 산업 등에서 실로 다양한 응용 가능성을 지닌 대체 신공정으로 대두되기 시작하였다. 1980년 중반 초임계 공정이 다각화 되면서 분리, 반응 및 물질 공정 (고분자, 계면 활성제, 생화학 분자) 등에 응용되기 시작하였다.

초임계 유체는 Table 1에 제시된 것처럼 기체에 가까운 확산계수와 액체에 가까운 밀도를 가지기 때문에 높은 용해도를 가지고 있다. 용매의 물성은 분자의 종류와 분자 사이의 거리 즉, 분자 간 상호 작용력에 의해

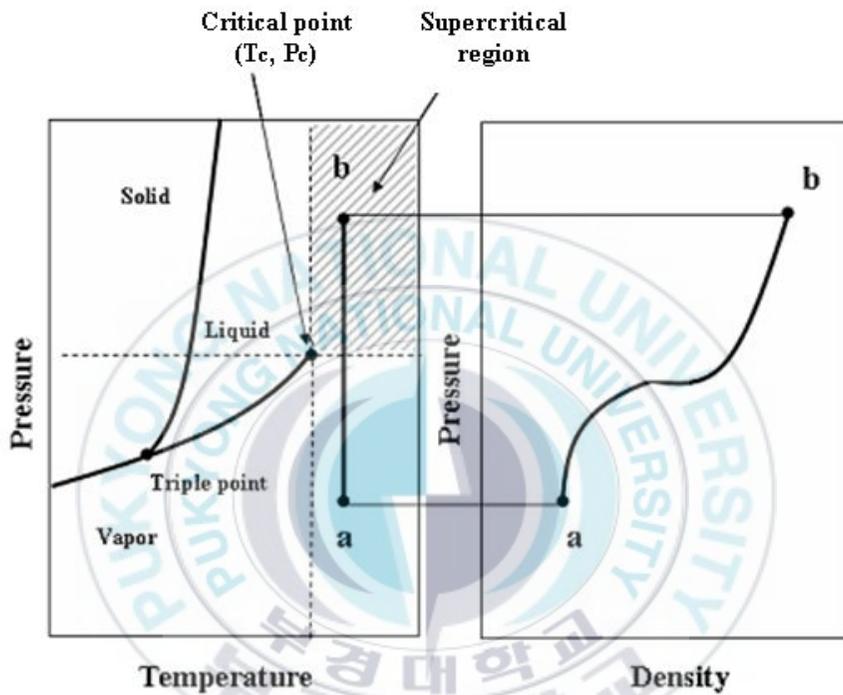


Fig. 1. Pressure-temperature projection of the phase diagram for a pure component.

Table 1. Comparison of the physical properties of gas, liquid and supercritical fluid phase

Property	Unit	Phase		
		Gas	SCF	Liquid
Density	g/cm ³	$(0.6\sim 2.0)\times 10^{-3}$	0.2~0.9	0.6~1.6
Diffusion coefficient	cm ² /s	0.1~0.4	$(0.2\sim 0.7)\times 10^{-3}$	$(0.2\sim 2.0)\times 10^{-5}$
Viscosity	cP	$(1\sim 3)\times 10^{-3}$	$(1.0\sim 9.0)\times 10^{-2}$	0.2~0.3

결정된다. 액체 용매는 비압축성이기 때문에 분자간 거리는 거의 변화하지 않아 단일 용매로서는 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 하지만 초임계는 온도와 압력의 변화에 의해 밀도를 이상기체에 가까운 희박 상태에서부터 액체 밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형 물성(용해도, entrainer 효과)과 전달 물성(점도, 확산 계수, 열전도도)뿐만 아니라 용매화 및 분자 cluster 상태를 조절할 수 있게 된다 [8]. 특히 용질 주위에 존재하는 초임계 유체의 국부밀도(local density)는 일괄 밀도(bulk density)보다 훨씬 높다고 한다. 이러한 용매화 특성을 공간적 비 동질성(inhomogeneity in space), 시간적 파동(fluctuation in time)이라는 단어로 표현한다.

위와 같은 특성을 가지는 초임계 유체는 화학, 의약, 식품 및 생화학 분야 등에서 널리 이용되어 왔다 [9]. 특히 이산화탄소는 Table 2에 제시된 바와 같이 임계 온도가 낮기 때문에 열에 민감한 향료, 의약품, 불안정한 지질들을 취급하는데 적당하다. 뿐만 아니라, 고분자 안의 단량체(monomer)나 올리고머(oligomer)를 분리함으로써 고분자의 물성을 높이고 분자량 분포를 좁히는 공정(polymer purification, fraction of polymers)과 함께 고분자내의 잔류용매와 불순물 등을 제거하여 다공성 고분자를 만드는 공정(formation of porous polymers), 고분자 기질을 팽윤(swelling of polymers)시켜 의약품, 향료, 살충제, 색소, 안정제, 가스제 및 전도성 물질, toughness - impregnating agents를 침투시켜 기능성 고분자를 만드는 공정(polymer impregnation) 등 고분자 화학에도 다양하게 연구가 진행되어 왔다. 침투하는 유체의 확산계수는 효과적으로 증가하고 또한 초임계유체는 작은 표면장력을 가지므로 확산 능력이 높아 고분자의 전체 조직에 걸쳐 일정하게 침투할 수 있다. 미립 물질과의 혼합 유체로 고분자를 팽윤시킨 후 초임계 유체의 압력을 감소시키면 초임계

Table 2. Critical properties of some common supercritical solvents

Solvent	P_c [bar]	T_c [°C]	ρ_c [g/cm ³]
Carbon dioxide	73.8	31.0	0.468
Propane	42.5	96.8	0.217
n-Pentane	33.7	196.6	0.237
Propylene	46.0	91.8	0.232
Ethanol	61.4	240.8	0.276
Water	221.2	374.1	0.315

유체는 고분자 조직에서 신속히 고분자 조직 밖으로 분리되어 나오며 고분자 내부에 미립물질이 함침 되는 과정이 가능함을 알 수 있다. Fig. 2에서는 구형의 실리콘 고분자를 예로 들어 보여주고 있다 [10]. 이와 같은 방법으로 1950년대에는 농업 (살충제)에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 되어졌고, 1960년대에는 인체에 무해한 생분해성 고분자 안에 약물을 침투시켜 일정한 기간 동안 약효가 지속되도록 하는 연구가 진행되어 왔다. 생분해성 고분자로서 인체 내에 사용하기 위해 상용화에 성공한 예로는 봉합사 (suture), 피임제, 뼈의 접착제 (internal fixation : 상용화된 제품으로는 porous ceramic calcium phosphate 가 있다) 등이 있으며, 이러한 생분해성 고분자의 장점은 인체 친화성으로 인하여 제거 과정이 필요 없다는 것이다. Table 3은 Perrut [11]가 제시하였으며, 이는 복합입자 제조 시 공정에 대한 기준을 제시한 것이다. 여기서 CD (cyclodextrin) 이란 물질이 제시되어 있는데, 이 물질은 동우리 형태의 구조를 가지고 있으며, 외부는 친수성, 내부는 소수성을 나타낸다. 이런 특성에 의해 약물은 안정성을 가지게 되고 용해속도 강화 및 제어방출 등에 기여하게 된다. Table 3에 제시된 "CPF (concentrated powder formation) impregnation"은 액체 화합물에 적용하는 공정이다. 이것은 액체가 고압의 이산화탄소에 포화되면서 액체의 점도가 감소하고, 이로 인하여 다공성 매체에 침투하는 원리를 이용한 것이다. 이러한 초임계 함침공정의 응용은 고분자에 기능을 부여하기 위한 방법으로 제시되고 있다.

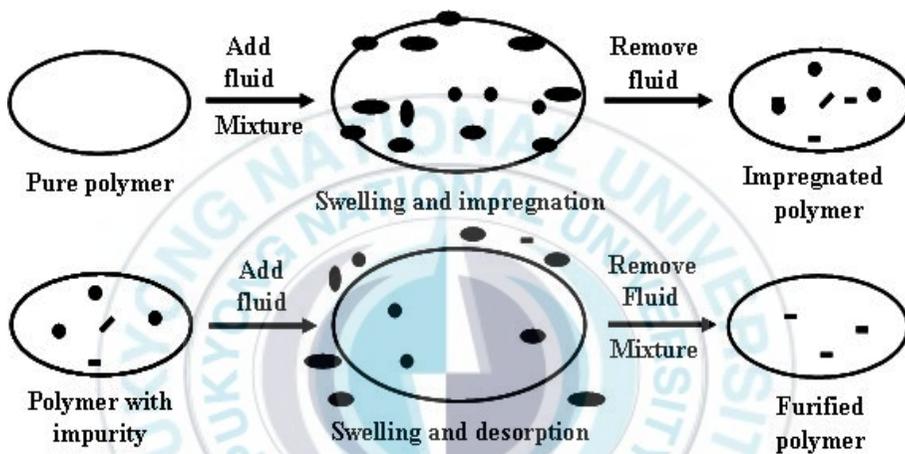


Fig. 2. Schematic illustration of the supercritical polymer impregnation and purification.

Table 3. Formation of composite micro-particles for dissolution enhancement

Substrate solubility in SCFs	Matrix solubility in SCFs	Available process	Type of particles produced	Remarks
Yes	Yes	RESS	Microspheres	-Few substrates/coating both soluble in SCF CO ₂ -Possible use of polar SCFs
Yes	No	SCF impregnation	Active adsorbed onto a porous carrier	-Carrier impregnation by extracted active -Easy scale-up -Rarely used for dissolution enhancement
		Supercritical anti-solvent	Microspheres and microcapsules CD complex	-Difficult solvent/fluid separation and scale-up -Very low CO ₂ consumption
No	No	Fluid-assisted micro-encapsulation	Microspheres/capsules	-Easy scale-up -Continuous process
		CPF impregnation	Liquid active adsorbed onto a porous carrier	-Easy scale-up -Rarely used for dissolution enhancement

2.2 초임계 유체 하에서 PC 의 특성

2.2.1. 열가소성 탄성의 변형

Polycarbonate (PC) 는 강도와 열적 내구성이 우수하며, 높은 분해온도 (145 °C at 264 psi), 수분흡수율이 낮아 우수한 물리적 특성을 지닌다. 이러한 특성 때문에 PC 는 compact discs, 자동차 부품 및 전자기 부품 등을 포함한 산업의 여러 분야에 이용되어지고 있다. 하지만 PC 의 높은 용해 점성도 (high melt viscosity) 때문에 사용에 제한을 받으며, 또한 강한 충격에 의해 깨지기 쉽다. PC 에 대한 기계적인 힘은 전하전달층 수행을 감소시키는 역할을 한다 [12]. 유리질 고분자의 블록공중합체의 혼합은 제품의 특성을 향상시키기 위해 수행 한다 [13-15].

