(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0066745
(43) 공개일자 2009년06월24일

(51) Int. Cl.
C08J 7/06 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0134428
(22) 출원일자 2007년12월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이에너지 주식회사
서울 종로구 서린동 99
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
최형진
서울 양천구 신정동 311 신시가지아파트 1024동 501호
김학묵
대전 유성구 전민동 458-4 104호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

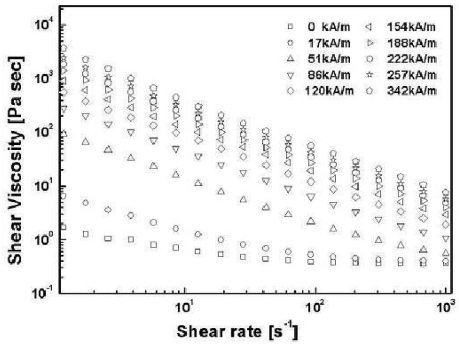
(54) 폴리메틸 메타아크릴레이트와 카보닐철로 이루어진 자성복합체 입자와 그 제조방법, 및 이를 포함하는자기유변유체

(57) 요 약

본 발명은 자기유변유체(magnetorheological fluid, MR fluid)에 사용되는 자성입자과 그 제조방법, 및 이를 포함하는 자기유변유체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 카보닐철(Carbonyl iron, CI) 입자에 고분자인 폴리메틸 메타아크릴레이트 (Poly(methyl methacrylate), PMMA)가 코팅된 형태로 이루어지고 3~10 ㎛의 입경을 가지는 자성 복합체 입자와 그 제조방법 및 이를 포함하는 자기유변유체에 관한 것이다.

본 발명에 따른 자기유변유체는 낮은 밀도와 표면성질이 우수한 PMMA의 코팅에 의한 밀도저감을 통하여 자성입자의 높은 밀도(CI : 7.86 g/ml)에 의해 발생되는 분산의 불안정성 문제를 극복하는 한편, 순수한 철 입자를 사용하는 경우에 발생하는 장비 및 입자의 마모현상을 최소화 할 수 있고, 코팅된 PMMA의 가교 결합에 의해 코팅의 기계적 강도뿐만 아니라 온도 저항성과 용매(solvent)의 공격에 의한 안정성도 향상시킬 수 있는 우수한 특징을 갖는다.

대 표 도 - 도5a



(72) 발명자

박삼룡

대전 유성구 관평동 테크노벨리아파트 407동 1102호

박철우

대전광역시 대덕구 송촌동 선비마을아파트 302동 1303호

양시원

대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 102동 1102호

특허청구의 범위

청구항 1

카보닐철 입자에 폴리메틸 메타아크릴레이트가 코팅된 형태로 이루어지고, 3~10㎛의 입경을 갖는 자성 복합체 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리메틸 메타아크릴레이트가 메틸 메타아크릴레이트를 모노머로 하는 인시츄 분산 중합법(in-situ dispersion polymerization)을 통하여 코팅된 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리메틸 메타아크릴레이트가 가교된 형태로 코팅된 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 코팅된 폴리메틸 메타아크릴레이트의 두께가 100~200 nm인 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자.

청구항 5

(a) 메타아크릴산을 이용하여 카보닐철의 표면을 개질하는 단계;

(b) 상기 표면이 개질된 카보닐철을 안정제가 용해된 알코올 용액에 넣고 질소로 퍼징(purging)하는 단계;

(c) 상기 (b)단계에서 퍼징된 혼합액에 모노머인 메틸메타아크릴레이트와 개시제를 주입하여 혼합하는 단계; 및

(d) 상기 (c) 단계에서 혼합된 혼합액을 60~65℃에서 100~300 rpm의 교반속도로 교반하면서 인시츄 분산 중합법(in-situ dispersion polymerization)에 의해 상기 카보닐철 입자의 표면에 분산 중합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 안정제는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 또는 숙신이미드계 고분자이며, 상기 알코올에 대해 1~10wt%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 개시제는 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN)이며, 상기 메틸메타아크릴레이트 모노머에 대해 0.1~0.5wt%의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 (c)단계에 가교제를 상기 메틸메타아크릴레이트 모노머에 대해 1~10wt% 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서 상기 가교제는 에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트(EGDMA)인 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 자성 복합체 입자가 최종 자기유변유체 부피에 대하여 20~40 vol%로 비자성 용매에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 자기유변유체.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 비자성 용매가 윤활유 오일(lubricant oil), 실리콘 오일, 트랜스포머

오일(transformer oil), 트랜스포머 인슐레이팅 용액, 미네랄 오일(mineral oil), 올리브 오일(olive oil), 콘 오일(corn oil), 및 소이빈 오일(soybean oil)로 구성된 군에서 선택된 단독 또는 이들의 혼합의 형태인 것을 특징으로 하는 자기유변유체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 기존에 자기유변유체의 자성 입자로 널리 사용되던 카보닐철 입자에 고분자인 폴리메틸 메타아크릴레이트(Poly(methyl methacrylate), PMMA)를 코팅한 형태의 자성 복합체 입자(magnetic composite particle)와 그 제조방법 및 이를 비자성 용매에 분산시켜 제조되는 자기유변유체에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 자기유변유체(Magnetorheological fluid)는 외부에서 인가되는 자기장에 따라 유체의 점도특성 등 유변물성이 급격히 변화하는 물질로서, 자기장이 주어지면 자유롭게 흐르는 유체에서 높은 항복 응력(yield strength)을 갖는 고체로 성질이 변화하게 된다. 이러한 자기유변유체는 비자성 용매(nonmagnetic soluton)에 자성입자(magnetic particles)를 분산시킨 분산액(suspension)의 형태로 이루어지며, 외부로부터 제공되는 자기장의 크기에 따라 유변학적 거동과 전기적, 열적, 기계적 물리적 성질이 달라지는 자기유변현상을 나타낸다.

