



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월29일
(11) 등록번호 10-2016155
(24) 등록일자 2019년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 15/233 (2006.01) D06M 15/263 (2006.01)
D06M 23/08 (2006.01) F41H 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06M 15/233 (2013.01)
D06M 15/263 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0033480
(22) 출원일자 2018년03월22일
심사청구일자 2018년03월22일
(56) 선행기술조사문헌
JP2014205817 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
금오공과대학교 산학협력단
경상북도 구미시 대학로 61 (양호동)
(72) 발명자
백현중
부산광역시 금정구 금강로 503, 606동 404호 (구 서동, 롯데캐슬골드2단지)
손훈수
부산광역시 금정구 금강로 273, 201호(장전동, 박씨원룸)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성현

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이명선

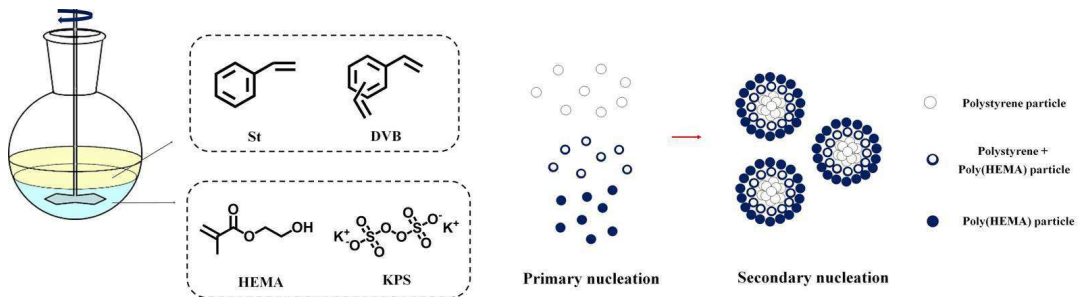
(54) 발명의 명칭 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 기존의 무기입자 보다 밀도가 낮아 경량화를 도모할 수 있으면서, 전단농화유체의 점조화 거동을 향상시킬 수 있는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 응집된 폴리스티렌으로 이루어지는 코어와, 상기 코어의 표면을 감싸는 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트(Polyhydroxyethyl methacrylate, PHEMA)로 이루어지는 셸을 포함하는 코어셸 구조 입자; 및 상기 입자가 분산된 분산 용매;를 포함하며, 상기 입자의 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트 몰비는 4 ~ 10 : 1인 것을 기술적 특징으로 한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

D06M 23/08 (2013.01)

F41H 1/02 (2013.01)

(72) 발명자

김경호

부산광역시 해운대구 선수촌로 122, 119동 104호(반여1동, 아시아선수촌아파트)

이영실

경상남도 통영시 비석1길 49, 102동 903호(태평동, 주영라이프아파트)

윤관한

경상북도 구미시 선기로 77, 105동 1301호(남통동, 남통e-편한세상아파트)

(56) 선행기술조사문헌

Study of the particles' structure dependent rheological behavior for polymer nanospheres based shear thickening fluid, W. Jiang 외 6명, Journal of Colloid and Interface Science, 413(2014), pp. 8-16 1부.*

SOFT MATTER, 2014, 10, 6286-6293

US20150005206 A1

KR1020150054033 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G01201706010218

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 섬유생활스트림간협력기술개발사업

연구과제명 (RCMS)자가응답형 유체를 이용한 경량화율 15% 유연 방탄 방검용 섬유제품 개발

기 여 율 1/1

주관기관 부산대학교 산학협력단

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

응집된 폴리스티렌으로 이루어지는 코어와, 상기 코어의 표면을 감싸는 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트 (Polyhydroxyethyl methacrylate, PHEMA)로 이루어지는 셸을 포함하는 코어셸 구조 입자; 및

상기 입자가 분산된 분산 용매;를 포함하며,

상기 입자의 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트 몰비는 4 ~ 7 : 1이고, 입자와 입자 또는 입자와 분산 용매 간 상호작용을 하는 PHEMA를 표면에 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체.

청구항 2

제1항에 있어서,

근접한 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트 사이 또는 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트와 분산 용매 사이의 수소결합, 반데르발스 힘 또는 전하 반발력에 의한 입자의 분포에 따라 점조화 거동이 결정되는 것을 특징으로 하는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분산 용매는 메틸렌글리콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 부틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코어셸 구조 입자의 직경은 500 내지 550nm인 것을 특징으로 하는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체.

청구항 5

스티렌, 하이드록시에틸메타크릴레이트(Hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 및 가교제를 혼합하는 제1단계;

질소 분위기 하에서 상기 혼합물을 중합 반응시키고, 건조하여 코어셸 구조 입자를 형성하는 제2단계; 및

분산 용매에 상기 코어셸 구조 입자를 첨가하고 교반하는 제3단계;를 포함하며,

상기 제1단계에서 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트의 몰비는 4 ~ 7 : 1이고, 입자와 입자 또는 입자와 분산 용매 간 상호작용을 하는 PHEMA를 표면에 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 코어셀 구조 입자의 직경은 500 내지 550nm인 것을 특징으로 하는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셀 구조 입자를 포함하는 전단농화유체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면에 PHEMA를 갖는 코어셀 구조 입자를 포함하는 전단농화유체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기존의 무기입자 보다 밀도가 낮아 경량화를 도모할 수 있으면서, 전단농화유체의 점조화 거동을 향상시킬 수 있는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셀 구조 입자를 포함하는 전단농화유체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 유체는 뉴토니안 거동과 비뉴토니안 거동을 나타내는 유체로 나뉜다. 뉴토니안 거동은 유체에 가해지는 전단 속도에 관계없이 점도가 일정한 거동을 말하며, 비뉴토니안 거동은 유체에 가해지는 전단 속도에 따라 점도가 변화하는 거동을 의미한다. 이 비뉴토니안 거동 중 하나인 점조화 거동(Shear thickening, Dilatant)은 점도가 없는 유체에 전단속도가 가해졌을 때 점도가 급격히 증가하는 거동을 말한다.