PC 와 그것의 혼합에 관한 연구는 계의 형태와 크기, 사용되는 용매뿐만 아니라 분자구조의 열적인 탄성체에 의존하게 된다 [16,17]. 초임계 이산화탄소의 사용은 고분자 공정에서 혼합에 상당한 이점이 있음을 밝혔다 [18].

초임계 이산화탄소는 환경적 문제를 지닌 유기용제를 대체하고 화학적으로 안정하여 부식성이 낮을 뿐만 아니라 가격이 저렴하다. 기체와 액체의 특성을 지니기 때문에 고분자 공정을 위해 적합한 매체이다. 초임계 이산화탄소는 강력한 가소화 효과를 지니고 있으며 이 효과는 고분자에 초임계 이산화탄소의 흡

수에 의해 발생되며 부피의 증가와 비결정성 고리의 활성도를 향상시키며 따라서 T_g 를 감소시킴을 증명하였다 [19-22]. 초임계 유체의 뛰어난 특징 중 하나는 밀도와 용해력이 온도, 압력에 따라 변화되어진다는 것이다. 또한 아닐링 효과를 얻기 위해 RamachandraRao 등 [23]에 의해 초임계 이산화탄소가 사용되었 으며, 높은 분자량을 지닌 Styrene과 MMA 이중 공중합 고분자의 초임계 이산화탄소 처리는 얇은 필름 내에서 분자배열 속도를 향상시킨다. 초임계 이산화탄소 처리는 PEO /PMMA 와 PEO/PVAc 와 같이 결정성/비결정성 고분자 혼합의 경우 얇은 면(주름)의 형태를 변화 시킨다 [24,25]. 고분자 혼합의 또 다른 형태로서 고분자의 모노머를 중합하는 과정에 초임계 이산화탄소를 용매로 사용한 연구결과가 보고되어졌다 [26,27]. 또한, Gross 등 [28,29]은 phosgene 이나 용융상 공정의 대체로서 PC 공중합에 초임계 이산화탄소를 사용하였다.

2.2.2. PC 내에 초임계 이산화탄소의 흡수와 확산

최근 수년간 초임계 이산화탄소는 고분자의 팽윤제로서 고분자 화학에 많은 연구가 진행되어왔다 [30 - 36].

초임계 공정의 작동은 온도와 압력으로 쉽게 조작 할 수 있다. 이전의 연구에서는, polystyrene (PS)와 polycarbonate (PC)의 고분자 재료와 함께 polypyrrole (PPy)의 고분자 조성의 합성을 위한 함침 용제로 초임계 이산화탄소를 사용했다 [37 - 41].

그것은 초임계 이산화탄소와 고분자 재료의 상호작용이 전도력에 영향을 주는 중요한 요인이라는 것을 알려주고 있다. 이산화탄소 흡수율에 따른 합성물 내 PPy 구성은 다른 고분자 물성을 가짐이 관측되어지는데 이러한 결과는 고분자 공정에서의 초임계 이산화탄소의 많은 발전을 위해 고분자 내에서 초임계 이산화탄소의 확산과 흡수가 더 조사되어야만 한다는 것을 제시한다. 많은 연구에서 다양한 장치와 방법들로 고분자 내 초임계 이산화탄소의 확산계수와 흡수를 측정하였다 [37 - 38]. 이전의 장치들은 높은 온도조건에서 실험적인 보고 없이 석영 스프링이나 석영 미량 천칭을 흡수량 측정을 위해 사용했다 [41]. 비록 magnetic suspension balance 가 높은 온도 측정에 응용되어 졌으나, 평형흡수량은 거의 일반적인 방법으로 측정되었다. 고분자 공정에서 분자 간 상호작용 하에 확산을 제공하기 위해, 더 많은 다양한 시간적 기간들에서 동역학적 자료와 흡수량이

요구되어진다.

Schnitzler 등 [42]은 초임계 이산화탄소를 사용하여 polyethyleneterephthalate (PET) 내에 분산 염료의 물질 전달에 관한 연구를 하였다. 평형과 동역학적 자료들은 온도조건 120 °C까지와 압력조건 35 MPa 까지 magnetic coupled balance 에 의해 측정되어졌다. Table 4는 PC에서 초임계 이산화탄소의 확산계수와 흡수량에 대한 자료로 압력조건 40 MPa 과 온도조건 60 °C까지의 실험 조건 하에서 흡수도와 탈착 결과를 얻었으며 Fickian diffusion equation 에 의해서 분석되어졌다 [43].



Table 4. Comparison of equilibrium sorption amount, desorption diffusivity and sorption diffusivity at various temperatures and pressures

T (°C)	P (MPa)	Density of ScCO ₂ ^a (kg/m ³)	M _∞ (wt.%)	D _d (10 ⁻¹¹ m ² /s)	D _s (10 ⁻¹¹ m ² /s)
40	20	830.04	12.41	2.01	1.22
40	30	928.42	13.44	2.16	1.07
40	40	992.50	14.70	2.55	0.91
50	20	763.12	11.71	1.61	1.68
50	30	880.24	13.13	1.85	1.19
50	40	953.02	14.59	2.07	1.63
60	20	694.03	10.87	1.67	3.36
60	30	831.24	12.98	1.70	1.59
60	40	913.09	14.32	2.07	2.74

2.3 상전이 물질 (PCMs)

2.3.1. 상전이 물질의 특성과 종류

상전이를 이용한 열에너지 저장을 목적으로 사용되어지는 물질은 높은 열전도도와 잠열, 저비용, 무독성 및 비부식성을 가진다. 상전이 물질의 종류로는 수산화 염, paraffin waxes, 지방산, 유기물과 무기물의 공용 혼합물이 있다.

이런 상전이 물질의 응용을 위해서는 축열된 열량과는 관계 없이 사용하고자 하는 온도가 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하 또는 이상인 경우에는 이에 적합한 상변화 온도를 갖는 상전이 물질이 필요하며, 사용되는 상전이 물질의 물리적, 화학적 특성을 고려한 시스템의 설계가 이루어져야 한다. $10\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이에서 녹는점을 지닌 상전이 물질은 태양열에너지 저장에 적용될 수 있어 가장 많은 연구가 되고 있다. 현재 일부 선진국을 중심으로 상전이 물질을 이용하여 산업·상업분야는 물론 요즘 각광받고 있는 IT, BT, ET 분야로의 응용이 활발하게 진행되고 있다.

시판용 paraffin waxes 는 알맞은 열저장 밀도 ($\sim 200\text{ kJ/kg}$ 또는 150 MJ/m^3)와 넓은 범위의 녹는점을 가지고 있다. 또한 무시할 수 있을 정도의 과냉각과 화학적으로는 불활성이며 상격리가 없어 안정하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 낮은 열전도도를 지니므로 사용에 제한을 받는다. 이러한 문제는 금속 매트

릭스 구조물, 금속을 함유한 필터, finned tubes, 알루미늄 등으로 열전도도 향상시키기 위한 목적으로 사용되어 왔다 [44].

수산화염은 높은 열저장 밀도 ($\sim 350 \text{ MJ/m}^3$), 높은 열전도도 ($\sim 0.5 \text{ W/m}^\circ\text{C}$)를 가지며 paraffin waxes와 비교하여 알맞은 가격으로 인해 열에너지 저장에서 유용한 물질로 알려져 있다. 무게비로 44 % Na_2SO_4 와 56 % H_2O 비율을 가지는 Glauber salt ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)는 1952년 부터 연구되기 시작하였다 [44, 47]. Glauber salt는 254 kJ/kg 의 높은 잠열과 32.4°C 의 녹는점을 지닌 물질로 열에너지 저장을 위해 사용 되어질 수 있는 가격이 싼 물질이다. 하지만 상격리와 과냉각으로 인해 적용 분야에 있어서 제한을 받는다. Biswas [45]는 중무수염의 형성을 방지하기 위해 여분의 물을 사용하는 원리를 제안하였다. 하지만 이것은 반복되는 순환으로 시스템을 안정하게 만들지라도 저장 밀도를 낮추고 고온에서 조작성이 가능한 시스템을 요구한다. 증점제를 통한 상격리 문제를 극복할 수 있지만 이것의 혼합물은 낮아진 열전도도로 인해 결정화 속도와 열전달 속도를 감소시키는 문제점을 가지고 있다. 과냉각을 최소화하기 위한 조핵제로서 Telkes [46]는 borax를 연구하였지만 고밀도 borax의 침전을 방지하기 위해 두꺼운 agent가 요구된다. 이렇게 수화염의 대부분은 이 같은 상격리와 과냉각의 문제를 지니고 있다.

Feldman 등 [47]은 지방산과 이것들의 이원 혼합물의 열적 성질을 분석하였다. 그 결과 잠열 에너지 저장을 위한 우수한 물

질이라는 결과를 얻었다. 지방산의 녹는 범위는 30~65 °C로 나타났으며, 잠열의 변화는 153~182 kJ/kg 으로 관찰되었다.

Table 5는 민감한 열저장에 사용되는 rock bed와 물탱크 그리고 잠열 저장에 사용되는 유기물, 무기물 혼합물들을 비교한 표이다. 민감한 열에 대해 잠열의 이점은 열량 저장을 위해 요구되는 저장 단위의 부피와 질량의 비교에서 확실히 알 수 있다.

본 연구에서는 상온 범위에서 녹는점을 가지고 잠열을 효과적으로 비축할 수 있는 매우 효율적인 물질로 알려진 유기상전이 물질인 docosane을 선택하여 상온에서 열에너지 저장과 방출이 가능한 PC의 제조를 위해 중점을 두었다.