<3> 일반적으로 사용되는 자기유변유체는 미네랄 오일, 실리콘 오일, 물, 합성탄화수소, 에스테르화 지방산 등의 비자성 용매(nonmagnetic solution)에 수 내지 수십 마이크론 직경의 철, 니켈, 코발트 또는 그 합금 등의 미세 자성 입자가 분산된 비 콜로이드 용액 형태로 이루어진다.

<4> 이러한 자기유변유체는 외부 자기장의 인가만으로 10-100 kPa 이상의 높은 항복응력을 가지고 그에 따라 기계력을 제어할 수 있으며, 외부로부터의 인가된 자기장의 크기에 따라 유체특성이 달라지므로 자기장의 제어에 의해 유변학적 물성을 변화시킬 수 있고, 정밀한 유동특성 제어가 가능하다.

<5> 자기유변유체의 용매에 분산되어 있는 자성 입자들은 분산액에 인가된 자기장에 따라 분극되어 자기 쌍극자간에 인력이 발생하고, 이로 인해, 인가된 자기장의 방향으로 사슬과 같은 구조를 형성하게 되며, 이 사슬 구조들은 유체의 흐름이나 외부에서 가해지는 전단력에 저항을 나타냄으로써 유변학적 현상인 점도 및 항복응력의 상승을 가져오게 된다. 자기장이 유지되는 한, 입자들 간의 사슬 구조는 가역적으로 다시 형성되고, 유속이 작을수록 더 많은 입자가 사슬 모양을 형성하며 외력이 없는 정지 상태에서는 사슬이 파괴되지 않고 잘 발달되어 있기 때문에 초기흐름을 유도하기 위해서는 더 많은 전단응력(shear stress), 즉 물질 내에 유동을 일으키기 위한 최소 응력으로써 항복응력(yield stress)이 필요하다. 입자의 상호작용에 의해 만들어진 사슬모양의 다발은 외력에 의해 그 구조가 파괴되고, 사슬을 이루는 입자들은 사슬 구조를 유지하려고 전단 속도의 크기에 저항하여 원래의 구조로 복원하려는 힘의 반복에 의해 유변 물성의 변화가 생긴다. 즉, 전단 속도가 낮은 영역에서는 자기장에 의해 입자의 상호작용이 활발해지면서 사슬을 유지할 수 있는 입자간의 인력이 우세하고, 높은 전단속도 영역에서는 흐름을 유도하는 유체역학적 힘 (Hydrodynamic force)에 의해 입자들 간의 사슬모양구조가 파괴된다. 이러한 이 두 힘의 크기 차이에 의해 유변학적 거동이 설명될 수 있다. 즉, 자기유변유체 내의 입자가 자기장 방향으로 정렬하고 전단 저항이 증가하는 현상은 입자가 편극화되어 나타나는 상호간의 자기력에 기인한다. 점도의 향상과 더불어, 자기유변 성질을 갖는 물질들의 유변학적 거동이 실제 공정 및 제품의 성능 평가에 있어서 본질적인 역할을 하는 것임을 고려할 때, 물질의 항복응력 및 관련 유변물성에 대한 성질도 중요한 기준이 된다. 또한 자기유변유체는 자기장이 인가되어 있지 않은 경우에는 안정된 분산유체의 특성을 가지고 있어야 하므로, 입자의 안정적인 분산성도 중요하다.

<6> 정상상태 전단 유동장에서 자기유변유체의 전단응력을 전단속도에 따라 측정하고, 일반적으로 이 응력 거동으로부터 전단속도를 영으로 외삽하여 구해진 값을 항복 응력 값으로 취한다. 전단속도를 조절하여 응력을 측정하는 방식의 실험에서 엄밀하게 전단속도가 영인 것을 포함하지 않는 유한한 전단속도영역에서만 측정이 가능하기 때문에 이때의 값을 동적항복응력으로 정의한다. 자기장 하에서 입자의 사슬구조를 형성하고 점도 및 항복응력을 증가시키기 위하여, 입자 또는 매질 자체가 그들의 자기적 분극 현상에 의해 상호 의존적으로 작용할 수 있다. 이러한 성질로 인하여, 기존의 고체에서의 단점으로 지적된 피로한도에 대한 유체의 영구성과 고체의 토크(Torque)전달의 이점을 동시에 가지게 되므로, 장치설계상 많은 장점을 가지게 된다. 뿐만 아니라, 이러한 반

응은 10-3 초 수준으로 매우 빠르며 가역적 반응으로 나타나므로 연속가변적인 실시간 동작을 가능하게 한다. 이런 장점들을 통하여 종래의 기계식 시스템에서 발생하는 마모와 온도, 습도 등 여러 인자에 의해 달라지는 비선형성 마찰 문제로 인한 정밀도의 저하를 해결할 수 있고, 작용하는 외력에 따라 그에 상응하는 반응을 전기적인 제어를 통한 자기장 제어로 조절할 수 있기 때문에 신개념의 지능형 시스템으로서 각광을 받고 있다.

<7> 자기유변유체는 응용장치에 있어서의 중요한 요소인 낮은 초기점도 및 분산안정성, 외부 자기장 하의 높은 전단응력과 낮은 전력 소모 등을 만족시킨다는 큰 장점을 가지고, 다양한 응용이 가능하며, 기존의 복잡한 기계식 시스템을 대체하여 시스템을 전반적으로 소형화 및 경량화하거나 그 구조를 단순화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 자기장에 대한 유체의 빠른 응답성과 유변 효과의 가역성을 이용하여 공학 분야, 특히 자동차의 댐퍼(damper) 시스템, 충격 흡수기(shock absorber), 엔진마운트(engine mount), 유량제어용 밸브 시스템 및 그 외 위치 정함(positioning), 로봇, 엑츄에이터(actuator) 등의 광범위한 분야에 응용이 가능하다.