[0003] 점조화 거동을 가진 유체, 즉 전단농화유체는 같은 부피의 고체 물질에 비해 전단이 없을 때 유연하다는 장점이 있어서 주로 방탄복, 충격 흡수 장치, 제동 장치, 제어 장치 등과 같은 보호장비로 사용된다. 전단농화유체의 유변학적 성질은 입자의 모양과 크기, 입자 간 상호작용 및 입자의 물리적 매개변수에 영향을 받으며, 입자 간 상호작용은 입자의 표면 구조나 기능을 조정하여 제어 가능하다.

[0004] 구체적으로, 전단농화유체는 입자 및 입자를 분산시키는 매질로 구성되고, 상기 입자로는 실리카, 티타니아, 탄산칼슘 등과 같은 무기 입자를 이용한다. 그러나 상기 무기 입자를 포함한 전단농화유체는 무기 입자 자체를 구조적으로 변형하기가 어려우며, 높은 밀도를 가지는데, 특히 실리카 입자는 밀도가 약 2.65g/ml로 다소 무겁기 때문에 상대적으로 가벼운 폴리머 입자를 사용함으로써 경량화를 달성하기 위한 연구가 이루어지고 있는 실정이다.

[0005] 이에 따라, 본 발명자들은 이러한 점을 착안하여 무기입자 대신 폴리머 입자를 이용함으로써, 경량화를 도모할 수 있음은 물론 폴리머 입자의 표면 구조를 조정하여 기존의 무기입자를 이용한 유체의 점조화 거동보다 향상된 점조화 거동을 나타내는 전단농화유체를 제공하고자 노력하여 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-1234525 B1
 (특허문헌 0002) KR 10-1039127 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 무기입자 대신 폴리머 입자를 이용함으로써, 경량화를 도모할 수 있음은 물론 폴리머 입자의 표면 구조를 조정하여 기존의 무기입자를 이용한 유체의 점조화 거동보다 향상된 점조화 거동을 나타내는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셀 구조 입자를 포함하는 전단농화유체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 한편, 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셀 구조 입자를 포함하는 전단농화유체는

응집된 폴리스티렌으로 이루어지는 코어와, 상기 코어의 표면을 감싸는 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트 (Polyhydroxyethyl methacrylate, PHEMA)로 이루어지는 셸을 포함하는 코어셸 구조 입자; 및 상기 코어셸 구조 입자가 분산된 분산 용매;를 포함하며, 상기 코어셸 구조 입자의 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트 몰비는 4 ~ 10 : 1인 것을 특징으로 한다.

[0010] 한편, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체의 제조방법은 스티렌, 하이드록시에틸메타크릴레이트(Hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 및 가교제를 혼합하는 제1단계; 질소 분위기 하에서 상기 혼합물을 중합 반응시키고, 건조하여 코어셸 구조 입자를 형성하는 제2단계; 및 분산 용매에 상기 코어셸 구조 입자를 첨가하고 교반하는 제3단계;를 포함하며, 상기 제1단계에서 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트의 몰비는 4 ~ 10 : 1인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0011] 상기 과제에 해결 수단에 의해, 본 발명의 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체 및 이의 제조방법은, 코어셸 구조 입자의 코어로 폴리스티렌을 포함함으로써, 종래의 무기입자를 사용한 경우보다 낮은 밀도를 가지도록 하고, 표면 기능, 표면 전하 등을 조절하여 분자 구조와 표면 특성을 변경할 수 있으므로, 전단농화유체의 유동학적 특성을 제어할 수 있는 효과가 있다.

[0012] 또한, 코어셸 구조 입자의 외부 셸에 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트를 형성함으로써, 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트의 하이드록시기를 통한 입자 내, 입자와 입자 또는 입자와 분산 용매 간의 상호작용으로 전단농화유체의 유동학적 특성을 제어할 수 있다.

[0013] 또한, 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체는, 무기입자를 포함하는 종래의 전단농화유체보다 점조화 거동을 더 향상시킬 수 있으므로, 자기-반응 충격 저항장치의 개발에 활용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 스티렌 및 HEMA의 몰비에 따른 PS-PHEMA 입자의 크기 및 형상을 분석한 결과를 나타낸 것으로, 몰비가 (a)는 2:1, (b)는 4:1, (c)는 7:1, (d)는 10:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것이다.

도 2는 스티렌 및 HEMA의 몰비에 따른 PS-PHEMA 입자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 몰비가 (a)는 10:1, (b)는 7:1, (c)는 4:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것이다.

도 3은 스티렌 및 HEMA의 몰비에 따른 PS-PHEMA 입자를 기반으로 한 전단농화유체의 점조화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것으로, 몰비가 (a)는 4:1, (b)는 7:1, (c)는 10:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것이다.

도 4는 최대 분산 조건 하에서 스티렌 및 HEMA의 몰비가 (a) 4:1, (b) 7:1, (c) 10:1 로 합성된 PS-PHEMA 입자를 기반으로 한 전단농화유체의 점조화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 500nm의 직경 크기를 가지는 종래의 실리카 입자를 기반으로 한 전단농화유체의 점조화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시시에 따른 PS-PHEMA 입자를 기반으로 한 전단농화유체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 7은 스티렌 및 HEMA의 몰비에 따라 형성된 PS-PHEMA 입자를 개략적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 그리고 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하고자 하는 것이 아니다. 본 명세서에서 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0016] 이하, 첨부된 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세히 설명하기로 한다. 한편, 해당 기술분야의 통상적인 지식을 가진자로부터 용이하게 알 수 있는 구성과 그에 대한 작용 및 효과에 대한 도시 및 상세한 설명은 간략히 하거나 생략하고 본 발명과 관련된 부분들을 중심으로 상세히 설명하도록 한다.