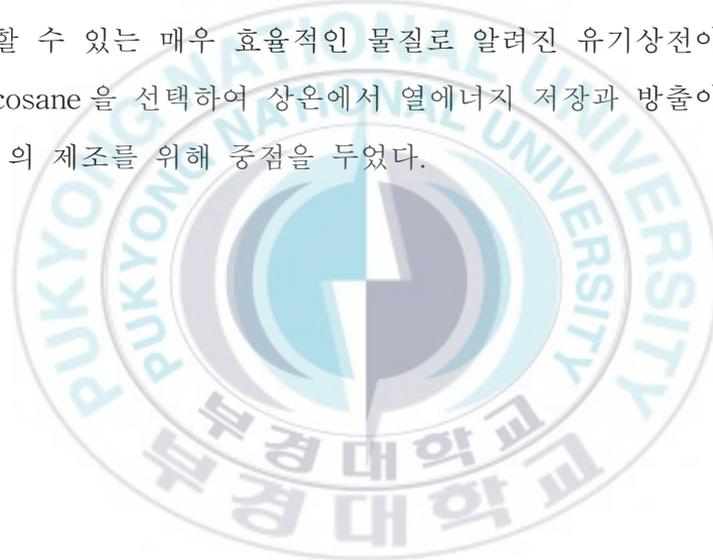


Table 5. Comparison between the different methods of heat storage

Property	Rock	Water	Organic PCM	Inorganic PCM
Density, kg/m ³	2,240	1,000	800	1,600
Specific heat, kJ/kg	1.0	4.2	2.0	2.0
Latent heat, kJ/kg	–	–	190	230
Storage mass for 10 ⁶ J, kg	67,000	16,000	5,300	4,350
Storage volume for 10 ⁶ J, m ³	30	16	6.6	2.7
Relative storage mass	15	4	1.25	1.0
Relative storage volume	11	6	2.5	1.0

2.3.2. n-praffins 의 용해온도와 엔탈피

보통의 파라핀은 녹는점 아래의 고온에서의 혼잡한 상에서부터 저온에서의 결정상까지 고체-고체 이동상 간에 존재한다. Müller의 초기 이론에 따르면 이는 praffin의 분자의 장축에 대한 분자구조의 회절과 관련된다고 제시하였다 [48]. 저온에서의 탄소원자 수가 짝수인 praffin의 원자구조는 결정상이다. 고온에서 주된 구조적 특징은 “rotator”에 의해 이루어진다 [49]. 이런 연구에서 X-ray diffraction 기술이 주로 수행되어지며, 결정상들이 서로 쌓인 분자구조를 보여준다. 탄소원자의 수 n 이 26보다 적은 docosane, tetracosane의 경우 3사정계 결정격자를 지닌 결정상이다. $n > 26$ 인 octacosane의 경우는 결정격자는 단사정이다. Hexacosane의 경우는 단사정과 3사정의 공존하는 영역을 보유한다. 모든 짝수번호를 지닌 $n \geq 22$ 인 파라핀의 경우 고온에서 동향의 혼잡한 분자구조를 지닌 결정상과 액체상간 사이의 온도에서 “rotator”가 매개체로 존재한다. C_{22} , C_{24} , C_{26} 의 탄소수를 지닌 파라핀 내의 회전기상이 결합되어있는 격자구조는 6방정계 (R_{II} or $R_I = \text{quasi-hexagonal}$)이고 C_{28} 은 단사정계이다. 일반적인 alkane계열의 praffin의 열역학적 특성들은 R.J.L. Andon [50]에 의해 보고되어지며 n-praffins의 용해온도와 엔탈피는 Table 6에 제시하였다.

Table 6. Experimental data on temperature, enthalpy and heat capacity change of n-alkanes at melting and solid-solid transitions

n	T _m (K)	T _{tr} (K)	ΔH _m (kJ mol ⁻¹)	ΔH _{tr} (kJ mol ⁻¹)	ΔH _m +ΔH _{tr} (kJ mol ⁻¹)	ΔC _{pm} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Ref.
22	315.20	314.45	39.76	36.35	76.11	58.50	–
	317.15	316.15	48.95	28.20	77.15		16
			48.95	28.87	77.82		13
	316.85				78.43		5
24	323.65	318.90	57.31	27.68	84.99	66.60	–
	323.75	321.25	54.90	31.30	86.20		16
	322.85				86.78		5
	323.45				85.77		15
26	329.18	324.40	63.92	30.30	94.28	78.30 74.53	–
	329.25	325.50	60.70	33.42	94.12		17
	329.45	326.45	59.50	32.20	89.09		16
			58.74	35.02	93.76		13
	329.55					14	
28	333.98	330.40	66.52	33.66	100.18	118.90	–
	334.35	331.15	64.60	35.44	100.08		16
	334.45				94.98		15

3. 실험

3. 1. 실험 재료 및 범위

본 실험에서 사용한 고분자 polycarbonate sheet 는 atofina 제품인 tuffak A 를 사용하였으며, polyethylene (PE), poly-methyl methacrylate (PMMA) 는 labotec 제품을 사용하였다. 상전이 물질은 씨그마 알드리치 코리아에서 주문한 순도 99 % docosane 을 사용하였다. 결정성의 차이가 있는 고분자의 팽윤 정도와 탄산가스의 탈착률을 조사하여 실험에 적합한 고분자를 선정하였다. 실험에 대한 조작 변수로는 함침평형시간, 온도 및 압력에 따른 영향을 비교 조사하였다. 함침시간은 3,000 psi, 45 °C 에서 15 ~120 분에서 행하였으며 함침평형시간은 PC 의 함침량이 일정해지는 시점의 1.5 배로 결정하였다.

PC 의 유리전이 (glass transition, T_g) 온도는 147 ~150 °C 로 알려져 있다. 하지만 초임계 상태에서 고분자의 유리전이 온도가 300 bar 에서 70 °C 까지 낮아진다는 연구 결과가 있다 [51]. 또한 실험에 사용한 PC 의 경우 무정형 고분자로 docosane 의 함침에 대한 압력과 온도 범위를 각각 2,000 ~ 4,000 psi, 35 ~55 °C 로 설정하였다. 감압 후 함침 된 docosane 의 무게 변화를 결정하기 위해 함침 된 PC 의 무게는 90 일 동안 주기적으로 측정하였다. 감압 후 측정 결과 시간이 지남에 따라 급격한 무게 변

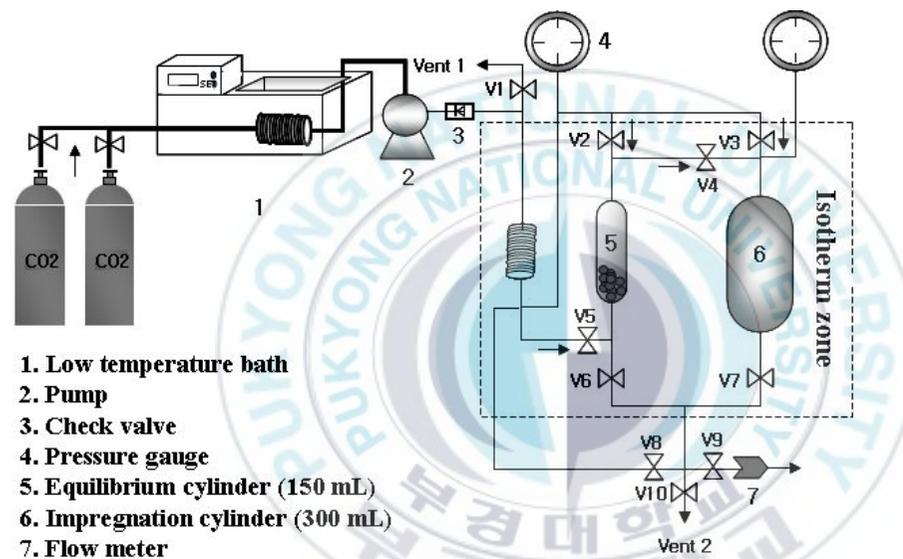
화를 보였으며 PC의 경우 7일 경과 후 무게의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다. Uzer 등은 ScCO₂를 이용하여 PMMA에 naphthalene의 팽윤과 함침에 대한 연구를 하였다. 그 결과 함침 후 급격한 무게 변화를 관찰할 수 있다고 보고하였다 [52].



3. 2. 실험 장치 및 방법

본 실험에서 사용한 함침 장치의 개략도는 Fig. 3와 같다. 실험 장치는 이산화탄소 저장탱크, 저온수조, 수송용 고압펌프 및 함침 반응기로 이루어져있다. 이산화탄소 저장탱크에서 저온수조 그리고 고압펌프까지는 1/4 in 이고, 고압펌프에서 반응기를 거쳐 출구까지는 1/8 in 의 고압용 스테인리스 관을 사용하였다. docosane 을 이산화탄소에 용해하여 포화 상태로 만들기 위한 평형조 (equilibrium cylinder) 는 swegelok 316 L SS double-ended DOT-compliant sample cylinder로써 150 cm³ 를 사용하였고 포화된 docosane 을 PC 에 함침하기 위한 함침조 (impregnation cylinder) 는 O-ring seal reactors 형태로 주문 제작된 300 cm³ 를 사용하였다.

철사로 제조한 고리 형 기둥에 1×10×100 m³ 의 고분자를 철사 고리에 걸어 함침조에 투입하고, docosane 은 평형조에 유리 솜을 깔고 삽입하였다. 이 때 docosane 의 양은 초임계 이산화탄소에 대한 docosane 의 용해도를 고려하여 충분한 양을 삽입하였다. 저온항온조와 등온 영역을 목표 온도로 조절한 후, 온도가 안정되면 모든 밸브의 개폐유무를 확인하고 탄산가스 밸브를 개방하였다. 병렬 연결된 2개의 이산화탄소를 20분간 흘러 평형조 및 함침조 내부의 공기와 수분을 완전히 제거하였고, 고압펌프를 작동시켰다. 펌프를 통하여 유입된 탄산가스에 의해



- 1. Low temperature bath
- 2. Pump
- 3. Check valve
- 4. Pressure gauge
- 5. Equilibrium cylinder (150 mL)
- 6. Impregnation cylinder (300 mL)
- 7. Flow meter

Fig. 3. Schematic diagram of sc CO₂ impregnation equipment.

