

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0139641

(43) 공개일자 2022년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/18 (2006.01) *C09K 5/02* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/18 (2013.01)*C09K 5/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0045857

(22) 출원일자 2021년04월08일

심사청구일자 2021년04월08일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

배재영대구광역시 수성구 달구벌대로 2435 두산위브더제
니스**문한준**부산광역시 북구 모분제로 62, 502호 (구포동, 신
생빌라)**장수관**대구광역시 북구 팔달로37길 94-33, 3층 (노원동
2가)

(74) 대리인

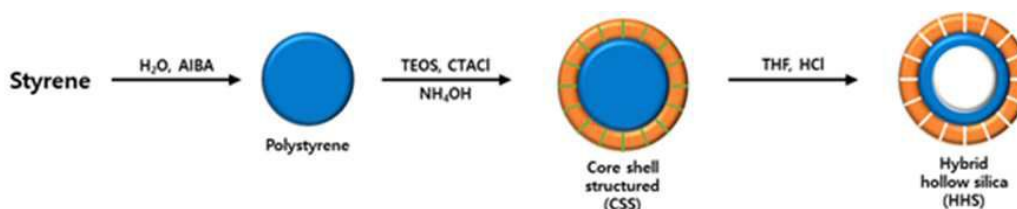
김일환

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 열교환 성능을 갖는 중공 형태의 PCM 제조방법

(57) 요약

본 발명은, (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계; (b) 증류수와 에탄올의 혼합 용액에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 첨가하고, 이어 소정의 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTACl) 및 실리카 전구체 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 염기성 물질을 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척단계를 거치고 소정 시간과 소정 온도에서 건조하여 코어-셸 구조의 중공형 실리카를 합성하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 합성된 중공형 실리카를 THF에 투입하고 산 조건의 유기용매를 첨가하여 소정 시간 환류 후 세척과 건조하여 하이브리드 중공형 실리카를 합성하는 단계를 포함하는 중공형태의 PCM 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C01P 2004/34 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711124836
과제번호	2020-DG-RD-0017-01
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	(재단)연구개발특구진흥재단
연구사업명	대구연구특구 연구성과 사업화
연구과제명	열교환 성능을 가지는 코어-셸 나노구조를 활용한 친환경 복합 방수시트 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)우림테크
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계;
- (b) 증류수와 에탄올의 혼합 용액에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 첨가하고, 이어 소정의 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTACl) 및 실리카 전구체 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 염기성 물질을 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척단계를 거치고 소정 시간과 소정 온도에서 건조하여 코어-셸 구조의 중공형 실리카를 합성하는 단계; 및
- (c) 상기 (b) 단계에서 합성된 중공형 실리카를 THF에 투입하고 산 조건의 유기용매를 첨가하여 소정 시간 환류 후 세척과 건조하여 하이브리드 중공형 실리카를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 2

- (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계;
- (b) 증류수와 에탄올의 혼합 용액에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 첨가하고, 이어 소정의 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTACl) 및 실리카 전구체 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 염기성 물질을 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척단계를 거치고 소정 시간과 소정 온도에서 건조하여 코어-셸 구조의 중공형 실리카를 합성하는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 합성된 중공형 실리카를 THF에 투입하고 산 조건의 유기용매를 첨가하여 소정 시간 환류 후 세척과 건조하여 하이브리드 중공형 실리카를 합성하는 단계; 및
- (d) 상기 (c) 단계의 하이브리드 중공형 실리카(HSS) 합성과정을 반복하는 횟수에 따라 중공의 크기를 조절하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (a)단계에서,

상기 증류수 500~1000 ml에 상기 스타이렌 1 ~ 20ml와 열개시제 AIBA를 첨가하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 AIBA는 상기 스타이렌의 몰 비율에 맞춰 첨가되며,

상기 몰 비율은, 스타이렌 : AIBA = 1: 0.1 ~ 0.3 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 스타이렌과 AIBA를 첨가한 후에 90~100℃에서 건조하고 15시간에서 24시간까지 반응시켜 코어물질인 폴리스타이렌을 합성하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (a) 단계에서,

