

폴리에틸렌글리콜 열저장재의 물리화학적 특성 연구

한성옥, 김홍수, 김시경, 유윤종, 안영수, 박주석, 한문희
한국에너지기술연구소

Characteristics of PEG as a Thermal Energy Storage Material

Han Seong Ok, Kim Hong Soo, Kim Si Kyoung, Yoo Yoon Jong,
Ahn Young Soo, Park Joo Seok, Han Moon Hee

Korea Institute of Energy Research

I. 서론

에너지의 대부분을 주로 수입에 의존하고 있는 우리로서는 에너지의 효율적인 이용이 매우 필요하다고 할 수 있다. 따라서 각종 열에너지 사용기기의 효율을 높이거나 고성능 제어장치를 개발하는 등의 간접적인 방법, 태양열, 풍력, 지열 등과 같은 자연에너지를 이용하는 방법, 산업공정에서 다량으로 배출되고 있는 여러 가지 폐열이나 값싼 심야전력등을 이용하는 방법등 에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 방법을 적극적으로 개발하여 에너지 절약에 도모하는 것이 필요하다.

태양열, 산업폐열 그리고 값싼 심야전력을 이용하여 열에너지를 저장하였다가 필요한 시간대와 장소에 이용하는 열저장기술은 에너지를 효율적으로 이용할 수 있는 에너지 절약기술이며, 또한 열에너지를 얻기 위하여 석유, 석탄등과 같은 화석연료를 연소시 발생하는 이산화탄소등의 환경오염물질을 상대적으로 줄일 수 있다는 점에서 환경보호기술이라고도 할 수 있다.

본 연구에서는 태양열이나 심야전력등을 이용하여 에너지를 효과적으로 활용하고 에너지절약을 도모하기 위하여 현재 연구개발되고 있는 폴리에틸렌글리콜 열저장재의 물리화학적 특성을 살펴보았다.

II. 이론

열저장재를 사용하여 열에너지를 저장하는 방법은 열저장재의 온도변화에 따

큰 열용량을 이용하는 현열저장과 상변화시의 잠열을 이용하는 잠열저장으로 나눌 수 있다. 잠열을 이용하는 열저장기술은 물질의 상변화에 수반되는 용해열 또는 결정전이열등을 이용하는 것으로 현열을 이용한 열저장기술에 비하여 에너지 저장밀도가 높고 일정한 온도에서 열을 저장할 수 있다는 점에서 큰 장점을 가지고 있다.¹

폴리에틸렌글리콜은 높은 용융열을 가지며 분자량의 크기에 따라 서로 다른 녹는점을 가지는 고분자물질로서 평균분자량이 300인 경우는 융점이 -10°C 이나 평균분자량이 10,000이 되면 60°C 정도로 변하게 되므로 적당한 분자량을 가진 폴리에틸렌글리콜을 선택하면 원하는 온도영역의 잠열저장재를 개발할 수 있다는 점에서 오래전부터 열저장재로 추천되어 왔다.² 또한 폴리에틸렌글리콜은 쉽게 구할 수 있는 유기고분자(organic polymer)로 음이온중합반응에 의해 분자량의 조절이 용이하므로 분자량에 따라 적절히 응용하면 -10°C 에서 70°C 까지 태양열을 이용한 주택의 냉·난방 등 여러 분야에 고루 응용될 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.²⁻³

폴리에틸렌글리콜을 열저장재로 개발하려고 할 때 가장 문제가 되는 것은 폴리에틸렌글리콜 고분자사슬이 끊어져서 분자량이 작은 새로운 물질이 생성되는 일종의 고분자퇴화(polymer degradation)현상이다.⁴⁻⁵ 고분자퇴화현상에 의해 만들어진 새로운 생성물은 분자량이 작고 녹는점 및 용융열이 낮으므로 더이상 열저장재로 사용할 수 없게 된다. 따라서 온도 혹은 열저장재를 담을 용기 등 주위 환경에 의하여 폴리에틸렌글리콜의 퇴화반응이 어떻게 진행되는가 하는 점과 퇴화반응이 일어나지 않도록 폴리에틸렌글리콜을 안정화시킬 수 있는 방법에 관한 연구는 폴리에틸렌글리콜을 효과적인 열저장재로 개발하기 위하여 중요하다고 할 수 있다.

폴리에틸렌글리콜 열저장재의 경우 폴리에틸렌글리콜이 고분자재료이므로 열전도도가 무기수화염에 비하여 낮고 무기수화염에서 문제가 되는 과냉 및 상분리현상이 없으므로 열저장재 용기로서 고분자 소재나 미세캡슐화 보다는 금속용기를 사용할 가능성이 높다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 열저장재로서의 성능과 안정성이 확인된 폴리에틸렌글리콜 열저장재의 실용화를 위한 기초연구로서 금속용기 내에서의 폴리에틸렌글리콜의 퇴화반응 여부를 조사하였다.