<8> 일반적으로 자기유변유체는 빙햄 모델(Bingham model)로써 자기장에 의해 유도된 응력 전달의 정도를 파악할 수 있는 기준이 되는 항복응력 (yield stress)을 보여준다. 즉, 자기유변유체가 강한 자기장을 받았을 때 충분히 작은 전단율 구간에서는 전단응력이 일정한 값을 갖는 고체의 성질을 가지며, 전자기장의 세기가 증가할수록 사슬의 형성이 단단하여 강한 외력에도 사슬모양을 그대로 유지할 수 있다. 대부분의 자기유변유체는 입자의 부피분율이 높은 현탁액이므로 자기장이 없는 경우라도 반드시 뉴턴유체 (Newtonian fluids) 거동을 보이지는 않으나 비교적 큰 전단속도 영역에서 낮은 점도를 갖는다. 이때 외부로부터 자기장이 가해지면 매우 빠른 속도로 현격한 점도 및 응력 향상 현상을 나타낸다.

<9> 일반적인 입자 자기 쌍극자 메커니즘에 따르면, 편극화 성향이 크고 자성특성이 높은 카보닐철(Carbonyl Iron)과 같은 연자성(Soft magnetic) 물질을 사용해야한다. 그러나 이러한 물질의 대부분은 높은 밀도와 불안정한 표면성질을 가지고 있다는 단점이 있다. 특히 높은 밀도는 자기유변유체가 평상시 안정된 유체로 존재하는 것에 대한 큰 방해요인이 되며, 자기장을 낮추거나 제거하였을 때 재분산이 어려운 문제점을 야기한다.

<10> 이러한 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 유체의 밀도를 높이고, 다양한 분산제를 넣어서 그 문제를 해결하는 것이 있었다. 특히, 분산력을 증가시키기 위해 틱소트로픽한(tixotropic) 첨가제를 혼합하거나 계면활성제를 흡착시키는 방법 등이 사용되었다. 하지만, 이러한 방법은 일시적인 안정성만을 부여하는 것으로서, 오랜 시간 동안 사용할 경우에는 오히려 안정성이 떨어지게 되어 장치 등에 적용 시 자기장에 따른 가역적인 작용을 할 수가 없게 되는 문제가 있다.

<11> 자성 입자의 크기도 유체의 유변성(reology)에 아주 큰 영향을 미치는데, 마이크로미터 수준의 큰 입자의 경우에는 그것보다 작은 나노미터 수준의 입자보다 높은 항복응력(yield stress)을 나타내며, 입자의 사이즈가 10㎛ 보다 큰 경우에는 입자의 무게로 인해 침전이 일어나므로 자기유변유체의 분산안정성을 유지하기 어려워질 것이다. 그렇다고 해서 자성 입자와 비자성 용매 간의 비중차이에 의한 분산 문제를 해결하기 위해 입경이 작은 자성입자를 사용하면, 항복응력이 현격히 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 마이크론 크기의 입자에 나노 크기의 입자를 20%정도 섞으면 오히려 자기유변특성(magnetorheological property)이 증가하고, 자기유변유체의 분산안정성을 유지하는데 큰 도움이 된다. 하지만 이러한 여러 연구도 자성 입자 자체의 밀도에 의한 문제의 해결보다는 외부의 영향을 더욱 고려한 방법이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하고자 예의 연구한 결과, 고분자로 코팅된 카보닐철의 자성 복합체 입자를 이용하여 자기유변 효과를 그대로 가지면서도 분산안정성이 우수한 자기유변유체를 제조할 수 있음을 알아내었으며, 본 발명은 이를 기초로 완성되었다.

<13> 따라서 본 발명의 목적은 카보닐철 입자에 폴리메틸 메타아크릴레이트가 코팅된 형태로 이루어지는 자성 복합체 입자와 그 제조방법 및 이를 이용한 자기유변유체를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<14> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 자성 복합체 입자는 카보닐철 입자에 폴리메틸 메타아크릴레이트가 코팅된 형태로 이루어진다.

<15> 또한 본 발명에 따른 자성 복합체 제조방법은 (a) 메타아크릴산을 이용하여 카보닐철의 표면을 개질하는 단계;

(b) 상기 표면이 개질된 카보닐철을 안정제가 용해된 알코올 용액에 넣고 질소로 퍼징(purging)하는 단계; (c) 상기 (b)단계에서 퍼징된 혼합액에 모노머인 메틸메타아크릴레이트와 개시제를 주입하여 혼합하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계에서 혼합된 혼합액을 60~65℃에서 100~300 rpm의 교반속도로 교반하면서 인시츄 분산 중합법(in-situ dispersion polymerization)에 의해 상기 카보닐철 입자의 표면에 가교 중합시키는 단계;를 포함하여 이루어진다.

