(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0081799
(43) 공개일자 2010년07월15일

(51) Int. Cl.
H01F 1/44 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
C08F 8/28 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0001203
(22) 출원일자 2009년01월07일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이루브리컨츠 주식회사
서울시 종로구 서린동 99
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
김학묵
대전광역시 유성구 관평동 중앙하이츠빌 302동 802호
박삼룡
대전 유성구 관평동 테크노벨리아파트 407동 1102호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

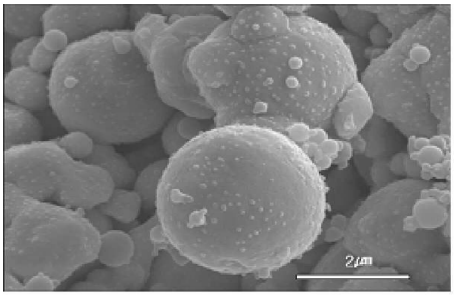
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 폴리비닐부티랄과 카르보닐 아이언을 이용한 자성 복합체 입자 및 자기유변유체 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 자기장에 따라 유변 성질이 변화하는 자기유변유체 제조에 있어서, 유체에 분산되는 주원료인 자성입자를 합성하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butyral)를 카르보닐 아이언(Carbonyl iron)에 코팅하여 자성 복합체입자를 합성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 자기적 성질이 우수한 카르보닐 아이언과 낮은 밀도와 고 충격저항을 갖는 합성수지인 폴리비닐부티랄의 유/무기 하이브리드는 제조가 용이할 뿐 아니라, 기존의 자성입자로 사용되던 순수한 카르보닐 아이언보다 유체 내에서의 분산성 및 표면성질이 우수한 특징을 갖는다.

대 표 도 - 도1b



(72) 발명자

박철우

대전광역시 대덕구 송촌동 선비마을아파트 302동 1303호

양시원

대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 102동 1102호

최형진

서울 양천구 신정동 311 신시가지아파트 1024동 501호

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 제1 용매에 폴리비닐부티랄을 용해시키고, 카르보닐아이언을 상기 제1 용매에 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 폴리비닐부티랄이 용해되지 않는 제2 용매에 상기 분산용액을 가한 후 교반 하에서 상기 제1 용매를 휘발시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기유변유체용 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (b)단계 중에 비이온 계면활성제 및 저분자량의 계면활성제를 더욱 첨가하는 것을 특징으로 하는 자기유변유체용 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리비닐부티탈에 대한 상기 카보닐 아이언의 중량비가 2~4: 1인 것을 특징으로 하는 자기유변유체용 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 용매는 아세톤, 클로로포름, THF, 및 에틸아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자기유변유체용 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제2 용매는 물인 것을 특징으로 하는 자기유변유체용 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제는 PEGn-PPGm-PEGn, 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르, 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 모노라우레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자기유변유체용 자성 복합체 입자의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따라 제조된 자성 복합체 입자는 그 크기가 4~10㎛이고, 복합체의 밀도가 6.5~7.5g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 자성 복합체 입자.

청구항 8

제7항에 따른 자성복합체 입자를 70~85 중량% 포함하며, 상기 자성복합체 입자가 비자성의 분산매질에 분산된 것을 특징으로 하는 자기유변유체.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 분산매질은 YUBASE Oil, Polyalphaolefin(PAO), 실리콘 오일, 트랜스포머 오일(transformer oil), 트랜스포머 인슐레이팅 용액, 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 군에서 선택된 단독 또는 혼합유분인 것을 특징으로 하는 자기유변유체.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 자기유변유체는 중량평균분자량이 2,000 ~ 3,000인 폴리 알케닐 호박산 아미드 분산제를 더 포함한 것을 특징으로 하는 자기유변유체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기장에 따라 유변 성질이 변화하는 자기유변유체 제조에 있어서, 유체에 분산되는 주원료인 자성입자를 합성하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 낮은 밀도와 고 충격저항을 갖는 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butyral)을 자기적 성질이 우수한 카르보닐 아이언(Carbonyl iron)에 코팅하여 자성 복합체입자를 합성하는 방법 및 이를 포함한 자기유변유체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자기 유변 유체(Magnetorheological Fluid)는 자기장이 주어짐에 따라 유변 물성이 급격히 변하는 물질로, 자기장이 주어지면 자유롭게 흐르는 유체에서 높은 yield strength를 갖는 고체적 성질로 변하게 된다. 이러한 자기유변유체는 비 자성 용매(nonmagnetic solution)에 자성입자(magnetic particles)를 분산시킨 분산액(suspension)으로서, 외부로부터 제공되는 자기장의 크기에 따라 유변학적 거동과 전기적, 열적, 기계적 물리적 성질이 달라지는 자기유변현상 (이하 “MR”이라 한다)을 나타내는 유체를 말한다.