- [0017] 본 발명의 일측면에 따르면, 응집된 폴리스티렌으로 이루어지는 코어와, 상기 코어의 표면을 감싸는 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트(Polyhydroxyethyl methacrylate, PHEMA)로 이루어지는 셸을 포함하는 코어셸 구조 입자; 및 상기 코어셸 구조 입자가 분산된 분산 용매;를 포함하며, 상기 코어셸 구조 입자의 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트 몰비는 4 ~ 10 : 1인 것을 특징으로 하는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체를 제공한다.
- [0018] 일반적으로 전단농화유체의 유동학적 성질은 입자의 모양과 크기, 입자 간 상호작용과 같은 입자의 물리적 매개 변수에 영향을 받는다. 즉 입자의 표면 구조 및 표면 기능을 조정하고 입자 간 상호작용을 통해 전단농화유체의 유동학적 특성을 제어할 수 있다.
- [0019] 경질의 폴리스티렌은 무기입자와 비교했을 때, 비교적 낮은 밀도를 가지며, 경도, 표면 기능, 표면 전하 및 크기를 조절하여 분자 구조와 표면 특성을 다양하게 변경할 수 있으므로, 유동학적 특성의 제어가 가능하다.
- [0020] 연질의 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트는 수소결합과 같이 입자 간 강한 상호작용을 할 수 있는 다수의 하이드록시기를 포함한다. 이러한 하이드록시기의 개수에 따른 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트와 분산 용매 사이의 상호작용을 통해 보다 균일한 입자 분포를 유도할 수 있다.
- [0021] 상기 코어셸 구조 입자는 가교제를 통해 상기 폴리스티렌 및 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트를 가교결합시켜 형성되며, 가교제로 디바이닐벤젠을 사용할 수 있다. 이렇게 제조된 코어셸 구조 입자의 직경은 500 내지 550nm 인 것을 특징으로 하며, 후술할 실험예에서 이를 자세히 살펴보기로 한다.
- [0022] 한편, 본 발명의 전단농화유체는 근접한 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트 사이 또는 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트와 분산 용매 사이의 수소결합, 반데르발스 힘 또는 전하 반발력에 의한 입자의 분포에 따라 점조화 거동이 결정되는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트의 몰비는 4 ~ 10 : 1인 것이 바람직한데, 스티렌의 몰비가 4 미만일 경우 전단농화유체 전체를 기준으로 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트의 비율이 상대적으로 증가하므로, 입자 간 수소결합, 반데르발스 힘으로 인해 입자 응집이 지나치게 발생하여 점조화 거동이 나타나지 않는다. 그리고 스티렌의 몰비가 10을 초과할 경우 전단농화유체 전체를 기준으로 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트의 비율이 상대적으로 감소하므로, 입자 간 상호작용이 일어나지 않고 지나치게 분산되어 있어 점조화 거동이 나타나지 않는다.
- [0024] 덧붙이자면, 적절한 입자 분포를 유도하여 높은 임계전단속도 및 점도를 확보하기 위하여, 코어셸 구조 입자는 전단농화유체 전체를 기준으로 50 내지 60 중량% 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 상기 분산 용매는 메틸렌글리콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 부틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다. 바람직하게는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 또는 테트라에틸렌글리콜일 수 있고, 더 바람직하게는 에틸렌글리콜을 사용할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 스티렌, 하이드록시에틸메타크릴레이트(Hydroxyethyl methacrylate, HEMA) 및 가교제를 혼합하는 제1단계; 질소 분위기 하에서 상기 혼합물을 중합 반응시키고, 건조하여 코어셸 구조 입자를 형성하는 제2단계; 및 분산 용매에 상기 코어셸 구조 입자를 첨가하고 교반하는 제3단계;를 포함하며, 상기 제1 단계에서 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트의 몰비는 4 ~ 10 : 1인 것을 특징으로 하는, 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자를 포함하는 전단농화유체의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 경질의 폴리스티렌은 무기입자와 비교했을 때, 비교적 낮은 밀도를 가지며, 경도, 표면 기능, 표면 전하 및 크기를 조절하여 분자 구조와 표면 특성을 다양하게 변경할 수 있으므로, 유동학적 특성의 제어가 가능하다.
- [0028] 연질의 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트는 수소결합과 같이 입자 간 강한 상호작용을 할 수 있는 다수의 하이드록시기를 포함한다. 이러한 하이드록시기의 개수에 따른 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트와 분산 용매 사이의 상호작용을 통해 보다 균일한 입자 분포를 유도할 수 있다.
- [0029] 상기 코어셸 구조 입자는 가교제를 통해 상기 폴리스티렌 및 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트를 가교결합시켜 형성되며, 가교제로 디바이닐벤젠을 사용할 수 있다. 이렇게 제조된 코어셸 구조 입자의 직경은 500 내지 550nm 인 것을 특징으로 하며, 후술할 실험예에서 이를 자세히 살펴보기로 한다.
- [0030] 한편, 본 발명의 전단농화유체는 근접한 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트 사이 또는 폴리하이드록시에틸메타

크릴레이트와 분산 용매 사이의 수소결합, 반데르발스 힘 또는 전하 반발력에 의한 입자의 분포에 따라 점조화 거동이 결정되는 것을 특징으로 한다.

[0031] 또한, 스티렌 및 하이드록시에틸메타크릴레이트의 몰비는 4 ~ 10 : 1인 것이 바람직한데, 스티렌의 몰비가 4 미만일 경우 전단농화유체 전체를 기준으로 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트의 비율이 상대적으로 증가하므로, 입자 간 수소결합, 반데르발스 힘으로 인해 입자 응집이 지나치게 발생하여 점조화 거동이 나타나지 않는다. 그리고 스티렌의 몰비가 10을 초과할 경우 전단농화유체 전체를 기준으로 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트의 비율이 상대적으로 감소하므로, 입자 간 상호작용이 일어나지 않고 지나치게 분산되어 있어 점조화 거동이 나타나지 않는다.

[0032] 덧붙이자면, 적절한 입자 분포를 유도하여 높은 임계전단속도 및 점도를 확보하기 위하여, 코어셸 구조 입자는 전단농화유체 전체를 기준으로 50 내지 60 중량% 첨가되는 것이 바람직하다.

[0033] 또한, 상기 분산 용매는 메틸렌글리콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 부틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다. 바람직하게는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 또는 테트라에틸렌글리콜일 수 있고, 더 바람직하게는 에틸렌글리콜을 사용할 수 있다.