효 과

<16> 본 발명은 자성 입자인 카보닐철에 폴리메틸 메타아크릴레이트를 코팅함으로써, 자성은 비슷하게 유지하면서, 입자의 밀도를 낮추어 분산특성을 높이는 효과를 갖는다. 또한 자성입자인 카보닐철에 폴리메틸 메타아크릴레이트로 코팅하고 이를 이용하여 자기유변유체를 제조함으로써, 카보닐철의 높은 자기 쌍극자 성질로 인하여 빠르고 효과적인 자기유변효과를 나타내도록 하는 한편, 낮은 밀도를 가지고 높은 표면 안정성과 강한 내화학성 등을 가진 폴리메틸 메티아크릴레이트로 분산안정성과 입자 안정성을 높일 수 있다. 또한 자기장을 인가하고 제거하는 싸이클에 있어서, 유체상과 고체상의 상변이가 가역적으로 변할 수 있는 자기유변유체 성질을 갖는다. 이러한 특성으로 인하여, 자기장의 조정을 통한 클러치, 브레이크, 밸브 등과 같은 기계장치에의 응용이 가능하고, 실시간 기계장치의 연결부분에 응용될 수 있으며, 진동 콘트롤, 기계적 에너지 콘트롤에 관한 잠재적 응용분야에도 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<17> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<18> 본 발명은 카보닐철을 메틸 메타아크릴레이트의 인시츄 분산 중합(in-situ dispersion polymerization)을 이용하여 폴리메틸 메타아크릴레이트로 코팅하여 생성된 자성 복합체 입자에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 자성 복합체 입자를 비자성용매에 분산시킴으로써 낮은 입자 밀도와 높은 분산 안정성을 갖는 자기유변유체를 얻을 수 있다.

<19> 본 발명에 사용되는 카보닐철은 높은 자기 쌍극자 성질을 가지며 일반적으로 구형형태로 이루어져서 자기유변유체의 자성 재료로 가장 많이 이용되는 물질이며, 자기유변유체에 사용하기에 적합한 카보닐철의 평균 입자크기는 3~10㎛이다. 카보닐철의 평균 입자 크기가 3㎛보다 작으면 항복응력이 현저하게 감소하는 문제가 있으며, 반대로 평균 입자 크기가 10㎛보다 크면 입자 자체의 무게로 인하여 침전이 일어날 가능성이 있다.

<20> 폴리메틸 메타아크릴레이트는 투명성 및 안정된 표면성질과 열적안정성이 우수하여 액정디스플레이(LCD)의 내장재 등으로 많이 사용되고 있으며, 환경호르몬 배출이 없는 친환경적인 소재로서 다양한 산업분야에 활용되고 있는 수지이다.

<21> 본 발명에 따른 폴리메틸 메타아크릴레이트가 코팅된 카보닐철 자성 복합체 입자를 제조하기 위해, 모노머를 이용한 인시츄 분산 중합법(in-situ dispersion polymerization)이 이용된다.

<22> 인시츄 분산 중합법이란, 모노머는 용해시키고 고분자는 용해시키지 못하는 용매를 이용하여, 중합이 진행됨에 따라 고분자가 검출되는 성질을 이용하는 것으로써, 코팅시키고자 하는 입자를 인시츄(in-situ)로 분산시키는 경우에 입자 주변으로 고분자가 붙으면서 검출되는 성질을 이용한 방법이다.

<23> 본 발명의 경우, 모노머인 메틸 메타아크릴레이트는 알코올에 녹으나, 고분자인 폴리 메틸메타아크릴레이트는 알코올에 잘 녹지 않는 성질을 이용하여 분산중합반응이 진행된다.

<24> 따라서 그 반응온도는 반응 개시 온도보다 높고 알코올의 비점보다 낮은 온도인 60~65℃ 정도가 바람직하며, 100~300 rpm의 범위에서 입자가 분산이 될 수 있는 교반속도로 교반하며 중합을 진행한다.

<25> 또한, 본 발명에서는 인시츄 분산 중합반응에 앞서서, 카보닐철과 폴리메틸 메타아크릴레이트와의 상용성을 증가시켜 상호 결합을 유도하기 위해, 과량의 메타아크릴산을 이용하여 카보닐철의 표면을 개질하는 과정을 먼저 수행하게 된다.

<26> 본 발명에 따른 인시츄 분산 중합 반응에 사용되는 알코올의 종류는 특별하게 한정되지 않으나, 본 발명에는 주로 메탄올이 사용된다.

<27> 본 발명에 사용되는 알코올에는 안정제를 일정량 첨가할 수 있는데, 본 발명의 경우에는 폴리비닐피롤리돈(PVP) 또는 숙신이미드계 고분자가 안정제로서 사용될 수 있으며, 그 사용량은 알코올 용매에 대해 1~10 wt%인 것이

바람직하다.

<28> 또한, 분산 중합 반응을 진행하기 전에, 필요에 따라 개시제 또는 가교제를 더 첨가할 수도 있다.

<29> 본 발명에 따른 자성 복합체 입자를 제조하는데 사용되는 개시제로는 60 이하에서 반응이 개시되는 열 개시 라디칼 개시제가 바람직한데, 그 예로는 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN: azobisisobutylonitrile)을 들 수 있으며, 모노머에 대해 0.1~0.5 wt%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

<30> 한편, 본 발명에 따른 자성 복합체 입자의 제조과정에 가교제를 선택적으로 첨가하여 표면의 내구성을 향상시킬 수 있는데, 가교제를 첨가하는 경우에는, 중합과 가교가 함께 진행되므로, 코팅의 기계적 강도와 온도 저항성이 향상되고, 용매의 공격에 대한 안정성을 갖게 된다. 본 발명에 사용되는 가교제로는 양쪽으로 비닐기가 붙어있는 모노머가 주로 사용되는데, 그 예로는 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트(EGDMA)를 들 수 있고, 메틸메타아크릴레이트 모노머를 기준으로 1~10wt%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 가교제는 입자의 내구도를 높이기 위해 사용되는 것으로 폴리메틸 메타 아크릴레이트의 중합과정에 반드시 필요한 것은 아니다.