[0003] 이 유체는 단순히 외부 자기장의 인가에 의해서 10-100 kPa 이상의 높은 항복응력을 가지는 등 기계력을 제어할 수 있으며 단순한 자기장만의 인가에 의해서 부가적인 운동장치의 필요 없이 기계력을 제어할 수 있으므로 응용장치 설계의 단순화를 가져올 수 있다. 또한, 외부로부터의 인가된 자기장의 크기에 따라 유체특성이 달라지므로 자기장의 제어에 의해 유변학적 물성을 변화시킬 수 있으며 정밀한 유동 특성 제어가 가능하다.

[0004] 자기 유변 현상은 용매에 분산되어 있는 자성 입자들이 현탁액에 인가된 자기장에 따라 분극이 되어, 자기 쌍극자간에 인력이 작용하여, 인가된 자기장의 방향으로 사슬과 같은 구조를 형성하게 되고, 이 사슬구조들은 유체의 흐름이나 외부에서 가해지는 전단력에 저항을 보임으로써 유변학적 현상인 점도 및 항복응력을 상승시키는 것이다. 자기장이 유지되는 한 입자간의 사슬 구조는 가역적으로 다시 형성되고 유속이 적을수록 더 많은 입자가 사슬모양을 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 최소응력으로써 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 유변물성의 변화가 생긴다. 즉, 전단 속도가 낮은 영역에서는 자기장에 의해 입자의 상호작용이 활발해지면서 사슬을 유지할 수 있는 입자간의 인력이 우세하며, 높은 전단속도 영역에서는 흐름을 유도하는 유체역학적 힘(Hydrodynamic force)에 의해 입자간의 사슬모양구조가 파괴되면서 이 두 힘의 크기 차이에 의해 유변학적 거동을 설명할 수 있다. 즉, 자기유변유체 내의 입자가 자기장 방향으로 정렬하고 전단 저항이 증가하는 현상은 입자가 편극화되어 나타나는 상호간의 자기력에 기인한다. 점도의 향상과 더불어 항복응력은 자기유변 성질을 갖는 물질들의 유변학적 거동이 실제 공정 및 제품의 성능 평가에 있어서 본질적인 역할을 함으로써, 물질의 항복응력 및 관련 유변물성에 대한 성질이 중요하다. 또한 자기 유변 유체는 자기장이 인가되어 있지 않을 시에는 안정된 분산유체의 특성을 가지고 있어야하므로, 입자의 안정적인 분산이 중요하다.

[0005] 정상상태 전단 유동장에서 자기유변유체의 전단응력을 전단속도에 따라 측정하고, 이 응력 거동으로부터 전단속도를 영으로 외삽하여 구할 때 일반적으로 항복 응력 값으로 취한다. 전단속도를 조절하여 응력을 측정하는 방식의 실험에서 엄밀하게 전단속도가 영인 것을 포함하지 않는 유한한 전단 속도 영역에서만 측정이 가능하기 때문에 이때의 값을 동적 항복 응력으로 정의한다. 자기장 하에서 입자의 사슬구조를 형성하고 점도 및 항복 응력을 증가시키기 위하여, 입자 또는 매질 자체가 그들의 자기적 분극 현상에 의하여 상호 의존적으로 작용할 수 있다. 이런 성질은 기존의 고체에서의 단점으로 지적된 피로한도에 대한 유체의 영구성과 고체의 토크(Torque) 전달의 이점을 동시에 가지게 되므로 장치설계상 많은 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라, 이러한 반응은 10-3초 수준으로 매우 빠르며 가역적 반응으로 나타나므로 연속 가변적인 실시간 동작을 가능하게 한다. 이런 장점들은 종래의 기계시스템에서 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 할 수 있기 때문에 신개념의 지능형 시스템으로서 각광을 받고 있다.

[0006] 자기유변유체는 응용장치에서 중요한 요소로써 낮은 초기점도 및 분산안정성, 외부장하의 높은 전단 응력과 낮은 전력 소모 등을 만족시킨다는 큰 장점을 가지고 다양한 응용이 가능하며, 이러한 특성은 기존의 복잡한 기계식 시스템을 대체하여 시스템을 전반적으로 소형화 및 경량화하거나 그 구조를 단순화시킬 수 있을 뿐만

아니라, 자기장에 대한 유체의 빠른 응답성과 유변효과의 가역성을 이용하여 공학 분야, 특히 자동차의 댐퍼(damper) 시스템, 충격 흡수기(shock absorber), 엔진마운트(engine mount), 유량제어용 밸브 시스템 및 위치정함(positioning), 로봇(Robot), 액츄에이터(actuator) 등의 광범위한 분야에 응용이 가능하다.

[0007] 일반적으로 자기유변유체는 빙햄 모델(Bingham model)로써 자기장에 의해 유도된 응력 전달의 정도를 파악할 수 있는 기준이 되는 항복 응력(yield stress)을 보여준다. 즉, 자기유변유체가 강한 자기장을 받았을 때 충분히 작은 전단율 구간에서는 전단응력이 일정한 값을 갖는 고체의 성질을 가지는 것을 의미하며, 전기장의 세기가 증가할수록 사슬의 형성이 단단하여 강한 외력에도 사슬모양을 그대로 유지할 수 있다. 대부분의 자기 유변 유체는 입자의 부피 분율이 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 현격하게 점도 및 응력 향상 현상을 보인다.