상기 스타이렌에 포함된 억제제를 제거하기 위하여 강염기인 2M 농도의 NaOH 용액을 상기 스타이렌과 부피비 1:1로 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

상기 증류수와 에탄올의 혼합 용액은 상기 증류수와 에탄올을 5:3의 부피비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 상기 CTACI과 TEOS 용액은 부피비 1:1로 첨가하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 CTACA과 TEOS 용액은 상기 혼합용액 대비 부피비로 5~10% 범위에서 첨가하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

상기 염기성 물질은 암모니아수, 수산화나트륨, 수산화칼륨 중의 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 암모니아수를 첨가하여 pH를 8~ 9로 설정하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (b) 단계에서, 상기 건조 과정은 감압여과장치로 필터 및 세척한 후 80℃에서 24시간 동안 건조하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 산조건으로 HCl을 첨가하여 pH를 2~ 3의 범위로 설정하는 것을 특징으로 하는 중공형태의 PCM 제조방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (c) 단계에서

70℃에서 18시간 동안 환류시킨 후 감압여과기를 사용하여 세척과 건조를 진행하는 것을 특징으로 하는 중공형

태의 PCM 제조방법.

청구항 15

제2항에 있어서,

상기 (d) 단계에서,

상기 하이브리드 중공형 실리카 합성과정을 반복하는 횟수는,

최소범위는 코어 물질을 일부 제거하여 중공을 형성하여 구형을 유지하는 범위이고,

최대범위는 상기 코어물질이 완전히 사라진 코어-셸 구조 형태를 형성할 때까지의 범위로 설정하는 것을 특징으로 중공형태의 PCM 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 PCM(Phase Change Material) 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열가소성수지인 폴리스타이렌을 이용한 코어-셸 구조를 가지는 중공형 실리카로 형성하고 소재의 중공은 산조건의 유기용매를 이용하여 코어 물질을 추출할 수 있는 열교환 성능을 갖는 중공 형태의 PCM 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] PCM(Phase Change Material, 상변환소재)는 상전이 온도 이상의 환경에서 주변의 열을 흡수하며 녹고, 상전이 온도 이하의 환경에서 열을 주변으로 방출하며 결정화하는 열에너지 저장물질을 말한다.

[0003] 현재 건물 옥상에는 우레탄 소재의 방수막이 일반적으로 사용되고 있으나, 우레탄 방수는 여름철이나 자외선 노출이 심한 날의 경우 열에너지가 건물에 누적되고 누적된 열이 시트 하도의 기공에 전도되어 기공이 부풀어 팽창하는 현상에 의해 상도로 전이되면서 방수층에서 부풀림과 갈라짐 현상이 발생한다.

[0004] 이러한 현상들로 인해 옥상 방수시공의 재시공 횟수가 증가하고 이에 따라 경제적 손실이 발생되면서, 열을 차단하는 기능의 필요성이 증가하고 있다.

[0005] 따라서, 방수층에서 지속적으로 발생하는 열화현상을 해결하고자 자외선 차단 방법을 대신하여 도장표면이 각종 오염에 대해 영향이 없는 PCM 소재를 방수시트에 도입할 필요가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제10-2007-0014252호(2007년 02월01일 공개)

(특허문헌 0002) 한국특허공개 제10-2010-0010350호(2010년 02월01일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 바와 같은 요구를 반영한 것으로, 열가소성수지인 폴리스타이렌을 이용한 코어-셸 구조를 활용하여 열교환 성능을 갖는 중공형 실리카 형태로 합성한 PCM 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 이를 위해, 본 발명의 일실시예에 따른 중공형태의 PCM 제조방법은, (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계; (b) 증류수와 에탄올의 혼합 용액에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 첨가하고, 이어 소정의 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTACl) 및 실리카 전구체 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 염기성 물질을 첨가