<31> 본 발명에 따른 폴리메틸 메타아크릴레이트로 카보닐철을 코팅을 하여 이루어지는 자성 복합체 입자는, 코팅된 폴리메틸 메타아크릴레이트의 두께가 100~200 nm인 것으로서, 카보닐철의 자성 입자로서의 성질은 유지하면서 입자의 밀도를 낮추어 자기유변유체 내에서의 분산안정성을 촉진하는 한편, 철 입자의 산화 또는 부식에 대한 저항성 향상이나 표면 에너지 저하 등의 향상된 표면 성질을 갖게 된다.

<32> 본 발명에 따른 폴리메틸 메타아크릴레이트로 코팅된 카보닐철 자성 복합체 입자를 이용하여 자기유변유체를 제조하는 경우, 최종 자기유변유체의 부피를 기준으로 20~40 vol%의 자성 복합체 입자가 비자성 용매에 분산된 형태로 이루어지는 것이 바람직하다. 자성 복합체 입자의 양이 20 vol%보다 적으면 유체 흐름 특성이 너무 강해 자기유변유체로 사용하기 어렵고, 반대로 40 vol%보다 많으면 입자가 너무 많아 초기 점도가 높고 분산성이 저하되는 등의 문제가 발생할 수 있다. 보다 바람직하게는 최종 자기유변유체의 부피를 기준으로 20~30 wol%의 자성 복합체 입자를 사용하는 것이 좋다.

<33> 본 발명에 따른 자기유변유체에 사용되는 비자성 용매로는 다양한 용매가 사용될 수 있으나, 자성 복합체 입자에 대해 안정적인 성질을 갖는 것이어야 하므로, 산화특성이 적은 오일을 사용하는 것이 바람직하다.

<34> 본 발명에 따른 자기유변유체에 효과적인 비자성 용매는 일반적으로 우수한 분산성을 보이면서, 초기 점도가 낮고, 밀도가 높으며, 높은 끓는점과 낮은 휘발성 및 증발성을 가지고, 화학적으로 안정하며, 통상의 작동 온도 범위 내에서 적절한 안정성을 갖는 것이 바람직하다. 따라서 본 발명의 하기 실시예에서는 윤활유 오일을 주로 사용하였으나, 이외에도 트랜스포머 오일(transformer oil), 할로 카본오일(Halocarbon oil), 파라핀 오일(Paraffine oil), 미네랄 오일(mineral oil), 올리브 오일(olive oil), 콘 오일(corn oil), 및 소이빈 오일(soybean oil)로 구성된 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합 용매의 형태로 사용될 수 있다.

<35> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 살펴보지만 하기 실시예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

<36> **실시예 1 : 자성 입자인 카보닐철에 폴리메틸 메타아크릴레이트 코팅**

<37> 먼저 카보닐철과 고분자 사이의 상용성을 증가시키고 결합을 만들기 위하여 과량의 메타아크릴산(metha acylic acid) (카보닐철 5~7g을 기준으로 약 20-50 ml)을 이용하여 3~10 ㎛의 평균 입도를 갖는 카보닐철의 표면을 개질한다. 개질이 끝난 입자는 메탄올로 수차례 씻는다. 그 후 반응기에 안정제(stabilizer)인 폴리비닐피롤리돈(PVP) 3g 을 300g 의 메탄올 용액에 넣어 오버헤드 스터러를 용해시키고, 여기에 표면이 개질(surface modified)된 카보닐철 입자 5g를 넣고 반응기 안을 질소(N_2)로 퍼징(purging)시킨다. 그 후 모노머인 메틸 메타아크릴레이트(MMA) 20g에 개시제인 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 0.2g을 녹여서 준비한 후 여기에 가교제인 에틸렌글리콜 디메타아크릴레이트(EGDMA) 1g 첨가하여 반응기에 빠르게 섞어준다. 충분히 섞어준 다음 가교 반응을 개시할 수 있는 60℃까지 올려준다. 60℃에서 12시간 동안 반응시킨 후 증류수로 세척을 한다. 세척시에는 자석으로 입자를 가라앉혀 분리하고 다시 세척하는 방식을 이용하여 세척한다. 상기 인시츄 분산 중합 방법으로 제조된 자성 복합체 입자는 구형이면서 기존의 입자 크기보다 100~200 nm 정도 증가된 평균 입자 크기를 갖는다.

<38> **실시예 2 : 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철의 자성 복합체 입자를 이용한 자기유변유체 제조**

<39> 실시예 1에 의하여 제조된 자성 복합체 입자는 100~200 nm정도의 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA) 껍질(shel

l)을 가지는 구형입자로서, 전체적인 입자 크기에 있어서는 기존의 카보닐철 입자와 크게 차이가 없다. 이러한 입자들을 최종 자기유변유체 부피의 25 vol%로 윤활유 오일(lubricant oil)에 혼합한 후, 호모게나이저(homogenazor)와 초음파(sonicator)를 이용하여 분산시킴으로써 자기유변유체를 제조하였다.

<40> 상기에서 제조된 자성복합체 입자를 관찰하고 이를 이용한 자기유변유체의 자기유변효과를 측정하기 위하여 하기와 같이 실험하였다.

<41> **실험예 1 : 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 복합체 형태 관찰.**

<42> 실시예 1에서 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트로 코팅된 카보닐철의 표면을 관찰하기 위하여, SEM(S-4300, Hitach, 일본)을 이용하여 확대 관찰하였다.

<43> 도 1a는 순수한 카보닐철 입자에 관한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 또한 도 1b는 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자의 표면을 확대한 SEM 사진이다. 상기의 결과로부터, 순수한 카보닐철과 코팅된 자성복합체 입자의 표면 모양 변화를 확인할 수 있고, 따라서 폴리메틸 메타아크릴레이트가 카보닐철에 잘 붙어져 코팅되었음을 알 수 있다. 또한 입자의 크기가 다소 증가하였음을 알 수 있다.