[0008] 일반적인 입자 자기 쌍극자 메커니즘에 따르면, 편극화 성향이 크고 자성특성이 높은 카르보닐 아이언과 같은 Soft magnetic 물질을 사용해야한다. 그러나 이러한 물질의 대부분은 높은 밀도와 불안정한 표면성질을 가지고 있다는 단점이 있다. 특히 높은 밀도는 자기 유변 유체가 평상시 안정된 유체로 존재하는 것에 큰 방해요인이 되며, 또한 자기장을 낮추거나 제거 하였을 때 재 분산이 어려운 문제점을 야기한다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 유체의 밀도를 높이고, 다양한 분산제를 넣어서 그 문제를 해결하는 것이 있었다. 이러한 분산력을 증가시키기 위해 입자와 입자사이의 입체장애를 발생시키는 목적으로 유체에 폴리머를 녹여서 폴리머 젤 형태를 만들었다. [“Development and characterization of hydrocarbon polyol polyurethane and silicone magnetorheological polymeric gels”, Journal of Applied Polymer Science 2003, Vol. 92 (2), p. 1176]. 그러나 이러한 것은 자기장이 없는 상황에서도 상당히 높은 점도를 보이므로 범위를 조절하는데 어려움이 많다. 또한 분산안정성을 높이는 하나의 방법으로 유화방울에 물을 넣고 이중 안정층을 만들어 자성입자를 포집하는 방법을 연구하였다. 즉 친수성으로 표면 처리된 자성입자와 물과의 인력이 작용하여 물의 유화 상에 자성입자가 존재하게 함으로써, 분산성을 향상시킨 것이다. [“Rheological properties and stabilization of magnetorheological fluids in a water-in-oil emulsion”, Journal of Colloid and Interface Science 2001, Vol. 241 (1) p. 349]. 하지만 이 방법은 오랜 안정성 유지가 어렵고 device 에 적용하였을 때 자기장에 따른 가역적인 작용을 할 수가 없다는 문제가 있다.

[0009] 입자의 사이즈도 유체의 레올로지에 아주 큰 영향을 미치는데, 큰 입자(㎛)의 경우 그것보다 작은(nm) 입자보다 높은 항복응력(yield stress)을 가지며, 만약 입자의 사이즈가 10㎛보다 크다면 입자의 무게 때문에 침전이 일어날 것이고, 이것은 MR유체의 안정성을 유지하는데 방해가 될 것이다. 그렇다고 해서 자성입자와 비자성 용매간의 비중차이에 의한 분산문제를 해결하기 위해서 사이즈가 작은 자성입자를 넣는다고 하면, 항복응력이 현격히 감소하는 문제도 발생하기 때문에 이런 문제를 해결하기 위해 마이크론 사이즈의 입자에 나노사이즈의 입자를 20%정도 섞으면 오히려 magnetorheological property가 증가하고, MR유체의 안정성을 유지하는데 큰 도움이 된다. 하지만 이러한 여러 연구도 입자자체의 밀도를 해소하기보다 외부의 영향을 더욱 고려한 방법이어서 한계가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 이에 본 발명자들은 자성입자로써 고분자로 코팅된 카르보닐 아이언의 복합체와 유기 용매로 구성되는 자기유변유체의 시스템으로 MR 효과를 갖는 자성 입자의 개발을 통하여 기존의 MR 효과를 갖는 철 입자만의 시스템과 비교하였을 경우 MR효과를 유지하면서, 분산안정성을 높여 본 발명을 완성하였다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 유기 용매 및 광유계 탄화수소 기유, 합성 기유와의 친화성을 높이고, 입자의 밀도를 낮추어 용매에 분산이 잘되어 분산성 향상이 안정적이며, 높은 항복응력을 가지도록, 쉽고 간단한 방법으로 자성 입자인 카르보닐 아이언에 표면성질이 우수한 폴리부티랄을 코팅하여 자성복합체 입자를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의하여 제조된 자성 복합체입자를 포함하는 자기유변유체를 제공함에 있다.

과제 해결수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 자성복합체 입자의 제조방법은,

[0014] (a) 제1 용매에 폴리비닐부티랄을 용해시키고, 카르보닐아이언을 상기 제1 용매에 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계; 및

[0015] (b) 상기 폴리비닐부티랄이 용해되지 않는 제2 용매에 상기 분산용액을 가한 후 교반 하에서 상기 제1 용매를 휘발시키는 단계를 포함하며,

[0016] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 자성유변유체는 상기 방법에 따라 제조된 자성복합체 입자를 70~85 중량% 포함하며, 상기 자성복합체 입자가 비자성의 분산매질에 분산되어 있음을 특징으로 한다.