[0034] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0035] <실시예>

[0036] (1) 재료

[0037] 알루미늄아 걸림을 각각 통과시켜 중합억제제가 제거된 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA)(Sigma, 97.0%), styrene(St)(Daejung, >99%) and divinylbenzene(DVB) (Sigma, 80%)을 준비하였다. 그리고 과산화칼륨(KPS, Sigma, > 99%)을 불순물을 제거하여 물에서 재결정화하였으며, 모든 실험에서 3차 증류수를 사용하였다.

[0038] (2) 표면에 PHEMA를 갖는 코어셸 구조 입자의 제조

[0039] 모든 코어셸 구조 입자(이하 "PS-PHEMA 입자"라 함)는 St 및 HEMA의 무유화제 유화 중합반응을 통해 합성되었으며, 계면활성제를 사용하지 않고 가교제로서 DVB, 개시제로서 KPS를 첨가하여 수행하였다.

[0040] 구체적으로, 무유화제 유화 중합반응은 1,000mL 둥근 바닥 플라스크에 일정한 양의 St 및 HEMA 단량체, DVB, KPS, 증류수를 첨가하고, 이 혼합물을 N_{2(g)}로 최소 20분 동안 버블링시켜 탈산소화시켰다. 이후 질소 분위기 하에서 중합반응을 수행한 후, 원심분리를 통해 생성물을 분리 및 수득하였으며, 이를 30℃의 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0041] (3) PS-PHEMA 입자 기반 전단농화유체의 제조

[0042] 모든 전단농화유체(이하 "STF"라 함)는 응집이 발생하지 않으며, 최대 PS-PHEMA 입자 함량을 가지도록 준비하였다. 구체적으로, 50wt%의 PS-PHEMA 입자를 에틸렌 글리콜에 넣고, 12시간 동안 볼 밀러(ball miller)에서 혼합하여 균일한 현탁액을 제조한 다음, 최대 농도에 도달할 때까지 볼 밀러 내의 현탁액에 1 wt% PS-PHEMA 입자를 첨가하면서 더 교반하였다. 이 혼합물을 30분 동안 초음파 처리하여 기포를 제거하였다.

[0043] (4) 분석장치

[0044] 동적광산란(Dynamic light scattering, DLS) 데이터는 NanoBrook 90Plus Nanoparticle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation)를 통해 측정하였고, 전계 방출주사 전자 현미경 사진(FE-SEM, 20kV)는 Carl Zeiss Supra 25 FE-SEM를 통해 수집하였다. 투과 전자 현미경 사진(TEM)은 HITACHI H-7600 SEM을 통해 수집하였고, FT-IR 스펙트럼은 Nicolet 6700 푸리에 변환 적외선 분광기를 사용하여 4,000 내지 650cm⁻¹의 파장범위에서 측정되었으며, KBr 펠릿을 이용하였다.

[0045] (5) 유동학적 특성 분석방법

[0046] STF의 유동학적 특성은 회전 레오미터(DISCOVERY HR-2, TA Instruments)를 통해 측정하였다. 콘 및 플레이트 형상(D: 40mm, 2°)이 사용되었고, 실험은 25℃에서 흐름 스위프 모드(flow sweep mode)로 수행되었다. 로딩 효과를 제거하기 위해 예비 전단(1s⁻¹)을 5분 동안 적용하고, 각 실험은 실험 조건에 따라 5회씩 수행되었다.

- [0047] <실험예>
- [0048] (1) PS-PHEMA 입자의 구조 확인
- [0049] 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 PS-PHEMA 입자의 구조를 확인하기 위하여, 동적광산란(DLS) 분석, 주사전자현미경(SEM) 분석 및 투과전자현미경(TEM) 분석을 실시하였다.
- [0050] 관련하여 도 1은 스티렌 및 HEMA의 몰비에 따른 PS-PHEMA 입자의 크기 및 형상을 분석한 결과를 나타낸 것으로, 몰비가 (a)는 2:1, (b)는 4:1, (c)는 7:1, (d)는 10:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것이다. 이때 가교제의 몰비는 St의 10wt%로 고정시켰다.
- [0051] 도 1의 (a)는 [St]:[HEMA]=2:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것으로, DLS 분석 결과 약 350 내지 580nm 크기의 직경을 가지는 것으로 관찰되었고, SEM 분석 결과 고응집된 입자들을 관찰할 수 있었으며, TEM 분석 결과 입자의 표면이 고르지 못한 것을 확인하였다. 이는 입자 간 정전기적 반발력을 증가하는 PHEMA 간 수소 결합의 증가와 연관이 있는 것으로 판단된다.
- [0052] 도 1의 (b)는 [St]:[HEMA]=4:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것으로, DLS 분석 결과 약 520 내지 530nm 크기의 직경을 가지는 것으로 관찰되었고, SEM 분석 결과 [St]:[HEMA]=2:1인 경우보다 응집되어 있지 않고 균일하게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며, TEM 분석 결과 입자의 표면이 고르게 형성되어 완전한 구형에 가까운 형상을 확인하였다.
- [0053] 도 1의 (c)는 [St]:[HEMA]=7:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것으로, DLS 분석 결과 약 520 내지 530nm 크기의 직경을 가지는 것으로 관찰되었고, SEM 분석 결과 [St]:[HEMA]=4:1인 경우와 비슷하게 분포되어 있으며, TEM 분석 결과 입자의 표면은 다소 고른편이나 완전한 구형의 형상은 아닌 것을 확인하였다.
- [0054] 도 1의 (d)는 [St]:[HEMA]=10:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것으로 DLS 분석 결과 약 510 내지 520nm 크기의 직경을 가지는 것으로 관찰되었고, SEM 분석 결과 [St]:[HEMA]=4:1 및 7:1인 경우와 비슷하게 분포되어 있으며, TEM 분석 결과 입자 표면은 다소 고른편이나 완전한 구형의 형상은 아닌 것을 확인하였다.
- [0055] 상기의 결과로부터, PS-PHEMA 입자의 직경 크기는 St 및 HEMA의 몰비에 관계없이 약 500 내지 600nm이고, [St]:[HEMA]=2:1인 PS-PHEMA 입자를 제외한 입자의 SEM 분석 결과는 응집 없이 균일하게 분산되어 있으며, 입자의 합성 도중 단량체(St 및 HEMA)의 비율이 입자의 크기 및 분포에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있다.
- [0056] 이후 [St]:[HEMA]=2:1인 PS-PHEMA 입자를 제외하고, 4:1, 7:1 및 10:1인 PS-PHEMA 입자에 대해서만 실험을 진행하기로 한다.
- [0057] 도 2는 스티렌 및 HEMA의 몰비에 따른 PS-PHEMA 입자의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 몰비가 (a)는 10:1, (b)는 7:1, (c)는 4:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것이다.
- [0058] 도 2를 참조하면, 서로 다른 단량체 비로 제조된 PS-PHEMA 입자를 포함하는 STF는 모두 동일한 위치에 피크가 나타나 동일한 작용기를 가지고 있으나, 피크 면적은 입자의 HEMA 비율이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.
- [0059] 보다 구체적으로, [St]:[HEMA]=10:1, 7:1 및 4:1인 PS-PHEMA 입자에 대하여, 1601cm^{-1} , 1492cm^{-1} 및 1453cm^{-1} 에서 벤젠 고리에 대한 신축진동 피크가 관찰되었고, 3050cm^{-1} 에서 벤젠 고리의 C-H 결합에 대한 신축진동 피크가 관찰되었다. 이러한 피크들은 입자에 PS 및 DVB가 존재하는 것을 의미한다.
- [0060] 그리고 3600cm^{-1} 내지 3300cm^{-1} 사이의 넓은 피크는 PHEMA의 -OH기에 대한 신축진동에 해당되고, 1705cm^{-1} 에서의 피크는 C=O 결합에 대한 신축진동에 해당되며, 1155cm^{-1} 에서의 피크는 C-O 결합에 대한 신축진동에 해당된다. 이러한 피크들은 입자의 표면에 PHEMA가 존재하는 것을 의미한다.
- [0061] 상기의 결과로부터, PS 및 PHEMA가 DVB를 통해 가교 결합한 PH-PHEMA 입자가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0062] (2) PS-PHEMA 입자 기반 STF의 유동학적 특성 확인
- [0063] 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 PS-PHEMA 입자 기반 STF의 유동학적 특성을 확인하기 위하여, 서로 다른 단량체 비로 제조된 PS-PHEMA 입자를 기반으로 하여 점조화 거동을 분석하였다.