III. 실험

열저장재로서의 성능과 안정성이 확인된 용점이 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$, 열용량이 $40\sim 50$ cal/g인 폴리에틸렌글리콜(분자량 4000, 6000)을 스테인레스로 제작한 용기에 각

각 넣고 뚜껑을 한 후에 80°C로 유지된 건조기내에서 내구성 실험을 행하였다. 내구성 실험을 행한 폴리에틸렌글리콜의 용점과 열량 및 분자량 분포도를 측정하고 결정성을 분석하여 퇴화여부 및 금속용기 내에서의 폴리에틸렌글리콜 안정성을 조사하였다

폴리에틸렌글리콜을 열저장재로 개발할 때 고려되는 가장 중요한 물성은 폴리에틸렌글리콜의 상(phase)이 액체 ⇌ 고체로 변화할 때의 온도와 이때 필요한 열량이다. 폴리에틸렌글리콜의 용점과 열량은 DSC (Differential Scanning Calorimeter, Perkin-Elmer DSC-4, U.S.A.)를 사용하여 질소분위기에서 약 10 mg의 시료를 scan rate 10°C/min으로 측정하였다. 기준물질로는 고순도 Indium($T_m=156^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=6.80$ cal/g)을 사용하였다. 폴리에틸렌글리콜의 결정화도 특성은 X-ray 회절분석기(Rigaku Co., RTP-3000, Japan)를 사용하여 측정하였다. X-ray 분석 조건은 Cu K α 선을 이용하여 $2\theta=5\sim 45^\circ$ 구간에서 측정하였다. 분자량 분포도는 GPC(gel permeation chromatography: waters R401 ALC/GPC)를 이용하여 상온에서 측정하였으며 THF를 운반용매(carrier solvent)로 하였다. Waters사의 ultra styragel이 충전된 linear column (pore size: 10^4 , 10^3 , 500 Å)을 사용하였으며 분자량은 폴리스티렌(poly-styrene) 표준용액을 이용하여 계산하였다.

IV. 결론

[그림 1]에는 금속용기 내에 담아 밀봉한 후 80°C에서 1000시간 유지시킨 폴리에틸렌글리콜의 시간에 따른 용점 및 열량 변화를 공기중에서 퇴화반응이 일어난 폴리에틸렌글리콜과 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 폴리에틸렌글리콜의 용점과 열량은 1000 시간이 지난 후에도 전혀 변화를 보이지 않고 처음 값을 그대로 유지하고 있다. 이는 진공중에서 1000시간 유지한 폴리에틸렌글리콜 시료와 동일한 결과를 보인 것으로 용기내에 공기가 계속적으로 공급되지 않으면 금속용기 내에서도 폴리에틸렌글리콜의 퇴화반응이 진행되지 않음을 알 수 있다.

[그림 2]에는 X-ray 회절분석기로 측정한 금속용기 내에서 내구성실험이 진행된 폴리에틸렌글리콜의 결정성을 폴리에틸렌글리콜 원시료, 진공 및 공기 중에서 퇴화반응을 진행시킨 폴리에틸렌글리콜의 결정성과 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 공기 중에서 퇴화반응이 진행된 폴리에틸렌글리콜의 결정성은 거의 완전히 없어진 반면에 다른 조건의 모든 시료에서 폴리에틸렌글리콜의 결정성을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다.

<표 1>에는 금속용기 내에서 열퇴화시킨 폴리에틸렌글리콜의 GPC 측정으로부터 산출한 중량평균 분자량(Mw) 및 polydispersity (Mw/Mn) 측정결과를 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 분자량의 변화가 4000인 경우는 원시료와 비교시 중량평균 분자량과 polydispersity (Mw/Mn) 변화가 거의 없으나 분자량이 6000인 경우는 중량평균 분자량과 polydispersity(Mw/Mn)에서 모두 10% 정도의 감소와 증가를 나타내었다. 이는 분자량이 큰 경우가 주위 환경에 의한 퇴화반응에 보다 민감함을 나타내는 것으로 금속용기 내에 있던 산소와의 반응에 의해 분자량이 6000인 폴리에틸렌글리콜 사슬절단 반응이 진행된 것으로 생각할 수 있다.

그러나 금속용기 내에 넣어 80℃에서 1000시간을 유지시킨 분자량이 6000인 폴리에틸렌글리콜의 용점과 열량을 측정한 결과 전혀 감소현상을 보이지 않았다. 이는 분자량이 6000인 폴리에틸렌글리콜에서 사슬절단반응에 의하여 새롭게 만들어진 폴리에틸렌글리콜은 주로 분자량이 4000~6000 사이의 것으로 해석할 수 있다.