효 과

[0017] 본 발명에 따르면 자성입자인 카르보닐 아이언에 폴리비닐부티랄을 코팅함으로써 자성은 기존의 자성입자와 비슷하게 유지하면서도, 입자의 밀도를 낮추어 분산특성을 높이는 효과를 보일 수 있는 자기유변유체를 제공한다.

[0018] 이러한 특성은 자기장을 조정하여 클러치, 브레이크, 밸브 등과 같은 기계장치에 관한 응용이 가능하고, 자기유변유체는 실시간 기계장치의 연결부분에 응용과 함께 진동 컨드롤, 기계적 에너지 컨트롤에 관한 잠재적 응용분야에 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명은 비 자성 용매에 자성입자를 분산시킨 자기유변유체에 있어서, 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butyral)를 카르보닐 아이언(Carbonyl iron)에 코팅하여 자성 복합체 입자를 형성하는 방법 및 상기와 같이 형성된 자성 복합체 입자를 포함한 자기유변유체에 관한 것이다.

[0021]

[0022] 폴리비닐부티랄은 고무적인 성질과, 고분자의 성질이 우수하여, 에너지 관리로, 건물 외벽, 천장, 바닥, 내부창, 쇼 윈도우 창, 진열대 등에 널리 쓰이는 고분자 재료이다. 또한 카르보닐 아이언은 입자사이즈가 4-10 마이크론으로 자기 유변 유체에 적합한 입자크기를 가지고 있고, 대부분 구형형태를 취하고 있기 때문에 자기유변유체의 자성 재료로써 가장 많이 이용되는 물질이다. 상기에서 평균 입자크기가 4 ㎛보다 작으면, 항복응력이 현저하게 감소하는 문제가 있으며, 평균 입자크기가 10 ㎛보다 크면 입자 자체의 무게로 인하여 침전이 일어날 가능성이 있다.

[0023] 이러한 카르보닐 아이언을 폴리비닐부티랄로 코팅을 하면 자성입자로서의 성질은 유지하면서 입자의 밀도를 낮추고 카르보닐 아이언의 표면 성질을 우수하게 만드는 결과를 촉진하게 된다.

[0024] 본 발명은 자성 입자로써 폴리비닐부티랄의 낮은 밀도와 표면성질을 카르보닐 아이언의 자성특성에 첨가하여, 고유의 자성성질은 유지하고 밀도를 낮추어 분산안정성을 촉진 시키는 것이다.

[0025] 자성 입자인 카르보닐 아이언에 폴리비닐부티랄을 코팅하여 복합체를 만들어 자기유변유체를 제조한다. 폴리비닐부티랄을 코팅하는 방법은 상 분리 기법을 이용한다.

[0026] 상기 상 분리 기법은 용해도가 서로 다른 두 가지 용매를 이용하여 고분자를 녹일 수 있는 제1용매에 코팅하는 고분자를 녹이고 코팅할 입자를 분산시켜 분산용액을 만든다. 고분자가 녹지 않는 제2용매에 위 분산용액을 넣고 교반하여 제1용매가 휘발할 때 까지 기다려 고분자를 코팅한다. 위 과정에서 상기 제2용액에는 입자와 고분자사이의 젖음도(wettability)를 높여주는 제1계면활성제와 물에서 코팅된 입자를 안정시켜주는 제2계면활성제 및 분산제를 넣어주어 만든다.

[0027] 카보닐 아이언과 폴리비닐부티랄과의 비율에 따라 코팅 효율보다는 코팅되는 두께, 즉 밀도가 다르게 나타난다. 코팅된 최종 입자의 밀도를 6.5~7.5g/cm^3로 한정하면 항복 응력 값은 비슷하지만 분산성은 증가하게 되므로 바람직하다. 따라서 밀도 6.5~7.5g/cm^3로의 코팅을 위해 카보닐 아이언과 폴리비닐부티탈과의 중량비를 2~4(카르보닐 아이언):1(폴리비닐부티랄)로 조절한다.

[0028] 상기 상 분리 기법에서 제1용매의 점도, 용해도상수, 휘발성이 입자 코팅에 영향을 주게 되는데, 아세톤, 클로로포름, THF, 에틸아세테이트 등의 유기용제가 사용될 수 있고, 그 중 아세톤이 가장 적절한 용매이다. 아세톤

은 점도가 낮고(0.306 cP, 25℃) 물과의 친화성이 좋으며, 가볍고 휘발성이 좋아 얇은 두께(최종 입자 밀도 6.5~7.5)로 고분자를 코팅하기에 적절하다.

[0029] 상술한 바와 같이 코팅된 최종 입자의 밀도를 6.5~7.5g/cm^3로 한정하였을 경우에는 순수한 카르보닐 아이언(밀도 7.8~8.1g/cm^3)에 비해 항복 응력 값은 비슷하지만 (도3b), 이것의 기계 장치 응용 시 가장 중요한 고려 요소의 하나인 분산성은 증가하게 되며, 이는 첨부된 도 4a, 4b에 의하여 확인할 수 있다.

[0030] 제2용매는 사용되는 고분자가 녹지 않는 용매가 적절하며, 그 중 물이 가장 적절하다.