하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척단계를 거치고 소정 시간과 소정 온도에서 건조하여 코어-셸 구조의 중공형 실리카를 합성하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 합성된 중공형 실리카를 THF에 투입하고 산 조건의 유기용매를 첨가하여 소정 시간 환류 후 세척과 건조하여 하이브리드 중공형 실리카를 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0009] 본 발명의 다른 실시예에 따른 중공형태의 PCM 제조방법은, (a) 증류수에 전구체인 스타이렌과 열 개시제를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계; (b) 증류수와 에탄올의 혼합 용액에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 첨가하고, 이어 소정의 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTACl) 및 실리카 전구체 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 염기성 물질을 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척단계를 거치고 소정 시간과 소정 온도에서 건조하여 코어-셸 구조의 중공형 실리카를 합성하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 합성된 중공형 실리카를 THF에 투입하고 산 조건의 유기용매를 첨가하여 소정 시간 환류 후 세척과 건조하여 하이브리드 중공형 실리카를 합성하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계의 하이브리드 중공형 실리카(HSS) 합성과정을 반복하는 횟수에 따라 중공의 크기를 조절하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0010] 바람직하게, 상기 (a)단계에서, 상기 증류수 500~1000 ml에 상기 스타이렌 1 ~ 20ml와 열개시제 AIBA를 첨가할 수 있고, 상기 AIBA는 상기 스타이렌의 몰 비율에 맞춰 첨가되며, 상기 몰 비율은, 스타이렌 : AIBA = 1: 0.1 ~ 0.3 범위를 갖게 할 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 (a) 단계에서, 상기 스타이렌과 AIBA를 첨가한 후에 90~100℃에서 건조하고 15시간에서 24시간까지 반응시켜 코어물질인 폴리스타이렌을 합성할 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 (a) 단계에서, 상기 스타이렌에 포함된 억제제를 제거하기 위하여 강염기인 2M 농도의 NaOH 용액을 상기 스타이렌과 부피비 1:1로 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 (b) 단계에서, 상기 증류수와 에탄올의 혼합 용액은 상기 증류수와 에탄올을 5:3의 부피비로 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또한, 상기 (b) 단계에서, 상기 CTACl과 TEOS 용액은 부피비 1:1로 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 상기 CTACA과 TEOS 용액은 상기 혼합용액 대비 부피비로 5~10% 범위에서 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 상기 (b) 단계에서, 상기 염기성 물질은 암모니아수, 수산화나트륨, 수산화칼륨 중의 어느 하나를 사용하며, 상기 암모니아수를 첨가하여 pH를 8~ 9로 설정하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 상기 (b) 단계에서, 상기 건조 과정은 감압여과장치로 필터 및 세척한 후 80℃에서 24시간 동안 건조하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 상기 (c) 단계에서, 상기 산조건으로 HCl을 첨가하여 pH를 2~ 3의 범위로 설정하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 (c) 단계에서, 70℃에서 18시간 동안 환류시킨 후 감압여과기를 사용하여 세척과 건조를 진행하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 (d) 단계에서, 상기 하이브리드 중공형 실리카 합성과정을 반복하는 횟수는 최소범위는 코어 물질을 일부 제거하여 중공을 형성하여 구형을 유지하는 범위이고, 최대범위는 상기 코어물질이 완전히 사라진 코어-셸 구조 형태를 형성할 때까지의 범위로 설정할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 PCM 소재는 열가소성수지인 폴리스타이렌을 이용한 코어-셸 구조를 활용하여 열교환 성능을 갖는 중공형 실리카 형태로 합성되어, 각종 오염에 대해 영향이 없는 방수시트를 구현할 수 있다.
- [0022] 이를 통해, 건물 옥상 등 건설소재로 사용할 경우 방수층에서 부풀림과 갈라짐 현상을 방지하고 열 차단 효과를 구현할 수 있어, 옥상 방수시공의 재시공 횟수를 감소시켜 비용 절감 효과를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 중공형 실리카 형태로 합성한 PCM 제조과정을 나타낸 모식도,
- 도 2는 도 1의 중공형 실리카 형태에서 합성된 폴리스타이렌의 SEM 이미지,