<44> 또한 도 2a는 TEM을 통한 폴리메틸 메타아크릴레이트로 코팅된 카보닐철의 투영이미지를 나타낸 것이다. 시편은 마이크로 토밍(microtoming)을 통하여 제작되었다. 상기 도 2a로부터 카보닐철에 폴리메틸 메타아크릴레이트가 잘 코팅되어 있는 것이 확인되었고, 도 2b는 도 2a를 확대한 것으로서 폴리메틸 메타아크릴레이트의 코팅두께가 100nm 정도임을 알 수 있다.

<45> **<실험예 2> 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자의 화학적 구조 관찰**

<46> 상기 실시예 1로부터 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR을 통하여 관찰하였다. 도 3은 실시예 1로부터 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철의 자성 복합체 입자의 FT-IR결과를 보여주는 것이다. 도 3에 있어서 pure PMMA, CI/PMMA composite, 및 pure CI는 각각 폴리메틸 메타아크릴레이트, 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자, 및 카보닐철을 나타낸다. 자성 복합체 입자의 분자운동 특성 피크를 보면 카보닐철과 폴리메틸 메타아크릴레이트가 혼재 되어 있음을 보여준다.

<47> **<실험예 3> 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 복합체 입자의 자기적 성질**

<48> 도 4는 실시예 1로부터 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트로 코팅된 카보닐철 자성 복합체 입자의 자기적 성질을 나타내는 진동자자성측정기(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)로부터 얻은 그래프를 보여주는 것으로, 카보닐철 입자를 비자성 물질인 폴리메틸 메타아크릴레이트로 코팅하여 자화정도가 다소 감소되기는 하였으나, 코팅된 후에도 자기유변유체에 사용가능한 정도의 충분한 자성을 가지고 있음을 보여준다.

<49> **<실험예 4> 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 복합체 입자를 포함하는 자기유변유체의 전단점도 및 전단응력 측정**

<50> 실시예 2로부터 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자를 30 vol% 포함하는 자기유변유체에 대해 자기장을 여러 가지 값으로 변화시키면서 전단점도의 변화를 측정하였다. 측정된 결과를 도 5a에 나타내었다. 상기 결과로부터, 주어진 자기장의 세기가 강할수록 전단점도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 전단률이 증가 할수록 전단점도가 일정하게 감소한다는 사실도 확인되었다.

<51> 도 5b는 상기 제조된 자기유변유체의 자기장에 따른 전단응력의 변화를 관찰하여 그래프로 나타낸 것이다. 측정결과, 전단응력이 자기장에 따라서 높아지며, 전단률이 증가하여도 전단응력에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

<52> **<실험예 4> 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자를 포함하는 자기유변유체의 분산 안정성 관찰**

<53> 도 6a는 폴리메틸 메타아크릴레이트로 코팅된 카보닐철을 이용하여 제조된 자기유변유체의 분산 안정성을 관찰하기 위하여, 순수한 카보닐철로 만든 자기유변유체와 실시예 2에 의하여 제조된 자기유변유체를 각각 준비된 시약병에 담은 후 36시간이 경과한 후에 관찰한 사진이다. 도 6a의 사진에 나타난 바와 같이, 오른쪽의 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자로 이루어진 자기유변유체는 미소한 양의 침전만 발생하였으나, 왼쪽의 순수한 카보닐철로 이루어진 기존의 자기유변유체는 대부분의 카보닐철 입자가 침강되었음을 알 수 있었다. 도 6b는 35시간 동안의 두 자기유변유체의 침강도 변화를 나타낸 그래프로서, 폴리메틸 메타아크릴레이트로

코팅한 자성 복합체 입자는 순수한 카보닐철 입자보다 침강도가 약 20%정도 낮은 것으로 확인되었다. 이로써, 폴리메틸 메타아크릴레이트의 코팅에 의하여 카보닐철 입자의 분산 안정성이 현저하게 향상되었음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

<54> 도 1a는 본 발명에 따른 실시예 1에 사용되는 원재료인 카보닐철의 30000배로 확대된 SEM 사진이다.

<55> 도 1b는 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 제조된 자성 복합체 입자의 15000배로 확대된 SEM 사진이다.

<56> 도 2a는 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 제조된 자성 복합체 입자의 TEM 사진으로서, 카보닐철 입자에 PMMA가 코팅되었음을 보여준다.

<57> 도 2b는 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 제조된 자성 복합체 입자의 TEM 사진으로서, 도 2a의 확대사진이다.

<58> 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자의 화학적 구조를 나타내는 FT-IR 그래프이다.

<59> 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자의 자기적 성질을 VSM(vibrating sample magnetometer)을 통하여 나타낸 것이다.

<60> 도 5a는 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자를 포함하는 자기유변유체의 자기장에 따른 전단점도의 관계를 나타낸 것이다.

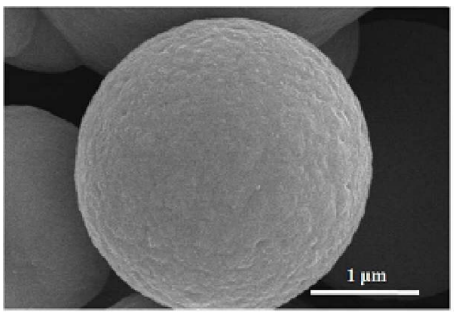
<61> 도 5b는 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자를 포함하는 자기유변유체의 자기장에 따른 전단응력의 관계를 나타낸 것이다.

<62> 도 6a는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 폴리메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자를 포함하는 자기유변유체의 분산 안정성을 보기 위해 시약병에 담은 후 36시간이 경과한 후의 사진이다.