[0031] 제1 계면활성제는 카르보닐 아이언과 친화성이 있으며 고분자를 포집할 수 있고, 물과도 친화할 수 있는 양쪽성 물질이 적절하며 그 예로 PEGn-PPGm-PEGn , 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르(polyoxyethylene octyl phenyl ether, $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)n$, 상품명 'Triton X-100'), 폴리옥시에틸렌 솔비탄 모노라우레이트(polyoxyethylene sorbitan monolaurate, 상표명 'Tween 20~80') 등의 Nonionic surfactant 계열이 적절하고, 그 중 아세톤과 물을 사용하는 경우 PEGn-PPGm-PEGn 삼블럭공중합체와 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르가 가장 적절하다. 그 중 폴리옥시에틸렌 옥틸 페닐 에테르의 경우 그 분자의 크기와 아세톤과의 친화성이 뛰어나다.

[0032] 제2계면활성제는 일반적인 저분자량의 계면활성제가 쓰일 수 있으며, 분산제는 수용성 고분자인 PVA(Polyvinyl alcohol)가 적절하다.

[0033] 상기 카보닐 아이언이 폴리비닐부티랄로 코팅된 자성 복합체 입자를 비자성 용매에 분산시킴으로써 자기유변유체를 제조할 수 있는데, 이 경우, 최종 자기유변유체 전체의 70 ~ 85 중량%의 자성 복합체 입자가 비자성 용매에 분산된 형태로 이루어지는 것이 바람직하다. 자성 복합체 입자의 양이 70 중량% 보다 적으면 흐름 특성이 너무 강해 알맞은 자기유변유체로 쓰이기 어렵고, 반대로 85 중량% 보다 많으면 입자가 너무 많아 초기 점도가 높고 분산성이 저하되는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0034] 본 발명에 있어 상기 자성입자에 대한 분산매질은 다양하게 사용될 수 있으나 자성입자들에 대해 안정적이어야 한다. 따라서 산화특성이 적은 오일이 사용되어야 한다. 효과적인 분산매질은 일반적으로 우수한 분산성을 보이고 초기의 낮은 점도와 높은 밀도를 가지며, 높은 끓는점으로 휘발성과 증발성이 낮아야 하고, 화학적으로 안정하며, 통상의 작동 온도 범위 내에서 적절한 안정성을 갖는 것이 바람직하다. 따라서 본 발명에는 YUBASE Oil, Polyalphaolefin(PAO)와 같은 광유계 탄화수소 기유 및 합성 기유를 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 군에서 선택된 단독 또는 이들의 혼합 형태로 사용될 수 있다. 그 중에서 광유계 탄화수소 기유 및 합성 기유는 윤활제로 산화안정성, 화학적 안정성 및 저온 성능이 우수하여 넓은 온도 범위에서 사용이 가능 하며, 기계 장치의 고무 및 부품들과의 상응성이 뛰어나 적절하게 사용될 수 있다. 또한 점도 및 밀도조절이 용이하여 다양한 응용분야에 맞추어 사용할 수 있다.

[0035] 또한 입자의 더 좋은 분산을 위해 분산제가 쓰이며, 본 발명에서는 중량평균분자량이 2,000 ~ 3,000인 폴리 알케닐 호박산 아미드를 사용하였다. 이는 카르보닐 이이언 입자와의 친화력이 좋으며 분자량이 적절하여 입자의 분산향상에 적합하게 활용될 수 있다. 상기 분산제는 전체 유체의 중량을 기준으로 0.05 ~ 3 중량%가포함될 수 있다.

[0036] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 살펴보지만 하기 실시예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[0037] <실시 예 1>

[0038] 자성입자인 카르보닐 철에 폴리비닐부티랄 코팅

[0039] 폴리비닐부티랄 고분자(MW=220,000) 15g를 아세톤 80ml에 녹인 다음, 카르보닐 아이언 50g을 증류수 400ml, 폴

리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol) 안정제 2 25g, 유화제 10g, 및 삼블럭 공중합체인 $PEG_{15}PPG_{53}PEG_{15}$ 30ml(이에 대신하여 polyoxyethylene sorbitan monolaurate(Tween 20~80™, 도 1c) 또는 polyoxyethylene octyl phenyl ether(Triton X-100™, 도 1d) 1 중량%를 사용할 수 있다)를 용액에 첨가한 후 빠르게 카르보닐 아이언을 교반시킨다. 이렇게 분산된 것을 미케니컬 오버헤드 스터러(Mechanical Overhead Stirrer)를 이용하여 교반을 시킨다. 24시간 동안 교반 후에 아세톤이 대부분 증발 되면, 폴리비닐부티랄은 카르보닐 아이언에 흡착되어 남게 된다. 이렇게 폴리비닐부티랄로 코팅된 카르보닐 아이언 입자는 증류수를 이용하여 세척한다.