- [0064] 관련하여 도 3은 스티렌 및 HEMA의 몰비에 따른 PS-PHEMA 입자를 기반으로 한 전단농화유체의 점조화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것으로, 몰비가 (a)는 4:1, (b)는 7:1, (c)는 10:1인 PS-PHEMA 입자에 관한 것이다. 이때, 모든 PS-PHEMA 입자는 STF 전체를 기준으로 52wt% 첨가되었으며, [St]:[HEMA]=2:1인 PS-PHEMA 입자는 지나치게 응집되어 점조화 거동이 관찰되지 않아 제외하였다.
- [0065] 도 3을 참조하면, 임계전단속도는 [St]:[HEMA]=4:1인 PS-PHEMA 입자에서 가장 높게 측정되었으며, 입자 내 HEMA의 비율이 낮을수록 감소하였다. 이러한 결과는 스티렌이 표면에 결합된 PHEMA의 비율에 의존하는 것을 의미하며, 입자 표면 및 분산 용매 매트릭스 사이의 상호작용이 입자 표면에 형성된 하이드록시기의 수에 따라 증가하여서 보다 균일한 입자 분포를 유도하는 것을 나타낸다.
- [0066] 또한, 상기 분석 결과를 통해, 점도는 PS-PHEMA 입자가 2차원 층에 배열되는 임계전단속도 이하로 점차 감소함을 나타낸다. 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 PS-PHEMA 입자 기반 STF는 입자의 표면전하와, 대전된 개시제의 사용으로 인해 비교적 낮은 초기 점도를 나타냈지만, 다른 일반적인 STF와 마찬가지로, 점조화(Shear thickening, ST) 이전에 전단 유동화(Shear thinning)가 관찰되었다.
- [0067] 도 4는 최대 분산 조건 하에서 스티렌 및 HEMA의 몰비가 (a) 4:1, (b) 7:1, (c) 10:1 로 합성된 PS-PHEMA 입자를 기반으로 한 전단농화유체의 점조화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것이다. 이때 본 발명의 STF에서, PS-PHEMA 입자의 농도가 50wt%에서부터 혼합물이 액체로서 거동하는 최대 농도, 즉 최대분산점에 도달할 때까지 1wt%씩 증가시켰다.
- [0068] 도면을 참고하여 구체적으로 살펴보기에 앞서, 수력 클러스터 메커니즘(Hydro-cluster mechanism)에 따르면 점조화 거동은 전단에 의해 유도된 입자가 클러스터로 자기 조직화됨으로써 발생한다. 즉 높은 질량 비율에서 입자 간의 거리가 감소하여 유체역학적 힘을 통한 클러스터 형성이 촉진되며, 입자 분산의 정도는 점조화 거동에 강하게 영향을 미친다.
- [0069] 도 4를 참조하면, [St]:[HEMA]=4:1인 PS-PHEMA 입자 기반 STF의 분석 결과, PS-PHEMA 입자의 무게분율이 58wt%일 때 최대 분산 및 2,800Pa·s의 최대 점도가 관찰되었다(도 4의 (a) 참고).
- [0070] [St]:[HEMA]=7:1인 PS-PHEMA 입자 기반 STF의 분석 결과, PS-PHEMA 입자의 무게분율이 53wt%일 때 최대 분산 및 140Pa·s의 최대 점도가 관찰되었다(도 4의 (b) 참고). [St]:[HEMA]=10:1인 PS-PHEMA 입자 기반 STF의 분석 결과, PS-PHEMA 입자의 무게분율이 52wt%일 때 최대 분산 및 100Pa·s의 최대 점도가 관찰되었다(도 4의 (c) 참고).
- [0071] PS-PHEMA의 중량비에 따른 각 STF의 임계전단속도 및 최대 점도의 상세한 값은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0072]