도 3은 도 1의 중공형 실리카 형태로 합성된 PCM 열교환 소재의 TEM 이미지,
도 4는 도 1의 중공형 실리카 형태로 합성된 PCM 열교환 소재의 TGA 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 통해 설명될 것이다. 그러나 본 발명은 여기에서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 단지, 본 실시예들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세히 설명하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0025] 도면들에 있어서, 본 발명의 실시예들은 도시된 특정 형태로 제한되는 것이 아니며 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0026] 본 명세서에서 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 또한, 명세서에서 사용되는 "포함한다" 또는 "포함하는"으로 언급된 구성요소, 단계, 동작 및 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작, 소자 및 장치의 존재 또는 추가를 의미한다.
- [0027] 일반적으로 메조다공성 중공형 실리카 나노 물질은 메조다공성 실리카와 중공형 실리카가 복합된 형태로서, 내부는 비워져 있고 껍질을 이루는 실리카 물질은 메조다공성 형태로 이루어진 구조이다. 이러한 메조다공성 중공형 실리카 나노 물질의 합성 방법은 내부 주형 물질을 만든 다음 그 위에 계면활성제와 실리카 입자를 코팅시킨 뒤 코어-셸(Core-shell) 구조를 만든 뒤 추후에 코어를 이루는 유기물질을 제거하여 합성한다.
- [0028] 본 발명에 따른 PCM 열교환 소재는 열가소성수지인 폴리스타이렌을 이용한 코어-셸 구조를 가지고 있는 중공형 실리카 형태이고, 상기 소재의 중공은 산조건의 유기용매를 이용하여 코어물질을 추출하는 방법으로 형성한다.
- [0029] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0030] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 폴리스타이렌을 이용한 코어-셸 구조의 중공형 실리카 형태로 합성된 PCM 제조과정의 모식도로서, 코어-셸 구조를 갖는 PCM 열교환소재를 합성하는 과정을 나타낸 것이다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 중공형 실리카 형태로 합성한 PCM 제조과정은, (a) 증류수에 전구체인 스타이렌(styrene)과 열 개시제인 AIBA를 첨가하여 코어물질인 폴리스타이렌을 형성하는 단계; (b) 증류수와 에탄올의 혼합 용액에 상기 (a) 단계에서 형성한 폴리스타이렌을 첨가하고, 이어 소정의 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTACl) 및 실리카 전구체 TEOS를 첨가하여 소정 시간 교반한 다음, 교반된 용액에 염기성 물질을 첨가하고, 이어 소정시간 동안 상온 반응과 여과 후 세척단계를 거치고 소정 시간과 소정 온도에서 건조하여 코어-셸 구조의 중공형 실리카(CSS)를 합성하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계에서 합성된 중공형 실리카를 THF에 투입하고 산 조건의 유기용매를 첨가하여 소정 시간 환류 후 세척과 건조하여 하이브리드 중공형 실리카(HHS)를 합성하는 단계를 포함한다.
- [0032] 이어, 도 1을 참조하여, 본 발명에 따른 코어-셸 구조를 갖는 PCM 열교환소재를 합성하는 과정을 보다 자세히 설명한다.
- [0033] 먼저, 본 발명에서는 코어물질인 상변환물질로 폴리스타이렌(Polystyrene)을 사용하고자 한다. 이때, 폴리스타이렌을 합성하기 위한 순서는 다음과 같다. 첫 번째로, 스타이렌 시약에 포함된 억제제를 제거하기 위하여 강염기인 2M 농도의 NaOH 용액을 스타이렌과 부피비로 1:1 만큼 첨가하여 주고, 증류수에 열 개시제를 첨가하여, 억제제가 제거된 스타이렌을 투입 후 80~100 °C에서 교반시켜 구형의 폴리스타이렌을 합성시켜준다.
- [0034] 예를 들어, 3구 플라스크에 증류수(H₂O) 500~1000ml와 폴리스타이렌(PS)의 전구체인 스타이렌 1 ~ 20ml와 열 개시제인 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride(AIBA)를 첨가하고 교반한다. 이때, 열 개시제 AIBA는 스타이렌의 몰비율에 맞춰 첨가하는데, 즉, 스타이렌 : AIBA = 1 : 0.1 ~ 0.3 몰의 범위에 맞춰 첨가하는 것이 바람직하다. 이를 통해, 구조가 부서지지 않고 균일한 크기의 구형 형태를 형성할 수 있다. 이어, 80~100°C에서, 바람직하게 90°C 건조를 15시간에서 24시간까지 반응시켜 코어물질인 폴리스타이렌(PS)을 합성한다.
- [0035] 다음으로, 합성된 구형의 폴리스타이렌 위로 다공성 실리카 셸을 씌우기 위한 순서는 다음과 같다.
- [0036] 먼저, 증류수와 에탄올을 5:3의 부피비로 혼합하고, 상기 혼합용액에 앞서 합성한 구형의 폴리스타이렌을 투입하여 준다. 두 번째로 셸의 다공성을 위하여 계면활성제를 부피비로 5~10% 양을 투입하여 준다. 이 때 사용되는