[0040] <실시 예 2>

[0041] 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언의 복합체를 이용한 자기 유변 유체 제조

[0042] 상기 방법으로 제조된 자성 입자는 구형이면서, 기존의 입자와 사이즈가 비슷하여 4-10마이크론 정도가 된다. 이러한 만든 복합체 입자의 밀도는 6.5~7.5g/cm^3범위로 순수한 카르보닐 아이언(밀도 7.8~8.1g/cm^3)에 대비 밀도 저하가 나타난다. 코팅된 복합체 입자 70~85 중량%를 광유계 탄화수소 기유(YUBASE Oil) 및 합성 기유(PAO)에 분산시켜 자기유변유체를 제조하였다. 이렇게 제조된 자기유변유체는 항복응력은 순수한 카르보닐 아이언 대비 비슷하게 나타나며 (도3b), 이것의 기계 장치 응용 시 가장 중요한 고려 요소의 하나인 분산성은 순수한 카르보닐 아이언 대비 큰 향상성을 나타낸다. (도 4a, 4b)

[0043] 상기에서 제조된 자성복합체 입자를 관찰하고 이를 이용한 자기유변유체의 MR 효과를 측정하기 위하여 하기와 같이 실험하였다.

[0044] <실험 예 1>

[0045] 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언 복합체 형태 관찰

[0046] 본 발명의 폴리비닐부티랄로 코팅된 카르보닐 아이언의 표면 관찰하기 위하여, SEM (S-4300, Hitachi, Japan)을 이용하여 확대하여 관찰하였다.

[0047] 도 1a는 순수한 카르보닐 아이언의 입자에 관한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 또한 도 1b 는 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언의 복합체 입자의 표면을 관찰 및 확대한 결과이다. 상기의 결과로부터, 순수한 카르보닐 아이언과 코팅된 것의 표면 모양이 변화된 것을 확인 할 수 있고, 따라서 폴리비닐부티랄이 카르보닐 아이언에 잘 붙어져 코팅되었음을 알 수 있다. 도 1c, 1d는 청구 항 2, 3에 나타낸 물질을 이용하여 합성한 복합체의 입자 표면을 관찰한 것이다.

[0048]

[0049] <실험 예 2>

[0050] 폴리비닐부티랄/카르보닐 철 복합체 입자의 화학적 구조 관찰

[0051] 상기 실시 예 1로부터 제조된 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언의 복합체 입자를 확인하기 위하여 FT-IR 을 통하여 관찰하였다. 도 2는 실시 예 1로부터 제조된 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언의 복합재의 FT-IR 결과를 보여주는 것이다. 각각 CI와 PVB, CI-PVB는 카르보닐 아이언, 폴리비닐부티랄, 복합체 입자를 나타낸다. 복합체 입자의 분자운동 특성 피크를 보면 카르보닐 아이언과 폴리비닐부티랄이 혼재 되어 있음을 보여준다.

[0052] <실험 예 3>

[0053] 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언 복합체 입자를 기본으로 한 자기유변유체

[0054] 도 3a는 실시 예 1로부터 제조된 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언의 복합체를 이용한 자기유변유체를 입자 무게비 70~85 wt%로 하여 전단 점도를 관찰하기 위하여, 자기장을 여러 가지 값으로 변화시켜 측정하였다. 상기 결과는 주어진 자기장의 세기가 강할수록 전단점도가 증가하였다. 또한 전단률이 증가할수록 일정하게 전단점도가 감소함을 볼 수 있었다.

[0055] 도 3b는 상기 제조된 자기유변유체의 자기장에 따른 전단응력의 변화를 관찰한 것이다. 측정결과 전단응력이 자기장에 따라서 높아지며, 전단률이 증가하여도 전단응력에는 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있었다.

[0056] <실험 예 4>

[0057] 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언 복합체 입자를 기본으로 한 자기유변유체의 분산 안정성 관찰

[0058] 도 4a 는 폴리비닐부티랄로 코팅된 카르보닐 철을 이용하여 제조된 자기 유변 유체의 분산 안정성을 관찰하기 위하여 준비된 시약병에 담은 사진이다. 도 4b 는 상기 시약병에 준비된 후 약 2일 즉 48시간이 지난 다음에 관찰한 자기 유변 유체의 사진이다. 도면과 같이 순수한 카르보닐 아이언으로만 만든 유체는 48시간이 지난 후 대부분이 감소하였지만, 폴리비닐부티랄로 코팅한 입자는 미소하게 침전되어, 위부분만 투명하게 보이는 것을 볼 수 있다. 이로써, 폴리비닐부티랄로 코팅한 뒤에 입자의 분산안정성이 높아졌음을 알 수 있다.

[0059] 본 발명에서는, 기존의 자성입자인 카르보닐 아이언에 폴리비닐부티랄을 이용한 코팅을 실시하여 이를 바탕으로 한 자기유변유체를 제조하였고, 이에 따라 제조된 자기유변유체는 상기 카르보닐 아이언의 높은 자기 쌍극자 성질로 인하여 빠르고 효과적인 MR 효과를 보이며, 한편으로 낮은 밀도를 가지고 높은 표면 안정성과 충격 안정성 등을 가진 폴리비닐부티랄로 높은 분산 안정성과 입자 안정성을 나타낼 수 있게 됨을 확인할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1a는 본 발명의 실시 예 1의 원재료인 카르보닐 아이언의 SEM 사진으로써 30000배로 확대된 것이다.