단량체 비율 [St] : [HEMA]	Weight fraction (wt%)	Critical shear rate (s ⁻¹)	Maximum viscosity (Pa·s)
4 : 1	58 ^a	2.4	2800.2
	55	13.3	799.6
	52	61.2	105.0
7 : 1	53 ^a	23.7	222.0
	52	51.2	89.2
	50	117.8	19.2
10 : 1	52 ^a	31.6	84.4
	50	100.0	3.5

[0073] ^a최대 분산 조건(Maximum dispersion condition)

[0074] 상기 표 1을 참조하면, 무기 실리카 입자 또는 유기 PS로 제조된 STF와 비교할 때, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 PS-PHEMA 입자 기반 STF는 점조화 거동이 강하고, 높은 최대 점도 및 임계전단속도를 가진다. 따라서 PS-PHEMA 입자는 합성 과정에서 단량체의 성분비를 변화시킴으로써 입자의 표면 기능성, 유동학적 특성을 조정할 수 있다.

- [0075] 도 5는 500nm의 직경 크기를 가지는 종래의 실리카 입자를 기반으로 한 전단농화유체의 점조화 거동을 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [0076] 도 5를 참조하여 종래의 실리카 입자가 서로 다른 비율로 첨가된 전단농화유체의 점조화 거동을 살펴보면, 실리카 입자가 전단농화유체 전체를 기준으로 70.7 wt% 첨가되었을 때 $2.3s^{-1}$ 의 임계전단속도 및 $2,600Pa \cdot s$ 의 최대 점도가 관찰되었다.
- [0077] 이를 본 발명의 일실시예에 따른 전단농화유체와 비교해보면, 종래의 전단농화유체는 실리카 입자가 70.7wt% 첨가되었을 때 $2,600Pa \cdot s$ 의 최대 점도를 나타내는 반면, [St]:[HEMA]=4:1인 PS-PHEMA 입자를 이용한 본 발명의 전단농화유체는 PS-PHEMA 입자가 58wt% 첨가되었을 때 $2,800Pa \cdot s$ 의 최대 점도를 나타내므로, 본 발명의 PS-PHEMA 입자를 사용했을 때, 비슷한 크기의 실리카 입자를 사용했을 때보다 더 낮은 wt%에서 더 높은 최대 점도를 가지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 PS-PHEMA 입자를 이용한 전단농화유체가 갑옷 및 자체 반응 충격 저항장치에 적용될 수 있음을 의미한다.
- [0078] (3) PS-PHEMA 입자 기반 STF의 점조화 거동 메커니즘 확인
- [0079] 본 발명의 일실시예에 따른 PS-PHEMA 입자는 균질 응집 메커니즘(Homogeneous-coagulative mechanism, Dobrowolska et al. 2013)을 통해 계면활성제 없이 유화 중합반응으로 합성된다.
- [0080] 관련하여 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 PS-PHEMA 입자를 기반으로 한 전단농화유체의 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0081] 도 6을 참조하면, 스티렌은 비교적 소수성이고, PHEMA는 친수성이므로, 본 발명의 PS-PHEMA 입자는 단량체의 용해도 차이에 의해 두 단계를 거쳐 합성된다.
- [0082] 초기 단계에서는, 수분의 용해도 차이에 의해 다수의 HEMA와 소수의 스티렌이 용해되므로, 다수의 HEMA 및 소수의 스티렌의 중합에 의해 1차 입자가 형성된다. 그 후, HEMA가 많이 소모되고, 스티렌이 중합이 시작되어 PS와 PHEMA가 중합된 PS-PHEMA 입자, PS 및 PS가 포함된 1차 입자들이 혼합되어 존재한다.
- [0083] 후속적으로 입자의 응집은 2차 핵 형성 공정에서 일어나며, 친수성인 PHEMA 입자는 외부 셸 구조를 형성하고, 소수성인 PS 입자는 코어 상에 위치하게 된다.
- [0084] 도 7은 스티렌 및 HEMA의 몰비에 따라 형성된 PS-PHEMA 입자를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0085] 도 7을 참조하여 단량체의 몰비에 따른 PS-PHEMA 입자 구조를 살펴보면, HEMA의 비율이 증가할수록 입자 간 수소 결합이 증가하여 입자와 용매, 입자와 입자 간의 상호 작용이 강해져 응집되고, HEMA의 비율이 감소할수록 입자 간 수소 결합이 감소하여 입자와 입자 간 거리가 증가하여 분산되는 것을 확인할 수 있다.
- [0086] 앞서 살펴본 바와 같이, 점조화 거동은 입자 내(또는 입자 간)수소 결합, 입자 표면 전하에 의한 반발력, 반데르발스 힘과 같은 인력에 영향을 받는다. 이때 전단 흐름이 없는 경우 입자 간 반발력이 입자 사이의 인력보다 강하면 입자가 용매에 잘 분산될 수 있고, 높은 전단 흐름 하에서 입자 사이의 인력에 의해 입자 클러스터가 잘 형성되면 높은 점조화 거동을 얻을 수 있다. 즉, 적당히 강한 수소결합력 및 정전기적 반발력은 점조화 거동을 향상시키는 역할을 한다.
- [0087] 상기의 결과로부터, HEMA의 양이 많아지면 입자 간 수소결합과 입자-용매 간의 상호 작용이 강해지므로, 입자의 응집 및 분산을 유도하는 HEMA 비율을 통해 점조화 거동이 결정되는 것을 확인할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일실시예에 따른 PS-PHEMA 입자는 비교적 연질의 PHEMA 외부 셸과 경질의 PS 코어로 이루어진다. 또한, 본 발명의 STF는 상이한 비율의 PHEMA 및 PS로 제조된 PS-PHEMA 입자를 이텔린 글리콜에 블렌딩하여 제조하여 유동학적 특성을 분석하였다.
- [0089] 그 결과 입자 내의 단량체 비는 STF의 유동학적 특성에 크게 영향을 미쳤으며, 특히 [St]:[HEMA]=4:1인 PS-PHEMA 입자는 최대 점도가 $2,800Pa \cdot s$ 인 STF를 산출했으며, 이는 기존에 보고된 다른 폴리머 입자를 기반으로 하는 STF의 점도보다 높은 수치이다. 이는 입자와 용매 사이의 강력한 상호 작용 및 낮은 전단 속도에서 하전 입자 사이의 반발력으로 인해 발생하는 PS-PHEMA 입자의 높은 분산에 기인하는 것이다. 높은 전단 속도에서 입자 간 강한 수소 결합 또한 점조화 거동에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 이러한 PS-PHEMA 입자를 통해 연질의 셸 - 경질의 코어 구조가 점조화 거동에 어떻게 영향을 미치는지에 대한 이해를 높일 수 있고, PS-PHEMA 입자를 포함하는 STF는 자기-반응 충격 저항장치(self-responsive impact resistance device)의 개발에 활용될