평형조와 함침조를 원하는 압력까지 승압하였다. 이때 주의할 점은 압축성 유체인 초임계 유체를 급격하게 승압하면 온도 상승의 우려가 있으므로 천천히 승압하여야 한다. 평형조와 함침조가 원하는 압력까지 승압되면 밸브를 조절하여 평형조 내부에 유체의 출입을 저지하였다. 그리고 함침조의 내압 및 온도를 유지하면서 유량계가 장착된 방향으로 탄산가스를 배출하면서 유량을 점검하였다. 유량이 확인되면, 함침조를 포화시키기 위해 평형조 내부에 docosane 으로 포화된 용액을 흘렸다. 이때 순수한 탄산가스는 평형조의 아래로 공급되었고, 평형조를 통과한 포화된 용액은 함침조의 위에서 공급되었다. 이때 배출량은 함침조 부피의 1 배였다. 상기의 모든 작업이 수행되면, PC 에 docosane 을 함침시키기 위해 평형조와 함침조를 연결하는 관의 밸브 (V4) 를 제외하고 모든 밸브를 차단하고 정해진 시간을 유지하였다. 함침이 완료되면, 다시 평형조를 차단하고, 배출 밸브를 열어 내압을 1,200 psi 까지 내부 용액을 배출하였다. 그리고 고분자 표면에 붙은 docosane 을 제거하기 위해 압력을 유지한 채로 순수한 탄산가스로 5분간 세척하였다. 세척이 완료되면 함침조의 내압을 대기압까지 제거하고 docosane 입자가 침투되는 것을 막기 위해 밸브를 차단한 후 평형조의 내압도 제거하였다. 이때 배출구에서는 탄산가스에 포함된 docosane 입자가 방출되므로 8μ bag filter 를 사용하여 입자를 포집하였다. 마지막으로 반응기를 장치로부터 분리하여 함침 완료된 고분자를

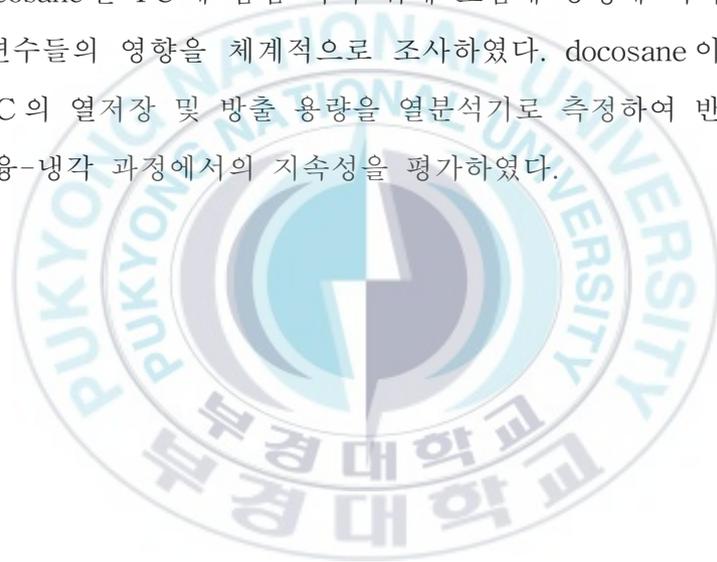
채취하였다.

함침 된 고분자들은 미량저울 (statorius BP211D, resolution 10^{-5} g) 을 사용하여 함침 전 후의 무게 변화를 측정하였고, PC 의 팽윤 정도를 계산하기 위하여 디지털캘리퍼 (Mitutoyo CD-15 CPX, resolution 10^{-2} mm) 를 사용하여 함침 전후의 부피 변화를 측정하였다. SEM (Hitachi S-2400) 을 통해 PC 의 표면 과 단면을 관찰하였고, DSC (Perkin Elmer Pyris1) 를 사용하여 고분자들의 유리전이온도 및 결정화도, docosane 이 함침 된 PC 의 열저장 및 방출 용량을 측정하였다.



4. 결과 및 고찰

우수한 강도, 투광성, 내열성, 내구성 등 물성이 우수하여 유리대용으로 이용하고 있는 PC 에 초임계 이산화탄소를 이용하여 상전이 물질인 docosane 을 함침 시키는 실험적 조사를 하였다. 결정성의 차이가 있는 고분자를 비교하여 팽윤의 정도와 탄산가스의 탈착률을 조사하여 적합한 고분자인 PC 를 선정하였으며 docosane 을 PC 에 함침 하기 위해 초임계 공정에 미치는 조작 변수들의 영향을 체계적으로 조사하였다. docosane 이 함침 된 PC 의 열저장 및 방출 용량을 열분석기로 측정하여 반복되는 용융-냉각 과정에서의 지속성을 평가하였다.



4. 1. 탄산가스에 의한 팽윤과 탈착

열가소성수지는 냉각하면서 고체화되면 더 이상 긴 분자들이 자유스럽게 움직일 수 없게 된다. 그러나 가열하면 이들은 분자들이 서로서로 쉽게 미끄러져 흐름(flow)의 성질을 되찾게 되는 고분자로서 무정형(amorphous)과 결정성(semi-crystalline) 고분자의 두 종류로 나뉜다. 무정형 열가소성수지는 냉각될 때 무질서한 분자상태를 유지하게 되어 불규칙적인 분자구조를 보여주는 경우이다. 무정형고분자는 자신의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g) 이하로 냉각될 때 고체화된다. 반면에 반결정성 열가소성수지는 분자구조상 어떤 질서를 가지면서 고체화된다. 따라서 보통 용융온도(melting temperature, T_m)라고 하는 온도 이하로 냉각될 때 일정한 질서를 갖고 배열하기 시작하므로 딱딱하게 변하게 된다.

각 고분자의 T_g 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험 결과 PC와 PMMA는 결정성이 없는 무정형 고분자로 PC의 T_g 값은 $152\text{ }^\circ\text{C}$ 로 측정이 되었으며 PMMA는 $113.36\text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타났다. Fig. 5은 결정성 고분자인 PE의 열분석 결과를 나타낸다. 실험 결과 융점은 $135.40\text{ }^\circ\text{C}$ 로 측정되었고 결정성은 68.78%로 계산되었다.

무정형 고분자인 PMMA의 경우 실험 종료 후 고분자 내에 기공이 발생되어 투명한 고분자가 불투명해 지는 현상을 보였

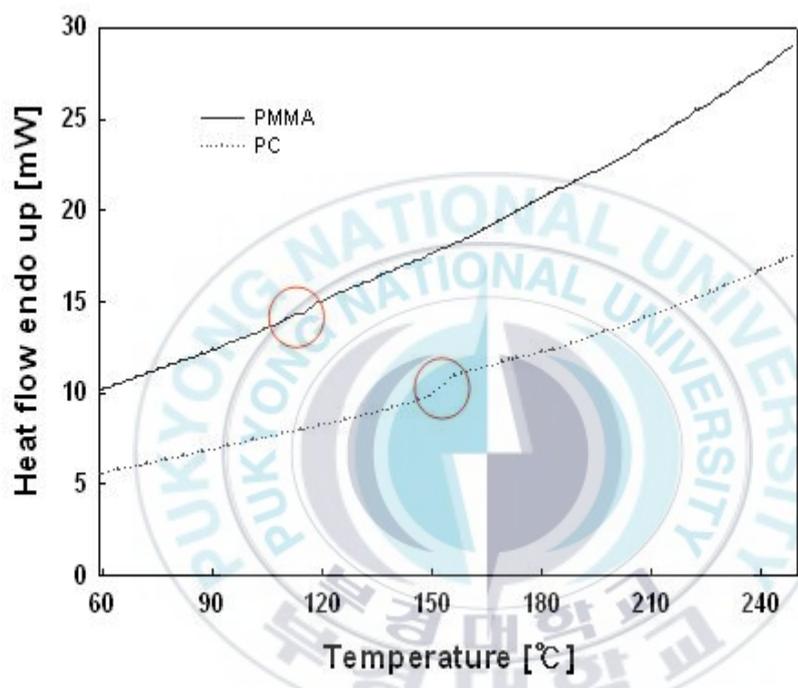


Fig. 4. DSC analysis of polycarbonate, polymethacrylate.

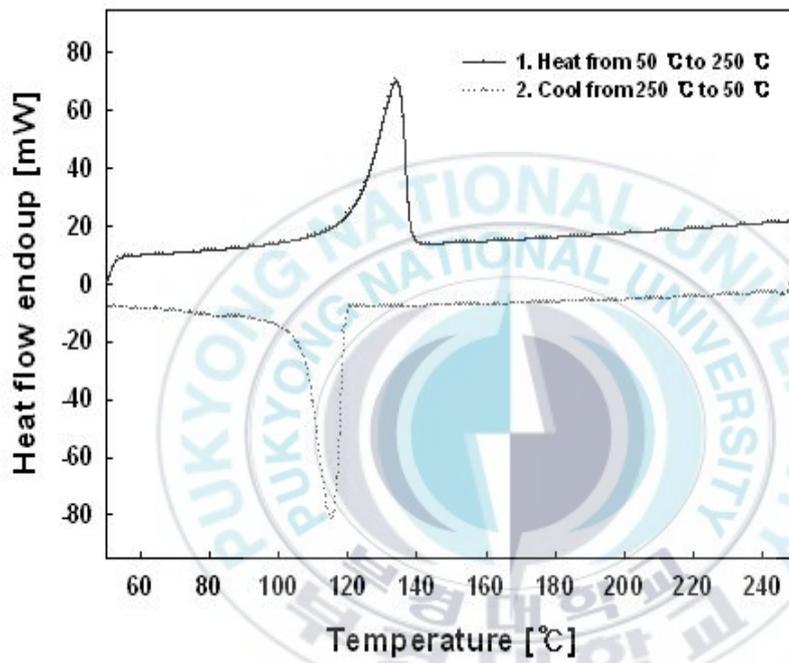


Fig. 5. DSC analysis of polyethylene.

으나 PC의 경우는 외관상 변화가 거의 없었다. 이와 비슷한 결과는 S. Üzer 등[53]의 실험을 통해서 확인할 수 있다. 120 bar, 35 °C에서 5시간 동안 PMMA의 팽윤실험 중의 샘플은 투명하였으나, 감압 후 46%의 부피증가와 탄산가스가 빠져나가면서 투명성을 잃고 기공이 발생한다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6은 압력에 따른 고분자의 팽윤 정도를 나타내었다. 압력의 증가에 따라 고분자의 팽윤 정도는 증가하였고, 무정형 고분자인 PMMA의 경우 팽윤의 정도가 가장 컸다. 결정성 고분자인 PE의 경우 탄산가스에 의한 팽윤의 영향이 크지 않아 부피의 증가도 거의 나타나지 않았음을 확인할 수 있다.