[0061] 도 1b는 본 발명의 실시 예 1의 복합재의 SEM 사진으로써 30000배로 확대된 것이다.

[0062] 도 1c는 본 발명의 실시예 1의 삼블럭 공중합체 대신 Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate (Tween 20) 사용한 복합재의 SEM 사진으로써 30000배로 확대된 것이다.

[0063] 도 1d는 실시예 1의 삼블럭 공중합체 대신 Polyethylene glycol octylphenyl ether (Triton X-100) 사용한 복합재의 SEM 사진으로써 30000배로 확대된 것이다.

[0064] 도 2는 본 발명의 실시 예 1에서 제조된 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언 복합입자의 화학적 구조를 FT-IR 을 통하여 나타낸 것이다.

[0065] 도 3a는 본 발명의 실시 예 2에서 제조된 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언 복합체를 바탕으로 한 자기 유변 유체의 자기장에 따른 전단점도의 관계를 나타낸 것이다.

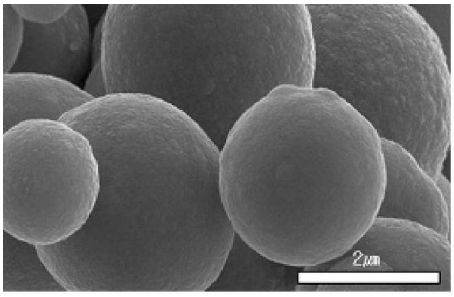
[0066] 도 3b는 본 발명의 실시 예 2에서 제조된 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언 복합체를 바탕으로 한 자기 유변 유체와 순수한 카르보닐 아이언의 자기장에 따른 전단 응력의 관계를 나타낸 것이다.

[0067] 도 4a는 본 발명의 실시 예 2에서 제조된 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언 복합체를 바탕으로 한 자기 유변 유체의 분산 안정성을 보기 위해 시약병에 담은 직후의 사진이다.

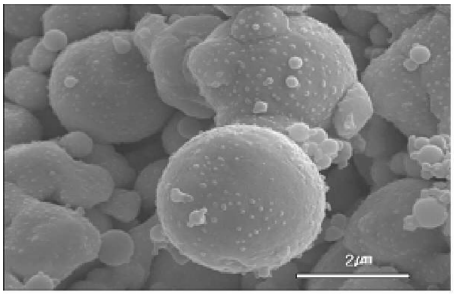
[0068] 도 4b는 본 발명의 실시 예 2에서 제조된 폴리비닐부티랄/카르보닐 아이언 복합체를 바탕으로 한 자기 유변 유체의 분산 안정성을 보기 위해 시약병에 담은 후 2일(48시간)이 경과한 후의 사진이다.