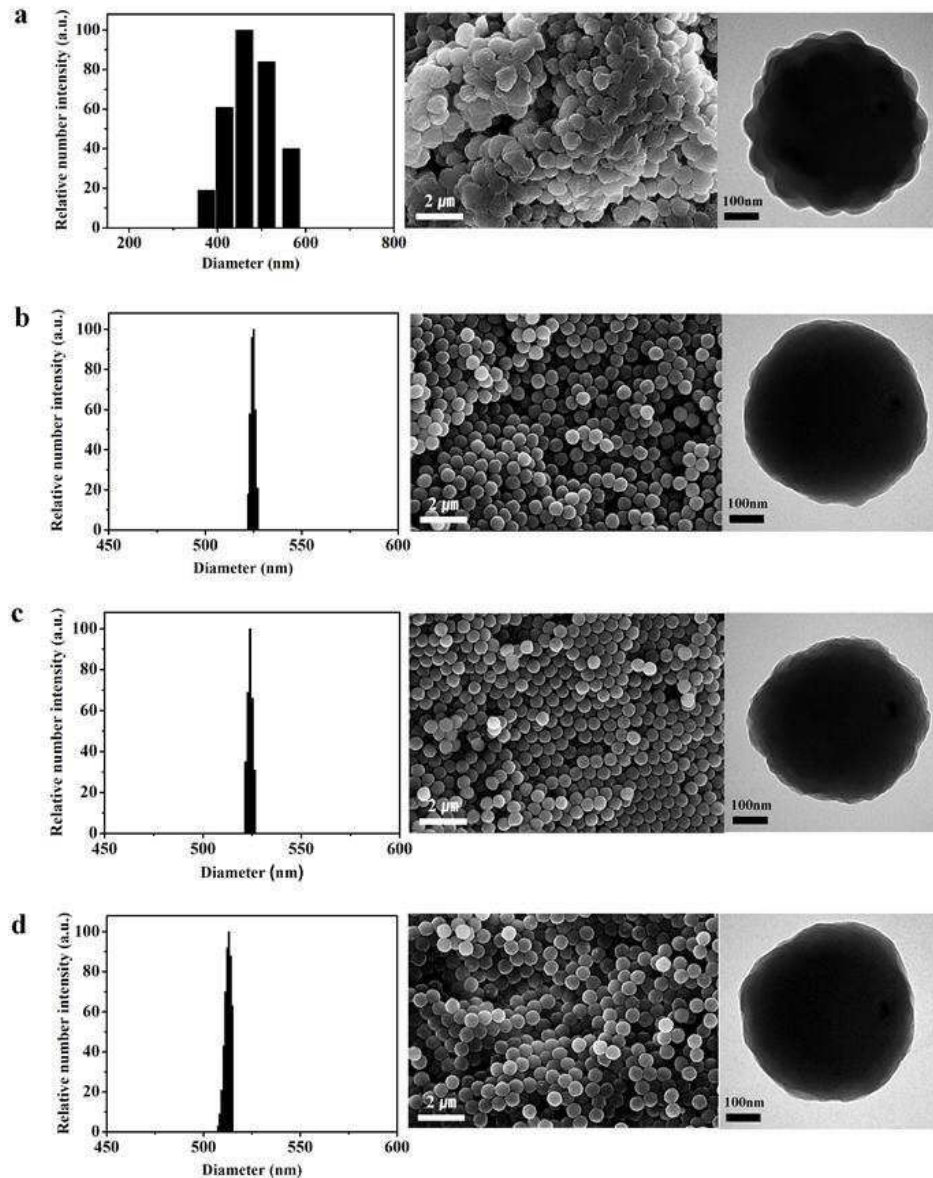
수 있다.

[0090]

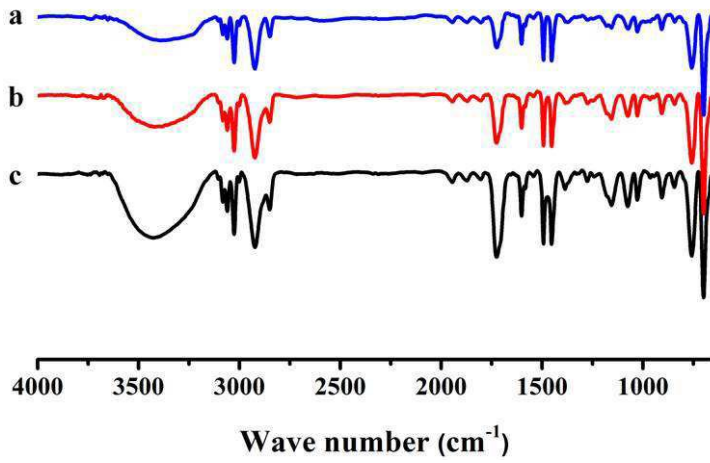
진술한 내용은 후술할 발명의 청구범위를 더욱 잘 이해할 수 있도록 본 발명의 특징과 기술적 장점을 다소 폭넓게 상술하였다. 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