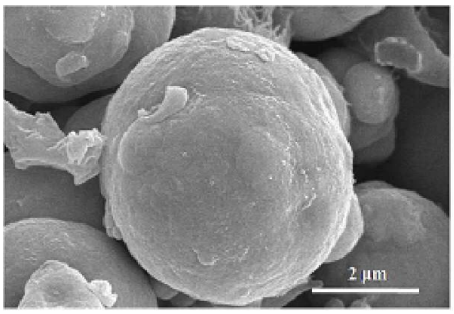
<63> 도 6b는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 폴리 메틸 메타아크릴레이트/카보닐철 자성 복합체 입자를 포함하는 자기유변유체의 분산 안정성을 시간에 따른 침강도(sedimentation ratio)의 변화로 나타낸 그래프이다.

도면

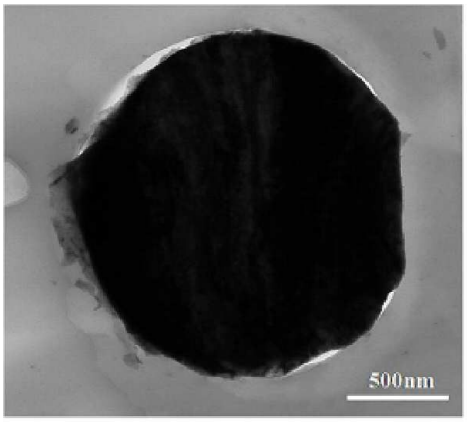
도면1a



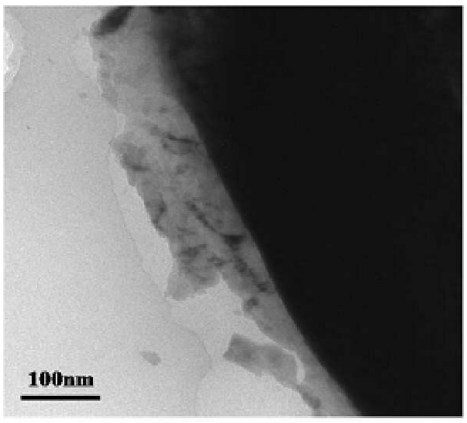
도면1b



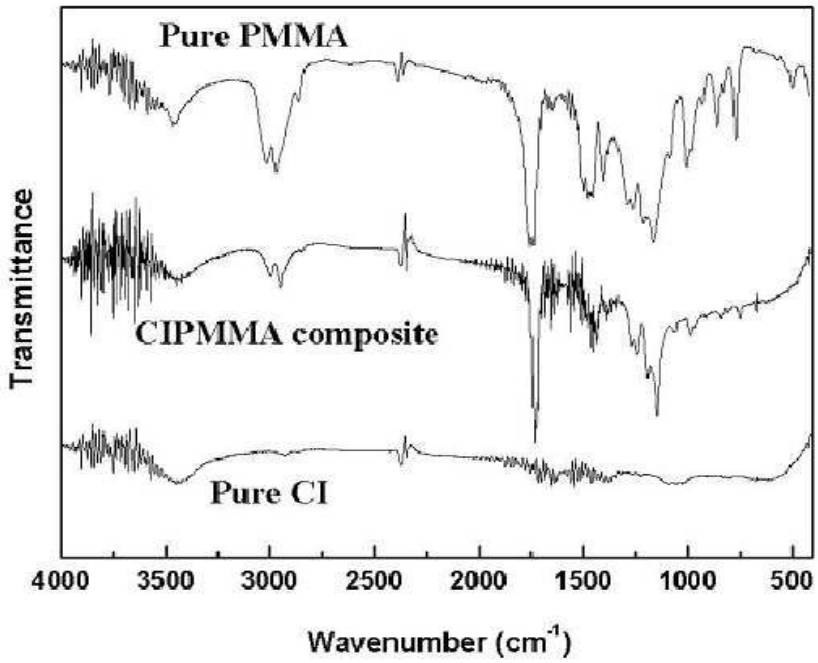
도면2a



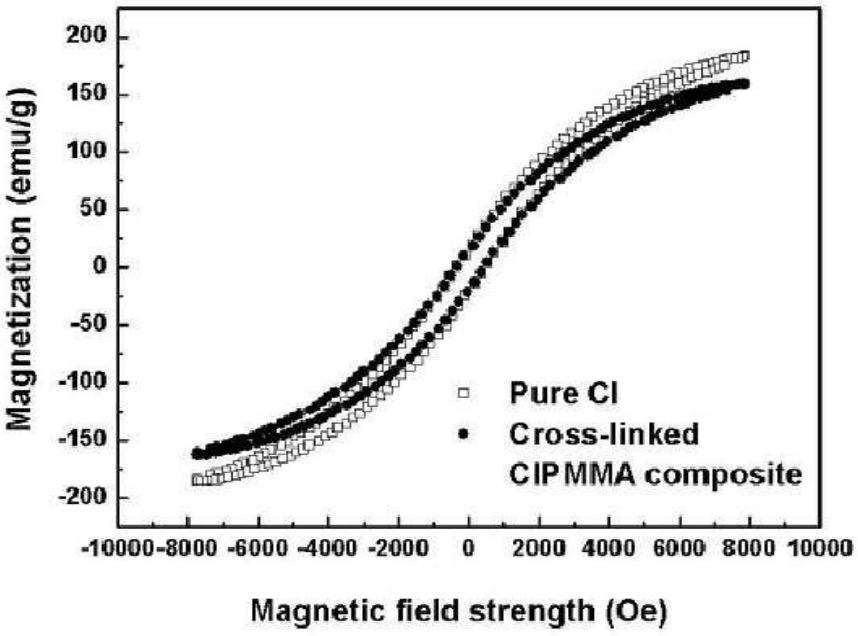
도면2b



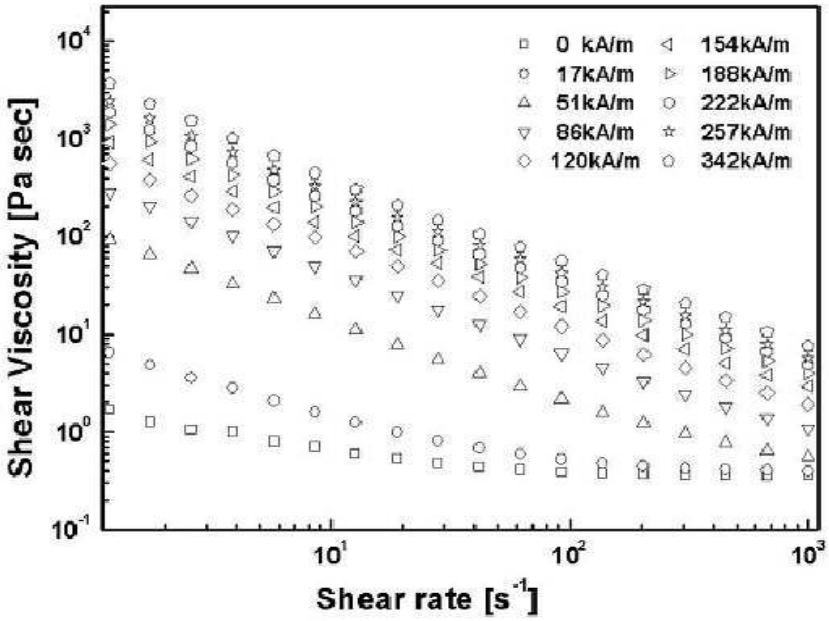
도면3


Pure PMMA
CIPMMA composite
Pure CI
Transmittance
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm-1)

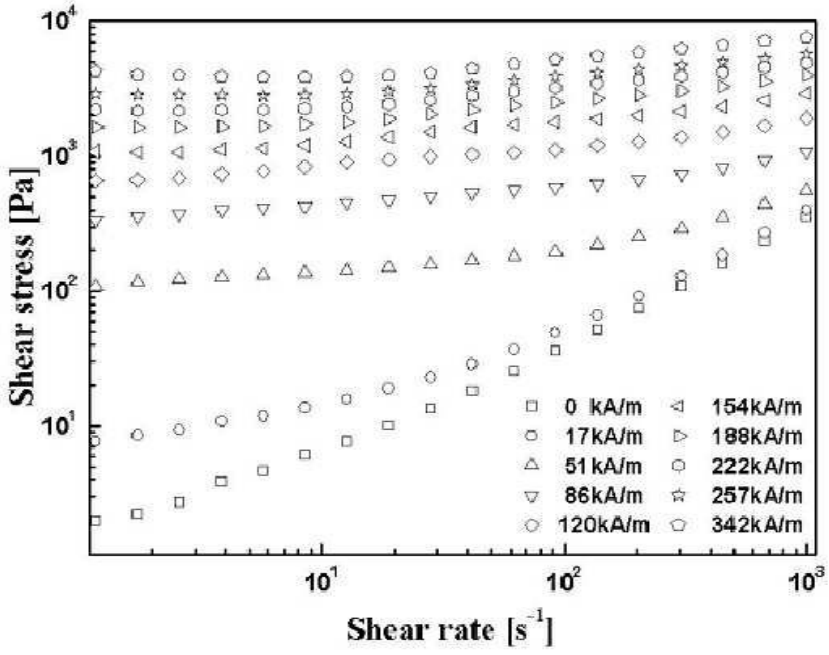
도면4