계면활성제는 양이온 계면활성제, 비이온 계면활성제 중 하나 혹은 두 가지 모두를 사용해도 무방하다. 세번째로 셀을 형성시키기 위하여 실리카전구체인 Tetraortho silicate(TEOS)를 부피비로 5~10% 투입하여 준다. 네 번째로 pH를 조절하기 위하여 염기성물질을 사용하여 pH 8 ~ 9 사이 정도로 맞추어 준 뒤 18~ 24시간 사이로 교반시켜 준다. 이 때 사용되는 염기성물질은 암모니아수(Ammonia water), 수산화나트륨(Sodium hydroxide), 수산화칼륨(Potassium hydroxide) 등 염기성을 가지는 물질이면 모두 무관하다. 다섯 번째로 교반이 끝난 후 감압여과 장치로 필터 및 세척 후 건조 과정을 거치는데, 건조는 70~90 °C에서 진행한다.

[0037] 즉, 상기 코어물질인 폴리스타이렌을 제거하고 메조다공성 중공형 실리카 물질을 합성하는 과정을 예를 들어 설명한다. 가령, 증류수와 에탄올의 혼합용액1000mL에 합성된 폴리스타이렌과 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTACl) 50~100mL를 첨가하고, 그 후 실리카 전구체인 TEOS를 5~10% 농도로 50~100mL 첨가하여 교반한 다음, 교반된 용액에 암모니아수를 첨가하여 pH를 8~9로 맞춘다. 하루 동안(18~24시간) 상온에서 반응을 보내주게 되면, 폴리스타이렌에 실리카 셀이 씌어진 코어-셀 형태를 이루게 된다. 이렇게 합성된 물질은 증류수 2000~5000mL와 함께 여과 후 세척단계를 거친다. 마지막으로 70 ~90°C, 바람직하게는 80 °C 환경에서 약 하루의 건조단계를 거친다.

[0038] 이때, TEOS는 실리카 전구체로 폴리스타이렌 코어에 셀을 형성하는 역할을 수행하고, CTACl은 상기 셀에 형성된 기공의 지지체 역할을 수행하며, 암모니아수는 촉매로 교반된 용액의 pH를 8~9로 조절해주는 역할을 수행한다. 여기서, CTACl 용액과 TEOS 용액의 경우, 부피비 1:1로 첨가되고, 암모니아수는 교반된 용액의 pH가 8~9로 설정되도록 적절한 양을 첨가하게 된다.

[0039] 특히, 본 발명에서는 상기 건조단계 이후에 별도의 600°C의 고온에서 소성과정을 거치지 않고 산 조건의 유기용매를 이용하여 코어물질을 추출하는 방법으로 형성한다. 즉, 기존의 중공형 실리카 합성과정에서는 600°C의 고온에서 소성과정을 통해 코어물질을 완전히 제거하는 형태이나, 본 발명에서는 산 조건의 유기용매를 이용한 코어물질 추출과정을 통해 코어물질을 완전히 제거하지 않고 일부 남겨두는 하이브리드 중공형 실리카(Hybrid Hollow Silica, HHS)를 합성하여, 이하에서 자세히 설명한다.