함침된 고분자에 대한 감압 후의 무게 감소를 확인하기 위하여 주기적으로 무게를 측정하였다. Fig. 7에 보여진 바와 같이 함침된 고분자인 PMMA의 경우는 90일까지 지속적인 무게 감소를 보였다. PC의 경우 7일까지 무게 감소를 보였고, 이 결과는 함침된 고분자로부터 탄산가스가 탈착하는 것을 제시한다. 이는 S. Üzer 등[53]의 PMMA에 초임계 탄산가스를 이용하여 naphthalene을 함침하는 실험결과에서 30일 동안의 무게 감소를 보이는 유사한 결과를 보고한 바 있다. 침투했던 탄산가스는 시간이 경과함에 따라 차차 고분자로부터 탈착되었으며, 침투한 이산화탄소의 양은 처리 직후가 가장 많았고 결정성 고분자에 비해 무정형 고분자가 확연히 많음을 알 수 있었다. 하지만, 탈착이 완료된 고분자에서의 함침량은 거의 비슷하였다.

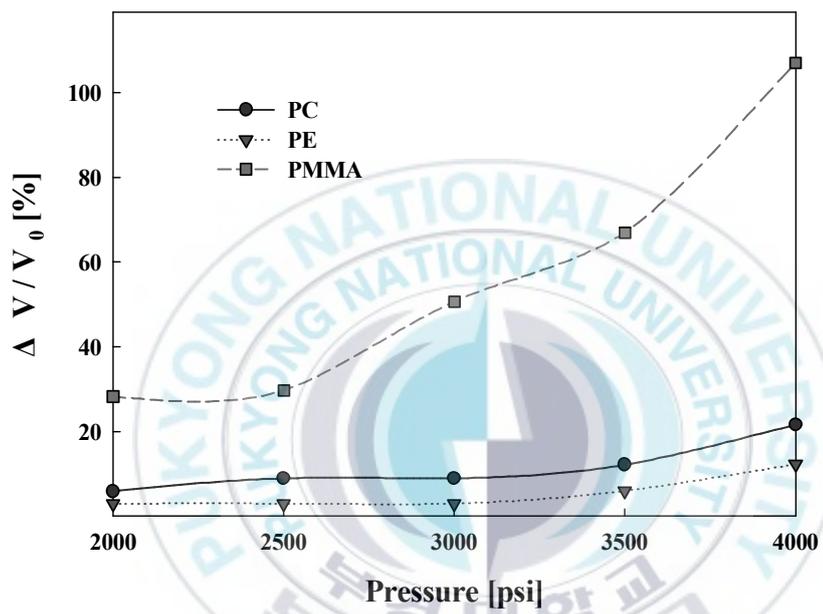


Fig. 6. Volume change of impregnated polymer sample at 45°C for 45min.

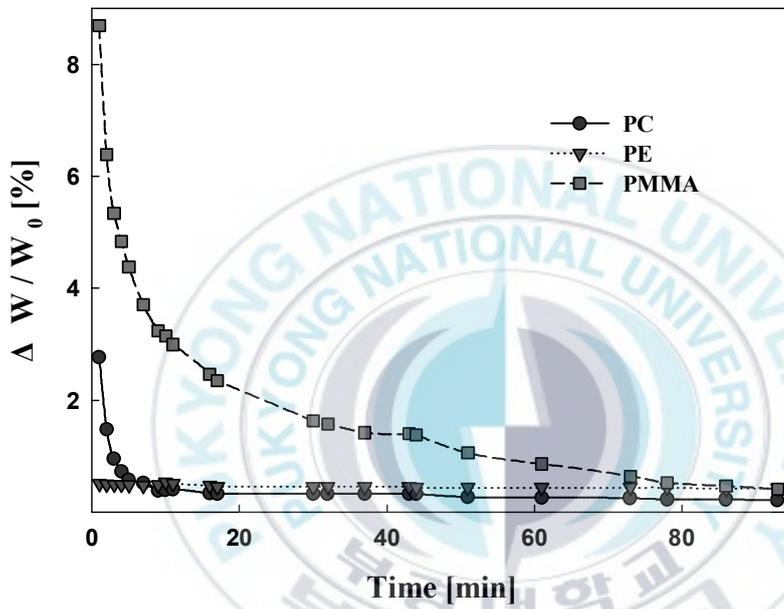


Fig. 7. Weight change of impregnated polymer sample at 45°C and 3,000 psi for 45 min.

이는 감압 후 순수한 초임계 이산화탄소로 1,200 psi 에서 5분간 세척하는 과정에서 기인한 것으로 사료된다. PMMA 의 경우 세척과정에서도 T_g 이상의 영역을 보유하면서 순수한 초임계 이산화탄소와 함침 된 용액사이의 농도차로 인해 docosane 의 누설이 많아지기 때문이다. 팽윤의 정도와 탄산가스의 탈착율 및 세척과정에서 함침 된 docosane 의 누설정도를 고려하여 최적의 고분자인 PC 를 선정하였다.



4.2. 함침 평형 시간의 결정

PC 에 docosane 의 최적 함침 시간을 결정하기 위해 45 °C, 3,000 psi 에서 시간에 따른 변화량을 측정하였다. 그 결과는 Fig. 8 에서 보는 바와 같이 30 분쯤에 거의 함침 평형에 도달하였다.

Min 등 [52]은 초임계 이산화탄소로 polyester 에 초임계 염색에 대한 연구를 하였다. 그 결과 포화상태는 위와 비슷한 조건에서 3 시간 후에 도달하는 것으로 나타났다. 이 결과는 초임계 이산화탄소에 대하여 docosane 의 높은 용해도는 분산 염료에 비해 포화시간을 단축시키고 높은 함침량을 가진다는 것을 제시한다. 그러므로 초임계 상태에서 docosane 의 포화상태는 45 분이면 충분하다는 결론을 얻을 수 있다. Schnitzer 등 [54]은 탄산가스 흡착을 위한 평형시간이 최소 3 시간이라고 언급했고, PET (polyethylene terephthalate)에 염료 (C.I. disperse red 324 and C.I. disperse orange 149)를 함침 하는 실험에서 적어도 8 시간에서 최대 72 시간까지 필요하다고 하였다. 이러한 상반되는 결과는 2 가지 요인에서 나타난 것으로 사료된다. 먼저 PC 의 탄산가스에 대한 팽윤 거동이다. PC 는 무정형 고분자로서 탄산가스에 대한 흡수율이 PET 에 비해 높으므로 함침 평형시간을 단축시킬 수 있었을 것이다. 또 다른 한 가지 이유는 실험에 사용된 고분자의 외관상 특징이다. PET 의 경우 두께가

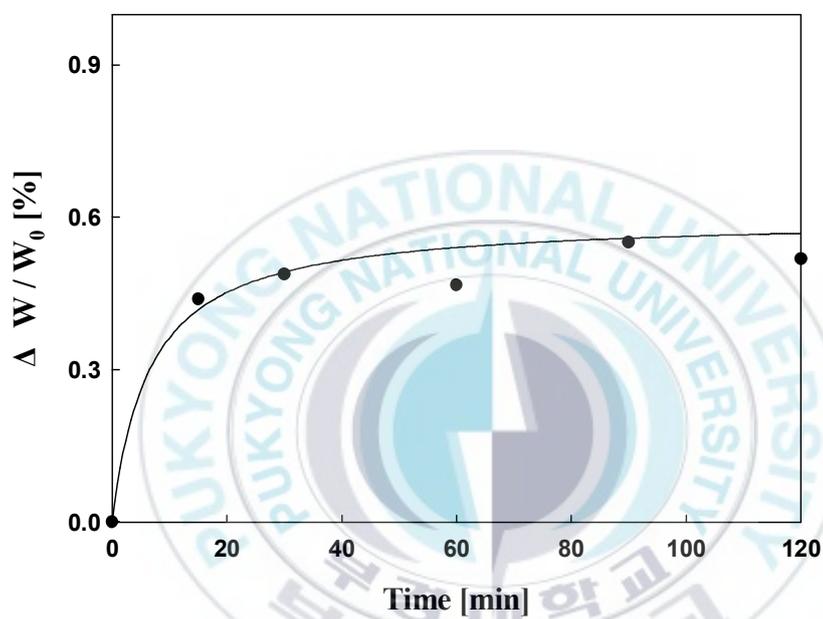


Fig. 8. Effect of impregnation equilibrium time on the docosane at 45°C and 3,000psi.

1.3 mm 의 단섬유였고 결정성이 약 33 % 의 고분자였다. 본 실험에서 사용한 PC 는 무정형으로 두께가 1 mm 였으며, 이러한 고분자의 물리적인 특성차이가 합침 평형을 촉진시킨 것이다.



4.3. 함침 온도에 따른 영향

Fig. 9 은 3,000 psi 에서 45 분간의 docosane 함침량에 대한 함침 온도의 영향을 나타낸다. 초임계 이산화탄소에 대한 docosane 의 용해도는 Fig. 10 에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 낮아진다. 따라서 확산성은 온도에 따라 감소 될 것이며 확산 속도 또한 그러할 것이라 예상된다. 전이압력 영역인 3,000 psi 에서 초임계 이산화탄소에 대한 docosane 의 용해도는 온도가 증가할수록 감소하기 때문에 함침량은 T_g 이하에서 뚜렷하게 감소하는 결과를 보인다. 온도가 증가함에 따라 함침량이 감소되는데 이런 결과는 초임계 이산화탄소의 흡수에 의한 PC 의 팽윤 정도와 docosane 의 용해도의 영향 때문인 것으로 해석되어진다.