Magnetization (emu/g)
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
-10000 -8000 -6000 -4000 -2000 0 2000 4000 6000 8000 10000
Magnetic field strength (Oe)
Pure CI
Cross-linked
CIPMMA composite

도면5a


Shear Viscosity [Pa sec]
Shear rate [s-1]
0 kA/m
17kA/m
51kA/m
86kA/m
120kA/m
154kA/m
188kA/m
222kA/m
257kA/m
342kA/m

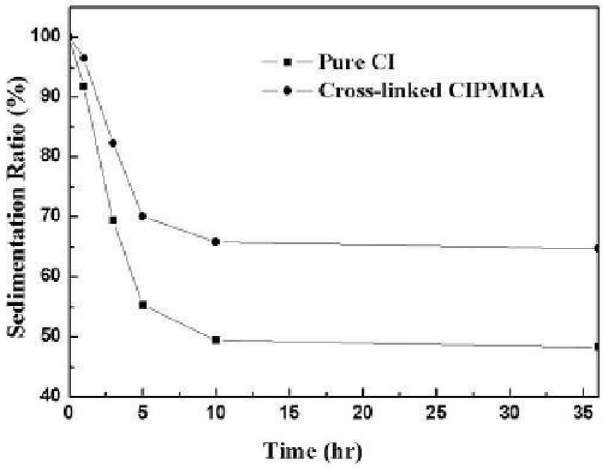
도면5b


Shear stress [Pa]
Shear rate [s-1]
0 kA/m
17kA/m
51kA/m
86kA/m
120kA/m
154kA/m
188kA/m
222kA/m
257kA/m
342kA/m

도면6a


CI
CIPMMA

도면6b


Pure CI
Cross-linked CIPMMA
Sedimentation Ratio (%)
Time (hr)
100
90
80
70
60
50
40
0
5
10
15
20
25
30
35