[0040] 끝으로, 하이브리드 중공형 실리카(HSS) 합성과정은, 먼저, 중공을 형성하기 위한 순서로써, 합성한 코어셀 구조 실리카(Core shell structured, CSS)를 THF(Tetrahydrofuran) 용매에 투입하여 준다. 이후 산 조건을 형성하기 위하여 HCl을 pH 2~3 사이로 맞추어 투입한다. 마지막으로 70°C에서 18시간 동안 환류 시켜준 뒤 감압여과기를 사용하여 세척과 건조를 시켜준다.

[0041] 이때, 전술한 하이브리드 중공형 실리카(HSS) 합성과정은 반복하는 횟수에 따라 중공의 크기를 조절할 수 있는데, 상기 반복하는 횟수(코어물질 추출횟수)가 증가함에 따라 하이브리드 중공형 구조가 형성되는데, 최소 5회 반복횟수 후 중공이 형성되는 것을 확인할 수 있고, 최대 반복횟수는 코어물질이 완전히 사라질 때까지의 범위이며, 이는 후술하는 도 3에서 자세히 설명한다. 즉, 하이브리드 중공형 실리카(HSS)는 코어 물질이 완전히 제거되는 형태가 아니라 일부 중공 형태로 유지되는 구조이다.

[0042] 따라서, 바람직한 반복 횟수는 코어 물질을 일부 제거하여 중공을 형성하여 구형을 유지하는 범위에서 코어물질이 완전히 사라진 코어-셀 구조 형태를 형성할 때 까지의 범위이다. 가령, 하이브리드 중공형 실리카(HSS) 합성과정은 반복하는 횟수에 최소 5회에서 최대 10회의 범위로 설정될 수 있다.

[0043] 결과 분석

[0044] 도 2는 도 1의 중공형 실리카 형태에서 합성된 폴리스타이렌의 SEM 이미지이고다.

[0045] 도 2를 참조하면, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 합성된 폴리스타이렌의 형태 및 입자크기를 확인하기 위하여 전자현미경을 통해 분석한 결과이미지이며, 합성된 폴리스타이렌이 260 ~ 300 nm 의 구형형태를 가지고 합성된 것을 확인 할 수 있다.

[0046] 도 3은 도 1의 중공형 실리카 형태로 합성된 PCM 열교환 소재의 TEM 이미지이고, 추출 횟수에 따른 PCM 열교환 소재의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0047] 도 3을 참조하면, 왼쪽 상단부터 우측으로 이동하며 추출횟수 증가하여 (a) 0회, (b) 1회, (c) 3회, (d) 5회 추출시의 합성된 열교환소재를 전자투과현미경으로 관측한 결과이다. 이때, 추출횟수가 증가함에 따라 점점 중공이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 추출횟수가 증가할수록 코어물질인 폴리스타이렌이 더 많이 추출되는 것을 확인할 수 있고 5회 추출 후 중공이 형성된 것을 확인할 수 있다. 완벽한 중공을 형성하기 위해서 추출 횟수는 5회 이상 추출하는 것이 바람직하다고 판단된다. 다만, 최대 추출 횟수는 코어물질이 완전히 사라질 때까지의

범위이며, 이는 하이브리드 중공형 실리카(HSS)는 코어 물질이 완전히 제거되는 형태가 아니라 일부 중공 형태로 유지되는 구조이다.

[0048] 따라서, 바람직한 반복 횟수는 코어 물질을 일부 제거하여 중공을 형성하여 구형을 유지하는 범위에서 코어물질이 완전히 사라진 코어-셸 구조 형태를 형성할 때 까지의 범위이다. 가령, 하이브리드 중공형 실리카(HSS) 합성과정은 반복하는 횟수에 최소 5회에서 최대 10회의 범위로 설정될 수 있다.