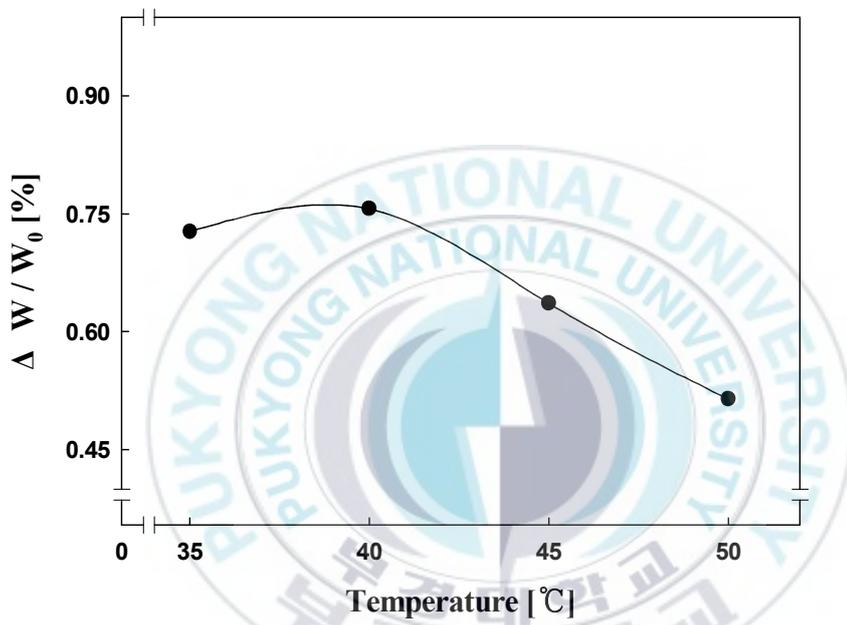


Fig. 9. Effect of temperature of impregnated PC with docosane at 3,000 psi for 45 min.

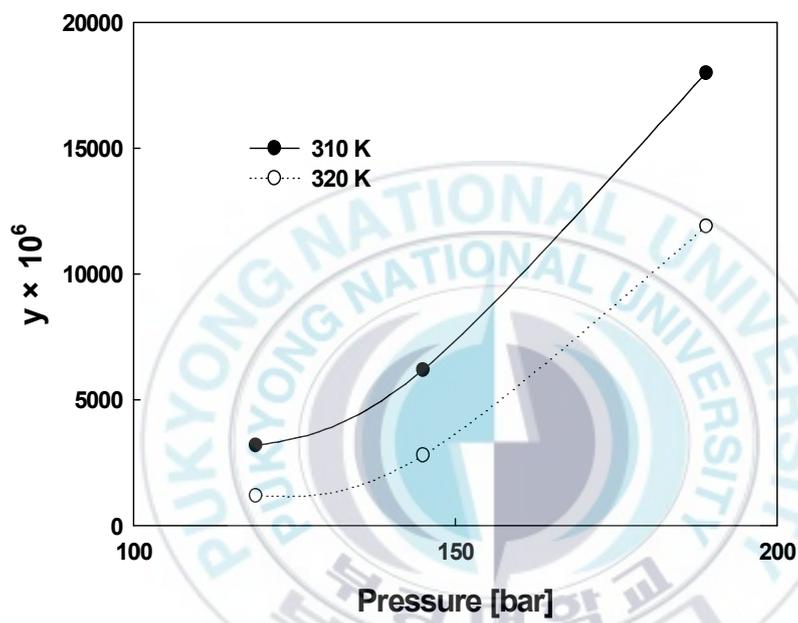


Fig. 10. Solubility of docosane in supercritical CO₂ [55].

4. 4. 함침 압력의 영향

Fig. 11 는 45 °C 에서 45 분 간의 PC 에 docosane 함침량에 대한 압력의 영향을 나타낸다. Fig. 11 에서 압력이 증가함에 따라 함침량 또한 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 압력이 증가하면 docosane 의 용해도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. PC 에 대한 docosane 의 함침비율은 0.5~1.1 wt% 로 압력의 증가에 따라 증가됨을 보였다.



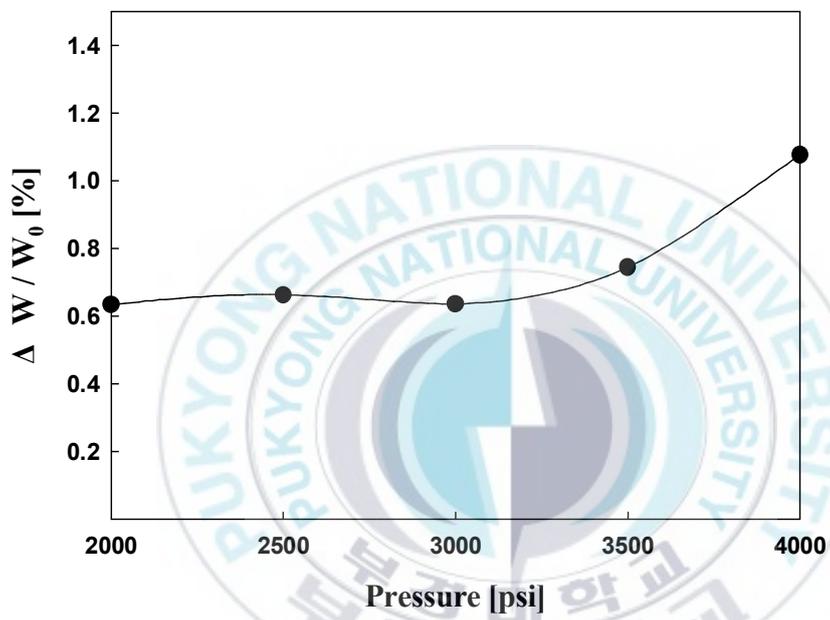


Fig. 11. Effect of pressure of impregnated PC with docosane at 45°C for 45min.

4.5. 열에너지 저장과 방출 능력

열에너지 저장능력은 45 °C, 3,000 psi 에서 45 분 함침한 PC 의 DSC 분석을 통하여 알 수 있다. docosane 으로 함침된 PC 의 열에너지 저장과 방출 능력은 용융-냉각의 10회 반복에 따른 성능을 DSC 분석결과로 Fig. 12 에 나타내었다.

docosane 의 DSC 분석결과 heating flow 단계에서는 peak 는 한번 나타났으나 cooling flow 에서는 두 번의 peak 가 나타남을 확인할 수 있었다. Company [56]는 docosane 은 결정화 과정에서 두 가지 상변화를 겪으며 잠열값은 crystalline II 으로 부터 crystalline I 에서 316.3 K 에서 28.20 kJ/mol 그리고 액체상에서 crystalline I 은 317.3 K에서 48.95 kJ/mol 이라고 보고했다.

docosane 이 함침된 PC 의 용융-냉각의 반복에 따른 성능을 Fig. 13 에서 나타내었다. 함침된 PC 는 docosane 의 녹는점 부근에서 높은 열에너지 저장과 방출 능력이 나타났으며 반복되는 가열과 냉각에 의해서도 성능이 감소하지 않았다. 이 같은 결과로 함침 된 PC 의 열에너지 저장과 방출 능력이 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.

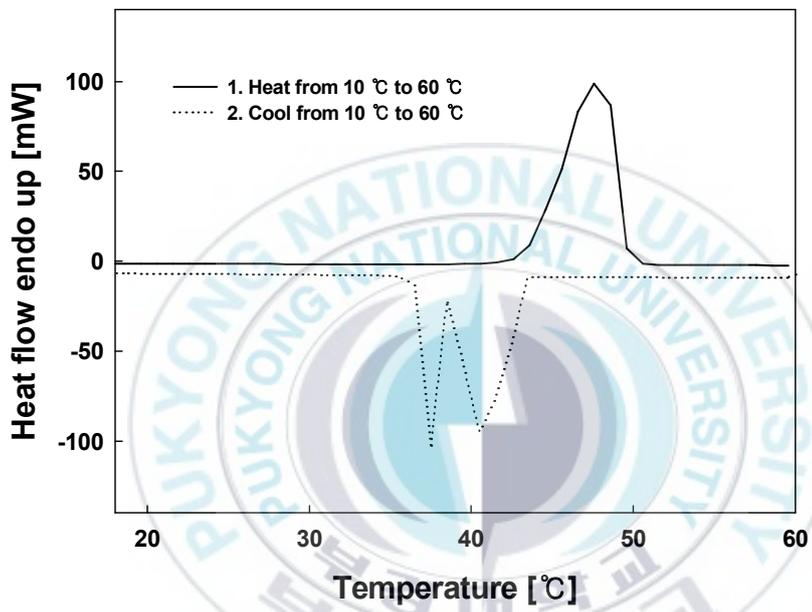


Fig. 12. DSC analysis of docosane.