도면

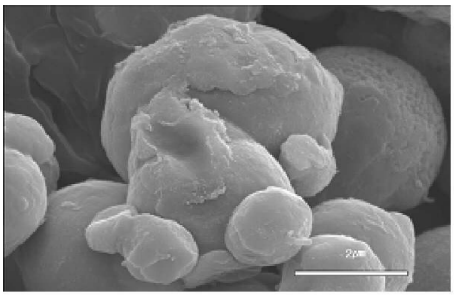
도면1a



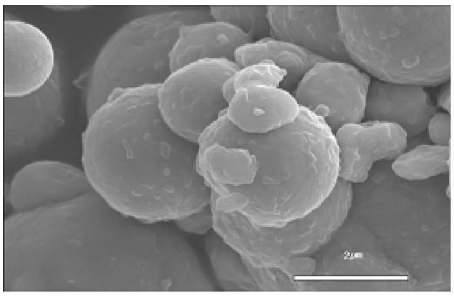
도면1b



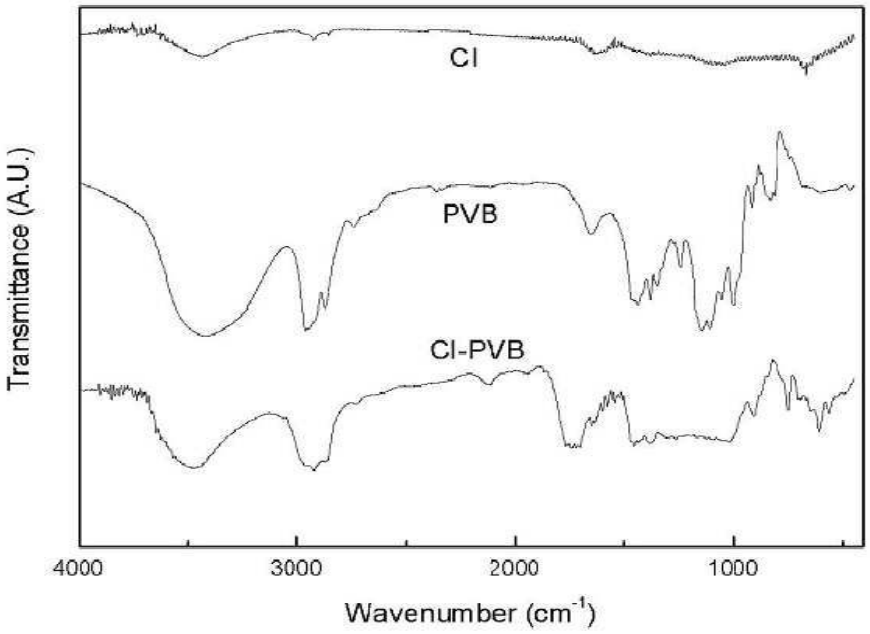
도면1c



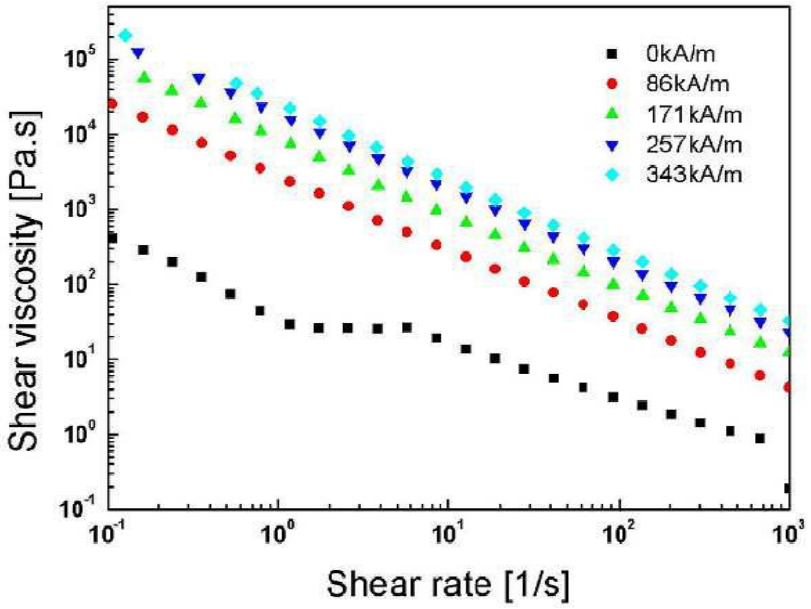
도면1d



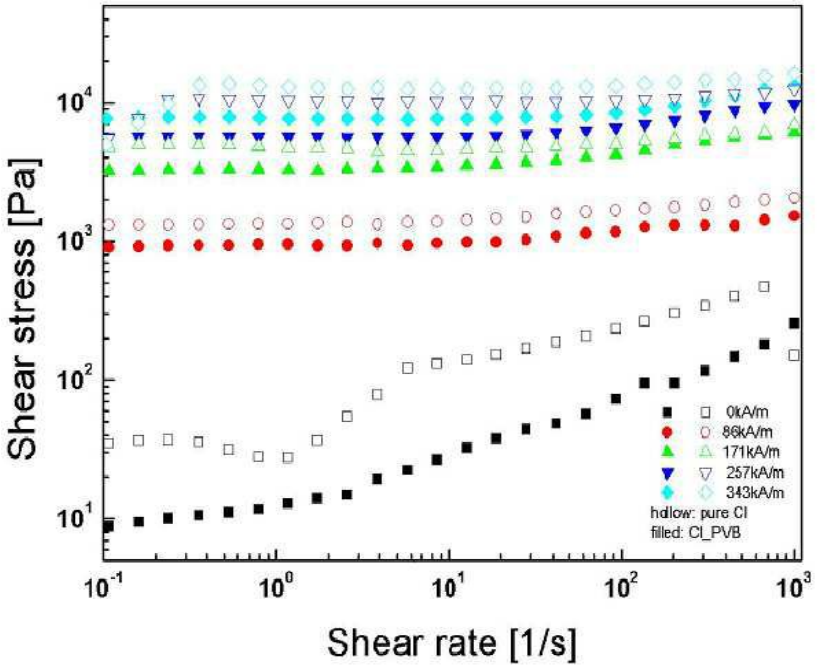
도면2


Cl
PVB
Cl-PVB
Transmittance (A.U.)
4000
3000
2000
1000
Wavenumber (cm-1)

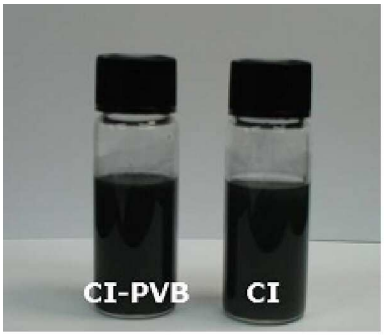
도면3a


0kA/m
86kA/m
171kA/m
257kA/m
343kA/m
Shear viscosity [Pa.s]
Shear rate [1/s]

도면3b



도면4a



도면4b