<표 1> 폴리에틸렌글리콜 열퇴화반응 전후의 분자량 분포도

조건	분자량	Mw	polydispersity
원시료	4000	4696	1.07
	6000	6961	1.07
금속용기 내	4000	4858	1.07
	6000	6460	1.19

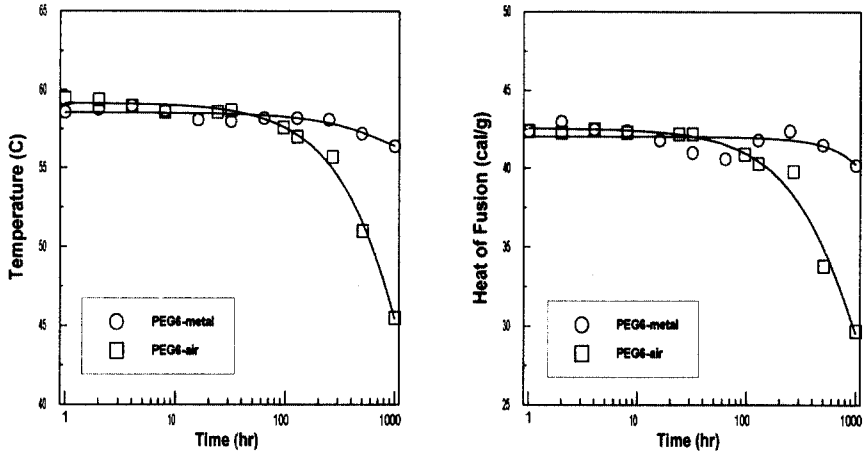
금속용기내에서 내구성실험을 행한 폴리에틸렌글리콜의 FT-IR스펙트럼에서는 퇴화반응이 진행된 폴리에틸렌글리콜의 경우에서 나타나는 분자량이 작은 생성물의 말단기 -OH기에 의한 $3100\sim 3600\text{cm}^{-1}$ band나 산소가 결합된 열퇴화반응 결과 만들어진 카르보닐기에 의한 새로운 band인 $1710\sim 1750\text{cm}^{-1}$ 영역의 bands가 전혀 나타나지 않았다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는 폴리에틸렌글리콜의 분자량에 관계없이 폴리에틸렌글리콜의 기본구조인 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 methylene(CH_2)기에 해당하는 큰 peak가 3.5 ppm(chemical shift: δ)에, 말단기의 -OH기에 해당하는 약간 넓은 singlet peak가 2.8ppm, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 에 해당하는 peak가 3.7 ppm, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 에 해당하는 peak가 3.3ppm부근에서 나타났다. 반면 열산화 퇴화반응물(aldehydes, esters, ethers, acids등)의 존재를 나타내는

8.0~8.1ppm과 3.8~4.1ppm에서는 전혀 새로운 peak들이 나타나지 않았다. ^{13}C -NMR 스펙트럼 분석 결과 폴리에틸렌글리콜 기본구조인 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 methylene(CH_2)기에 해당하는 큰 peak가 70ppm에서, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ peak는 61ppm, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ peak는 72ppm에서 나타났으며 열퇴화산화물의 존재를 나타내는 160ppm~170ppm과 60~80 ppm에서는 peak들은 나타나지 않았다.⁶ FT-IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR 스펙트럼 분석 결과로부터 금속용기내에서 내구성 실험을 행한 폴리에틸렌글리콜의 경우에는 전혀 퇴화반응이 일어나지 않은 것으로 결론지을 수 있다.

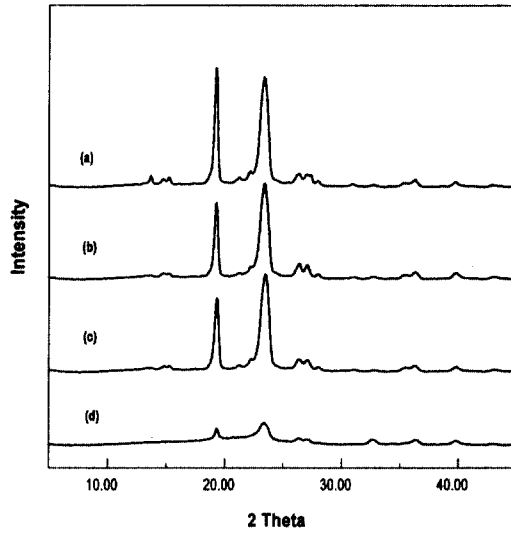
따라서 폴리에틸렌글리콜 열저장재를 금속용기내에 넣어 밀봉한 후 열저장시스템에 응용할 경우 열퇴화 반응 없이 안정하게 열저장재로 사용할 수 있음을 알 수 있다. 이때 산화방지제를 첨가하여 안정성을 더욱 부여할 수 있으며 저렴한 가격인 공업용 폴리에틸렌글리콜을 이용하면 원하는 용도에 알맞는 경제적인 열저장재를 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

V. 참고문헌

1. Lane, G. A. (1986). Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Vol. II. Technology. CRC Press.
2. S. O. Han, C. Kim and D. Kwon (1995). Polymer Degradation and Stability, 47, 203-208.
3. S. O. Han, C. Kim and D. Kwon (1997). Polymer, 38, 2, 317-323.
4. Bailey, F. E., and Koleske, J. V. (1976). Polyethylene oxide, Academic Press, Inc., London.
5. Grassie, N., and G. Scott, (1985). Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press.
6. Silverstein, R. M., G. C. Bassler, and T. C. Morrill (1981). Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed., John Wiley & Sons.



[그림 1] 폴리에틸렌글리콜(분자량 6000)의 용점과 열량변화



[그림 2] 폴리에틸렌글리콜(분자량 4000) 열퇴화 전후의 XRD 변화
(a) 원시료 (b) 진공 중 (c) 금속용기 내 (d) 공기 중