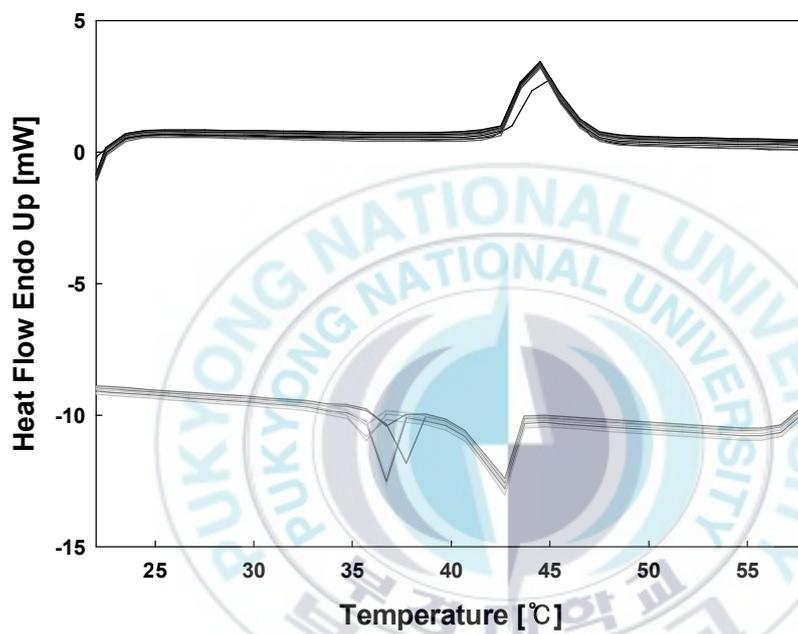
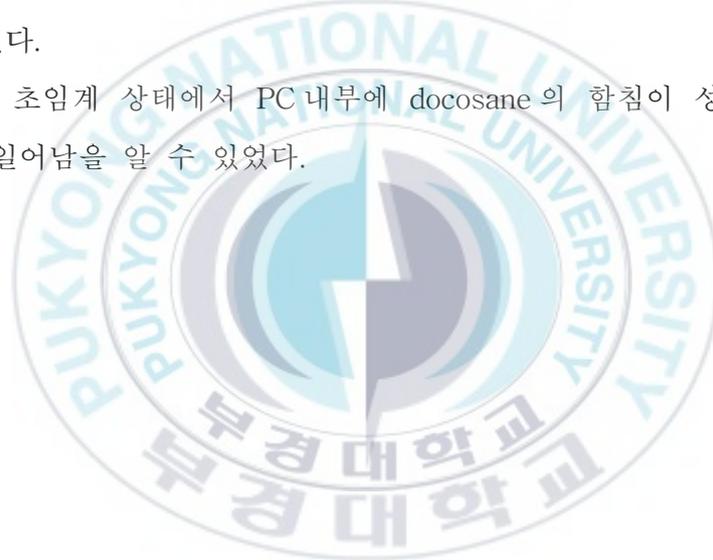
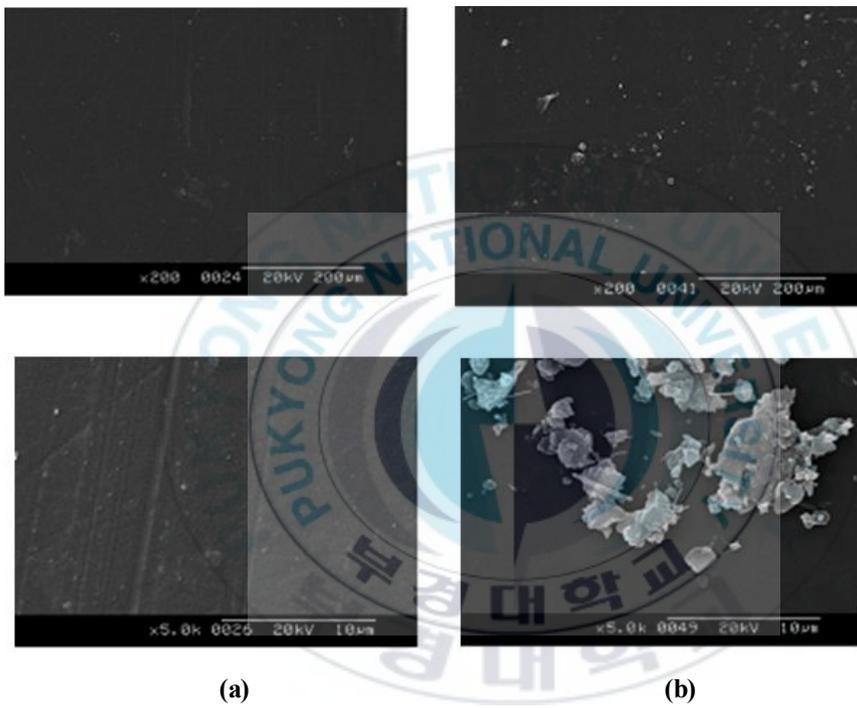


Fig. 13. DSC analysis of impregnated PC with docosane at 45°C and 3,000 psi for 45min.

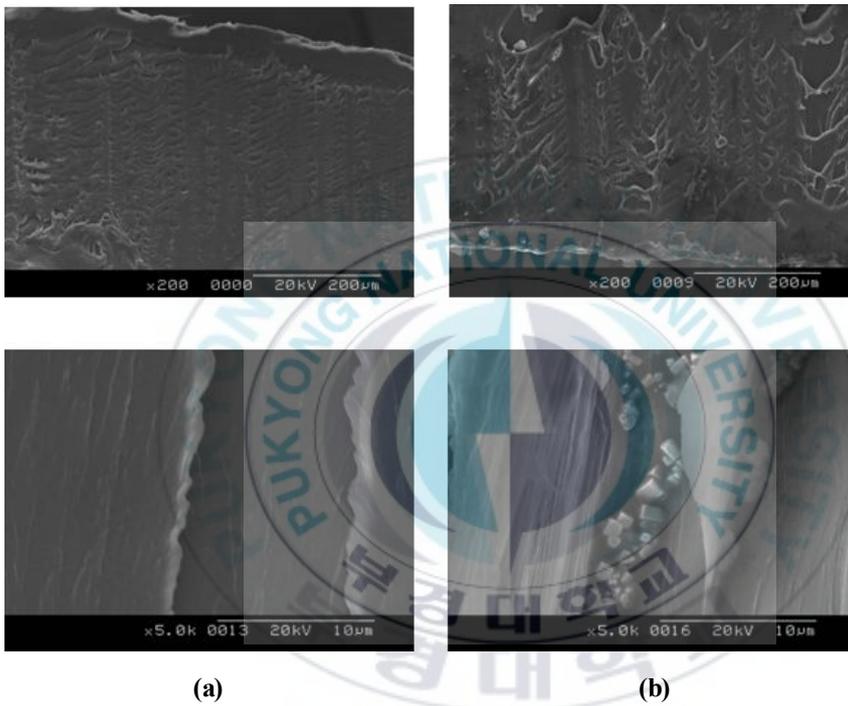
함침 된 PC 의 표면과 단면을 전자현미경 (SEM) 을 통하여 분석하였으며 이는 Fig. 14, Fig. 15 에 각각 나타내었다. 5 분간의 세척을 통하여 표면에 묻은 포화용액을 제거하였으나, 일부 표면에 남아있는 docosane 을 관찰하였다. 표면에 묻어있는 docosane 의 형상은 입자가 응집되어 있으며 함침 된 docosane 의 형상과 차이가 있었다. Fig. 14 에서 함침 된 물질이 3 사정계 결정격자 모양을 지녔으며, 이는 초임계 이산화탄소에 용해된 docosane 이 팽윤된 PC 의 내부로 침투 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

이 결과 초임계 상태에서 PC 내부에 docosane 의 함침이 성공적으로 일어남을 알 수 있었다.





(a) (b)
Fig. 14. SEM photo of impregnated PC surface with docosane at 45°C and 3,000 psi for 45min.
(a) PC (b) impregnated PC



(a) (b)
Fig. 15. SEM photo of impregnated PC cross section with docosane at 45°C and 3,000 psi for 45min.
(a) PC (b) impregnated PC

5. 결론

건축자재로 널리 이용되고 있는 PC에 열에너지 저장 및 방출 기능을 부여하기 위하여 상전이 물질인 docosane 을 PC 내부로 함침 시키는 공정실험을 수행하였으며, 공정 변수에 따라 체계적으로 함침 공정을 설명하였다.

- (1) 결정성 고분자인 PE 의 경우 초임계 이산화탄소에 대한 팽윤이 거의 없었다. 무정형 고분자인 PMMA 의 경우 팽윤의 정도는 크지만 세척과정에서 T_g 이상의 영역을 보유하면서 함침 된 docosane 의 누설되는 양이 많았다. PC 의 경우 팽윤의 정도는 높지 않았지만 탄산가스의 빠른 탈착을 보였고 세척이 용이하였다.
- (2) PC 에 docosane 함침량은 시간에 따라 서서히 증가하였고 포화상태는 함침 후 30~45 분 동안에 도달하였다.
- (3) 전이압력 하에서 온도에 따른 용해도의 영향으로 온도가 증가할수록 docosane 의 함침량이 감소하였고 압력에 따라서는 증가하였다.
- (4) 함침 된 PC 는 docosane 의 녹는점 부근에서 높은 열에너지 저장과 방출 능력이 나타났으며 반복되는 가열과 냉각에 의해서도 성능이 감소하지 않았다.
- (5) PC 의 단면 SEM image 로부터 고분자의 표면뿐만 아니라

고분자의 내부까지 docosane 이 함침 되었음을 확인할 수 있었다.



Reference

- [1] L.F. Cabeza, C. Castellon (2007), Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings, *Energy and Buildings*, **Vol. 39**, pp. 113-119, Elsevier Sequoia S.A.
- [2] A.R. Berens, G.S. Huvard and R.W. Korsmeyer (1986), US Patent 4, 820, 752.
- [3] M. R. De Giorgi, E. Cadoni (2000), Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂, *Dyes and Pigments*, **Vol. 45**, pp. 75-79, Applied Science Publishers.
- [4] B. L. West, S. G. Kazarian (1998), Supercritical fluid dyeing of PMMA films with azo-dyes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **Vol. 69**, pp. 911-919, Wiley.
- [5] S. Sicardi, L. Manna and M. Banchemo (2000), Diffusion of disperse dyes in PET films during impregnation with a supercritical fluid, *J. Supercri. Fluids*, **Vol. 17**, pp.187-194, PRA Press.
- [6] O. Muth (2000), Polymer modification by supercritical impregnation, *J. Supercri. Fluids*, **Vol. 17**, pp. 65-72, PRA Press.
- [7] T. Clifford (1999), Fundamentals of supercritical fluids, *Oxford University Press*, Oxford.

- [8] F.V. Bright (1992), *Supercritical Fluid Technology*, American Chemical Society, Washington.
- [9] M.A. McHugh and V.J. Krukonis (1994), *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann.
- [10] Sim jae jin (1990), Thermodynamic and phase equilibria of polymer solute supercritical fluid systems by supercritical fluid chromatography; Ph.D. Thesis, The university of texas austin.
- [11] M. Perrut (2003), Supercritical fluids applications in the pharmaceutical industry, *S.T.P. Pharm. Sci.*, Vol. 13, pp. 83-91, Editions de santé.
- [12] K. Ferdous (2006), Modification of morphology of polycarbonate thermoplastic elastomer blends by supercritical CO₂, *European Polymer Journal*, pp. 2899-2904, Pergamon Press.
- [13] W. Hamley (2004), *Introduction to blocks copolymers*, Leeds, Wiley.
- [14] M.J. Folkes (1986), Processing structure and properties of block copolymers, *Polymer*, Vol. 27, pp.1307, Butterworth Scientific Ltd.
- [15] L. A. Utracki (1998), *Polymer blends' technology for*

- plastics recycling, *Frontiers in the science and technology of polymer recycling*, pp.123-152, Kluwer Academic.
- [16] T. Ekinaka, Y. Imanaka and T. Kajiwara (2004), *Japanese Patent*, JP 2004035608; 2004.
- [17] Y. Qi, N.X. Hu, H.B. Goodbrand and P.F. Smith (2005), US Patent, 6,844,416B2; 2005.
- [18] P.M. Borsenberger (1998), Organic photoreceptors for xerography, *Optical engineering*, Vol. 59, pp.141, Marcel Dekker.
- [19] Y.T. Shieh, J.H. Su (1996), Conductivities of polysilanes, *J. Appl Polym Sci*, Vol. 62, pp.1723-1728, Wiley.
- [20] Y.T. Shieh, S.P. Sawan (1996), Cross-linking of hydropolysilanes for use as silicon carbide precursors, *European Polymer Journal*, Vol. 32, pp.625-630, Pergamon Press.
- [21] K. Mizoguchi, T. Hirose and Y. Naito (1987), CO₂-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, Vol. 28, pp.1298-1302, Butterworth Scientific Ltd.
- [22] O. Muth, T. Hirth, H. Vogel (2000), Polymer modification by supercritical impregnation, *J. Supercr. Fluids*, Vol.