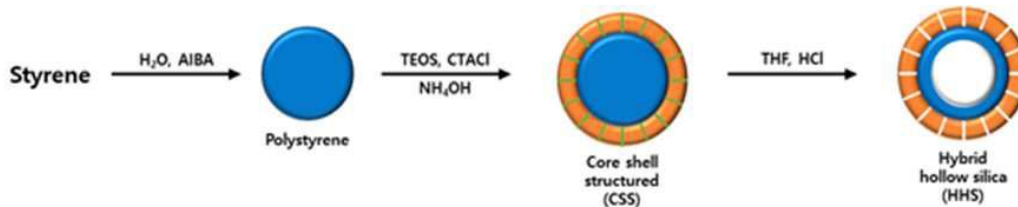
[0049] 도 4는 도 1의 중공형 실리카 형태로 합성된 PCM 열교환 소재의 TGA 그래프이다.

[0050] 도 4를 참조하면, 합성된 PCM 열교환소재의 추출횟수에 따른 샘플을 TGA를 통해 온도에 따른 무게변화를 측정한 결과이다. 추출 횟수가 증가함에 따라 무게 손실 비율로 감소하는 것을 보아 코어물질을 이루고 있던 폴리스타이렌이 많이 제거된 것으로 판단된다. 이는 앞서 보여진 TEM 분석결과와 일치하는 부분이다.

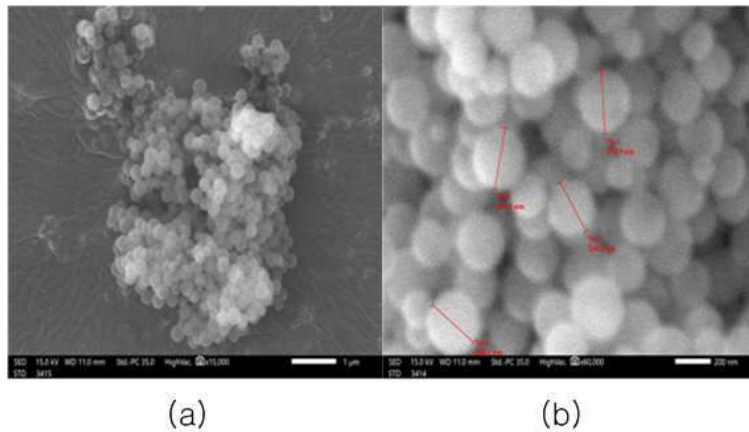
[0051] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

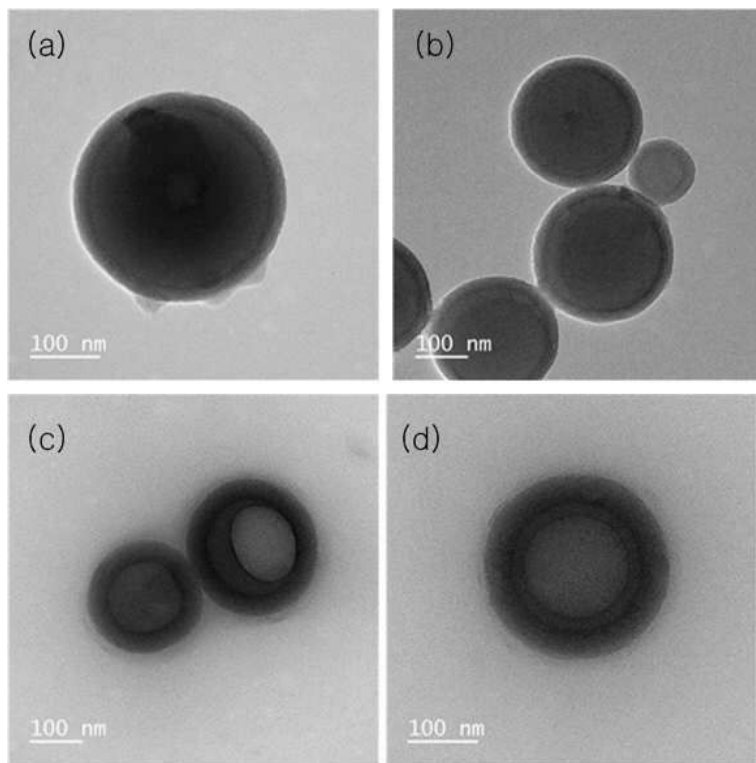
도면1



도면2



도면3



도면4