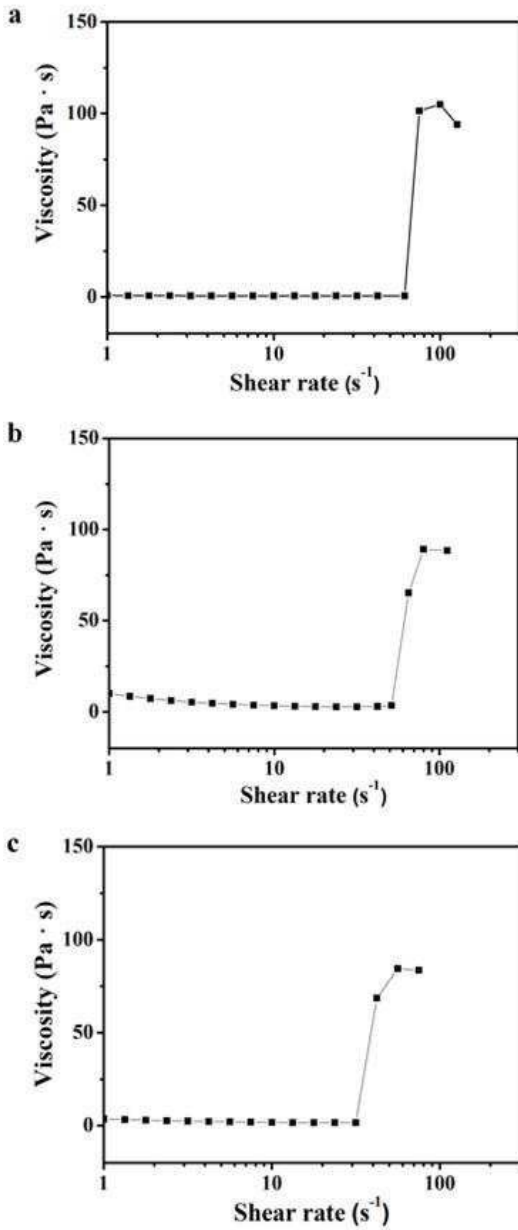
도면1



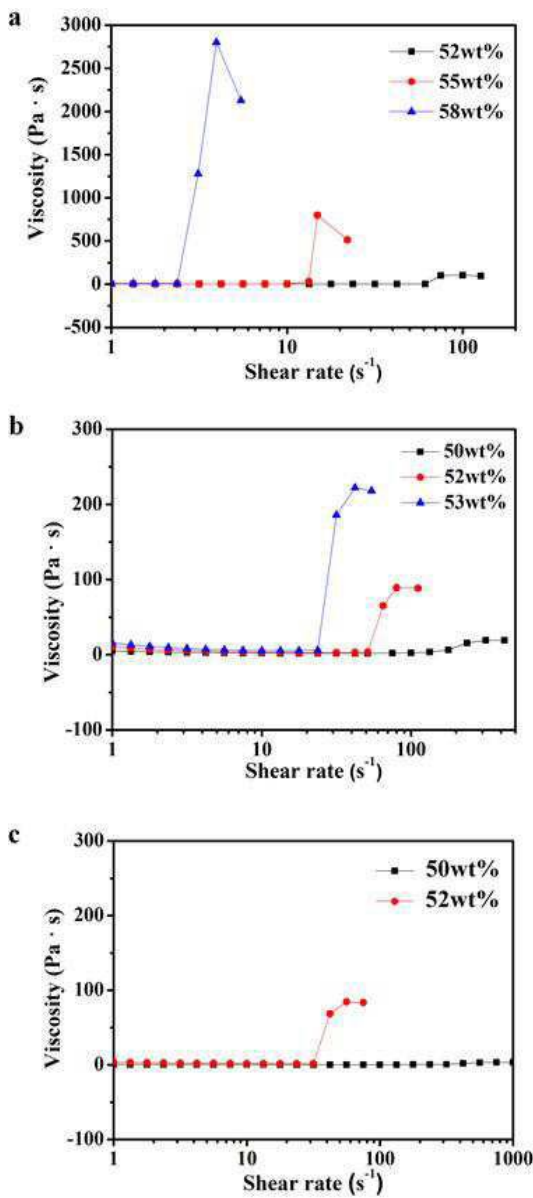
도면2



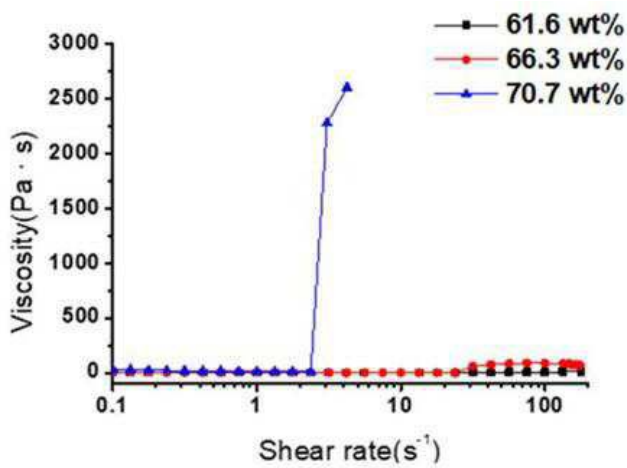
도면3



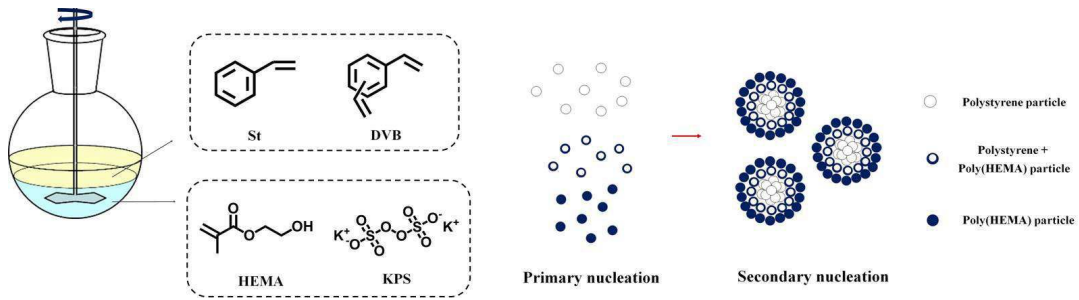
도면4



도면5



도면6



도면7