- 17, pp. 66–72, PRA Press.
- [23] V.S. RamachandraRao, R.R. Gupta (2001), Enhancement of diblock copolymer ordering kinetics by supercritical carbon dioxide annealing, *Macromolecules*, **Vol. 34**, pp. 7923–7925, American Chemical Society.
- [24] Y.T. Shieh, K.H. Liu (2004), Effect of supercritical CO₂ on morphology of compatible crystalline/amorphous PEO/PMMA blends, *J. Supercri. Fluids*, **Vol. 28**, pp. 101–112, PRA Press.
- [25] Y.T. Shieh, Y.G. Lin and H.L. Chen (2002), Effect of supercritical CO₂ on phase structure of PEO/PVAc blends evaluated from SAXS absolute intensity measurement, *Polymer*, **Vol. 43**, pp. 3691–3698, Butterworth Scientific Ltd.
- [26] K.J. Thurecht, D.J. T. Hill, C.M.L. Preston (2004), Determination of domain sizes in blends of poly(ethylene) and poly(styrene) formed in the presence of supercritical carbon dioxide, *Macromolecules*, **Vol. 39**, pp. 6019–6026, American Chemical Society.
- [27] D. Li, B. Han (2000), Phase behavior of supercritical CO₂ /styrene/poly(vinyl chloride) system and synthesis of polystyrene/poly(vinyl chloride) composites, *Macromole*

- cules*, **Vol. 33**, pp. 4555–4560, American Chemical Society.
- [28] S.M. Gross, G.W. Roberts and D.J. Kiserow (2000), Crystallization and solid-state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical CO₂, *Macromolecules*, **Vol. 33**, pp. 40–45, American Chemical Society.
- [29] S.M. Gross, R.D. Givens and M. Jikei (1998), Synthesis and swelling of poly(bisphenol A carbonate) using supercritical CO₂, *Macromolecules*, **Vol. 31**, pp. 9090–9092, American Chemical Society.
- [30] S.L. Shenoy, I. Kaya, C. Erkey and R.A. Weiss (2001), Synthesis of conductive elastomeric foams by an in situ polymerization of pyrrole using supercritical carbon dioxide and ethanol cosolvents, *Synth. Met.*, **Vol. 123**, pp. 509–514, Elsevier Sequoia S.A.
- [31] M. Tang, T.Y. Wen (2003), Synthesis of electrically conductive polypyrrole-polystyrene composites using supercritical carbon dioxide-I. Effects of the blending conditions, *J. Eur. Polym.*, **Vol. 39**, pp. 143 - 149, Pergamon Press.
- [32] M. Tang, T.Y. Wen and T.B. Du (2003), Synthesis of

electrically conductive polypyrrole-polystyrene composites using supercritical carbon dioxide-II. Effects of the doping conditions, *J. Eur. Polym*, **Vol. 39**, pp.151-156, Pergamon Press.

- [33] A.R. Berens, G.S. Huvard, R.W. Kormeyer and F.W. Kunig (1992), Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives into polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* **Vol. 46**, pp.231, Elsevier Scientific Pub. Co.
- [34] A. Bos, I.G.M. Punt, M. Wessling and H. Strathmann (1999), CO₂ induced plasticization phenomena in glassy polymers, *J. Membr. Sci.* **Vol. 155**, pp.67-78, Elsevier Scientific Pub. Co.
- [35] D. Li, B. Han (2000), Impregnation of polyethylene (PE) with styrene using supercritical CO₂ as the swelling agent and preparation of PE/polystyrene composites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **Vol. 39**, pp.4506-4509, American Chemical Society.
- [36] O. Muth, T. Hirth (1999), Polymer modification by supercritical impregnation, *High pressure chemical engineering*, pp.39-42, Forschungszentrum Karlsruhe.
- [37] Y. Zhang, K.K. Gangwani and R.M. Lemert (1997), Sorption and swelling of copolymers in the presence of

- supercritical fluid carbon dioxide, *J. Supercri. Fluids*, **Vol. 11**, pp.115-134, PRA Press.
- [38] J.H. Aubert (1998), Solubility of carbon dioxide in polymers by the quartz crystal microbalance technique, *J. Supercri. Fluids*, **Vol. 11**, pp.163-172, PRA Press.
- [39] Y. Sato, K. Fujiwara (1996), Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure, *Fluid Phase Equilib.*, **Vol. 125**, pp.129-138, Elsevier Scientific Pub. Co.
- [40] Y. Sato, K. Fujiwara (1999), Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures, *Fluid Phase Equilib.*, **Vol. 162**, pp 261-276, Elsevier Scientific Pub. Co.
- [41] Y. Sato, T. Takikawa (2001), Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene, *J. Supercri. Fluids*, **Vol. 19**, pp.187-198, PRA Press.
- [42] J. von Schnitzler, R. Eggers (1999), Mass transfer in polymers in a supercritical CO₂-atmosphere, *J. Supercri. Fluids*, **Vol. 16**, pp. 81-92, PRA Press.
- [43] M. Tang (2004), Sorption and diffusion of supercritical

- carbon dioxide in polycarbonate, *J. Supercrit. Fluids*, **Vol. 28**, pp 207–218, PRA Press.
- [44] S.M. Hasnain (1998), Review on sustainable thermal energy storage technologies, Part I: heat storage materials and techniques, *Energy Convers Mgmt*, **Vol. 39**, pp. 1127–1138, Pergamon.
- [45] D.R. Biswas (1977), Thermal energy storage using sodium sulfate decahydrate and water, *Solar Energy*, **Vol. 19**, pp. 99–100, Elsevier Scientific Pub. Co.
- [46] M. Telkes (1952), Nucleation of super saturated inorganic salt solution, *Indust Eng Chem*, **Vol. 44**, pp. 1308, Elsevier Scientific Pub. Co.
- [47] D. Feldman, M.M. Shapiro (1989), Fatty acids and their mixtures as phase-change materials for thermal energy storage, *Solar energy mater*, **Vol. 18**, pp. 201–216, North-Holland Pub. Co.
- [48] A. Muller (1928), A further X-ray investigation of long chain compounds (n-Hydrocarbon), *Proc. R. Soc. London*, **Vol. 120**, pp. 437–459, The Society.
- [49] A. Muller (1932), An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points, *Proc. R. Soc. London*, **Vol. 138**, pp. 514–530, The Society.

- [50] R.J.L. Andon, J.F. Martin (1976), Thermodynamic properties of hexacosane, *J. Chem. Thermodyn.*, **Vol. 8**, pp. 1159–1166, Elsevier Scientific Pub. Co.
- [51] W.J. Yoon, Y.S. Kim, K.Y. Choi (2004), Recent Advances in Polymer Reaction Engineering: Modeling and Control of Polymer Properties (Review), *Korean Chem. Eng. Res.*, **Vol. 21**, pp. 147–167, The Korean Institute of Chemical Engineers.
- [52] M.N.A. Hawlader, M.S. Uddin and M.M. Khin (2003), Microencapsulated PCM thermal-energy storage system, *Applied Energy*, **Vol. 74**, pp. 195–202, Applied Science Publishers.
- [53] S. Uzer, U. Akman and Ö. Hortaçsu (2006), Polymer swelling and impregnation using supercritical CO₂ : A model-component study towards producing controlled-release drugs, *J. Supercri. Fluids*, **Vol. 38**, pp. 119–128, PRA Press.
- [54] J. von Schnitzler, R. Eggers (1999), Mass transfer in polymers in a supercritical CO₂-atmosphere, *J. Supercri Fluids*, **Vol. 16**, pp. 81–92, PRA Press.
- [55] W.J. Schmitt, R.C. Reid (1988), *Chem. Eng. Comm.*, **Vol. 64**, pp. 155–176.

- [56] J.C. Company (1973), Mesure et interpretation des equilibres de cristallisation de solutions de paraffines lourdes et d'hydrocarbures aromatiques, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 28, pp. 318, Pergamon Press.



감사의 글

대학원 진학을 허락해 주시고 믿어주신 주창식 교수님께 깊은 감사를 드리며, 마무리를 잘할 수 있도록 지도해 주신 천재기 교수님과 이석희 교수님께도 진심으로 감사드립니다. 그리고 3학년 실험조교를 맡을 수 있도록 도와주신 홍성수 교수님께도 감사드립니다. 실험실 생활이 처음이었던 저에게 편안하게 생활 할 수 있도록 배려해 준 작년 방장 태원선배와 교수님을 대신하여 많은 가르침을 준 정택선배, 버릇없이 굴어도 동생처럼 따뜻하게 대해주고 아껴준 석호선배, 영어공부할 수 있도록 도와주는 재준선배, 웃음을 잃지 않게 격려해 주는 곱선배, 포동이 준혁선배, 그리고 내가 제일 아끼는 동생들 선영이랑 수아랑 그리고 엽혹진을 사랑했었던 정임이, 만화사랑 승희, 막내 아닌 막내 노릇하는 성우, 2학기 조교 같이 한 단짝 조교 원영이, 모두에게 고맙고 감사합니다. 여러분이 있어서 2년간 너무 행복했습니다. 그리고 떨어져 있지만 항상 격려해 주시는 부모님과 언니, 친구들 고맙습니다. 나의 가장 큰 버팀목이 되어준 황가에게 항상 미안하고 고맙다는 말 전하고 싶습니다.

잘 할 수 있었던 많은 일이 후회로 남지만 이것을 발판으로 삼아 다음에 몸담을 곳에서는 못한 것에 대한 미련을 버리고 최선을 다해서 해내겠습니다. 행복한 2008년 되길 바라며 이 글을 마칩니다.

2007년 12월

김민희 올림