



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월16일
(11) 등록번호 10-1768278
(24) 등록일자 2017년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 101/02 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01) H01F 10/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0120423
(22) 출원일자 2014년09월11일
심사청구일자 2014년09월11일
(65) 공개번호 10-2015-0031403
(43) 공개일자 2015년03월24일
(30) 우선권주장
1020130110425 2013년09월13일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
US20120249375 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
서영수
서울특별시 노원구 노원로 214 3동 104호 (하계동, 삼익선경아파트)
김효선
서울특별시 광진구 능동로34길 81 203호 (능동) (뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 8 항

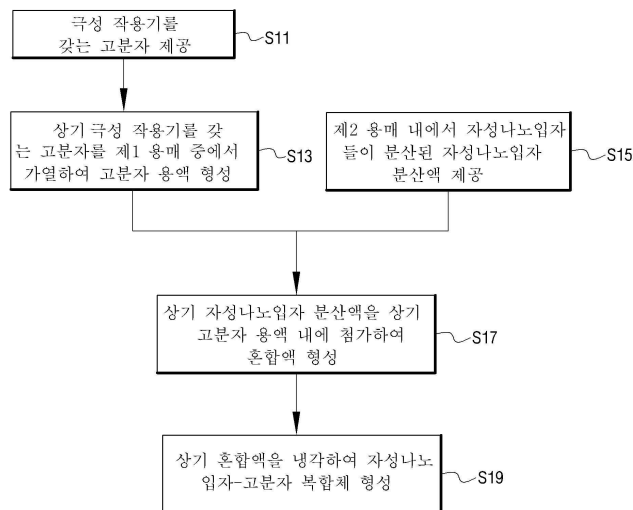
심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 자성나노입자-고분자 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

자성나노입자-고분자 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다. 상기 복합체는 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하는 결정질 고분자 매트릭스를 구비한다. 상기 고분자 매트릭스 내에 자성나노입자들이 분산된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

양희성

경기도 성남시 중원구 둔촌대로101번길 3 2층 (성남동)

유제승

서울특별시 광진구 군자로15길 32 (군자동)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100041478 A*

KR1020070113321 A

KR1020110033132 A

KR101319728 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345200463

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 방사선기술개발사업

연구과제명 중성자 자기 산란 이용 물성 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한국원자력연구원

연구기간 2013.03.01 ~ 2014.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다층의 결정성 판들을 구비하는 고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스의 상기 결정성 판들 사이에 배치된 자성나노입자들을 포함하는 자성나노입자-고분자 복합체 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 극성작용기를 갖지 않는 고분자 블록과 극성작용기를 갖는 고분자 블록의 블록 코폴리머를 함유하는 자성나노입자-고분자 복합체 입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스 또는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스를 함유하는 자성나노입자-고분자 복합체 입자.

청구항 4

고분자 매트릭스; 및

상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 자성나노입자들을 포함하되,

상기 고분자 매트릭스의 내부 영역에서의 자성나노입자의 밀도는 상기 고분자 매트릭스의 에지 영역에서의 자성나노입자의 밀도에 비해 높은 자성나노입자-고분자 복합체 입자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스의 에지 영역은 자성나노입자들이 배치되지 않은 자성나노입자-고분자 복합체 입자.

청구항 6

삭제

청구항 7

폴리올레핀 왁스가 재결정화된 입자; 및

상기 입자 내부에 배치된 적어도 1개의 자성나노입자를 포함하는 자성나노입자-고분자 복합체.

청구항 8

산소 성분을 포함하는 작용기를 갖는 결정성 고분자를 제1 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성하는 단계;

제2 용매 내에 자성나노입자들이 분산된 자성나노입자 분산액을 제공하는 단계;

상기 자성나노입자 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여 혼합액을 형성하는 단계;

상기 혼합액을 냉각시켜 고분자 매트릭스 내에 상기 자성나노입자들이 분산된 자성나노입자-고분자 복합체 입자를 형성하는 단계를 포함하는 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 및 제2 용매들은 서로 섞일 수 있는 용매인 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노복합체에 관한 것으로 구체적으로는 무기입자와 고분자의 복합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자성나노입자가 함유된 고분자 복합체는 전자기 흡수제 (electromagnetic absorber), 스텔스 재료 (stealth materials), 자전기 재료 (magnetoelectric materials), 센서 등에 사용되는 것으로 알려져 있다. 보통 이러한 복합체는 고분자 내에 자성나노입자를 무작위로 분산하여 제조한다.

[0003] 자성 나노입자가 고분자 내에 무작위 분산이 아닌 다층 구조를 이루고 있을 경우 상기에서 나열한 재료의 자기적특성이 더욱 향상되는 것으로 알려져 있다. 층수가 증가할수록 자기적인 성능이 향상되는 논문도 발표되었다 (Journal of magnetism and magnetic materials, 324 (2013) 2958-2963).

[0004] 하지만, 이러한 다층구조는 편평한 표면에 LBL (layer-by-layer)등의 기법을 사용하여 형성할 수 있는 것으로 알려져 있으나, 대량으로 제조하기에는 공정 단가가 매우 높아 실제로 응용되고 있지는 않다. 또한 이 방법은 재료의 표면에만 형성할 수 있어 삼차원의 벌크 재료로는 생산되기 어려운 방법이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 보다 낮은 공정단가에서도 삼차원 벌크 재료로서의 자성나노입자-고분자 복합체를 생산할 수 있는 방법을 제공함에 있다.

[0006] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 하나의 입자 내에 고분자층과 자성나노입자층이 반복 배치된 자성나노입자-고분자 복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 자성나노입자-고분자 복합체를 제공한다. 상기 자성나노입자-고분자 복합체는 극성작용기를 갖는 고분자를 함유하는 고분자 매트릭스를 구비한다. 상기 고분자 매트릭스 내에 분산된 자성나노입자들이 배치된다. 상기 고분자 매트릭스는 다층의 결정성 판들을 구비하고, 상기 자성나노입자는 상기 결정성 판들 사이에 배치될 수 있다.

[0008] 상기 극성작용기를 갖는 고분자는 극성작용기를 갖지 않는 고분자 블록과 극성작용기를 갖는 고분자 블록의 블록 코폴리머일 수 있다. 상기 극성작용기를 갖는 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스 또는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스일 수 있다.

[0009] 상기 고분자 매트릭스는 상기 자성나노입자들이 배치된 내부 영역과 상기 자성나노입자들이 배치되지 않은 예지영역을 구비할 수 있다.

[0010] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 다른 자성나노입자-고분자 복합체를 제공한다. 상기 자성나노입자-고분자 복합체는 극성작용기를 갖는 고분자를 포함하는 결정성 입자를 구비한다. 상기 결정성 입자 내에 분산된 자성나노입자들이 배치된다.

[0011] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 또 다른 자성나노입자-고분자 복합체를 제공한다. 상기 자성나노입자-고분자 복합체는 왁스가 재결정화된 입자를 구비한다. 상기 입자 내부에 적어도 1개의 자성나노입자가 배치된다.

[0012] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 자성나노입자-고분자 복합체의 제조방법을 제공한다. 먼저, 극성작용기를 갖는 고분자를 제1 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성한다. 제2 용매 내에 자성나노입자들이 분산된 자성나노입자 분산액을 제공한다. 상기 자성나노입자 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여

혼합액을 형성한다. 상기 혼합액을 냉각시켜 고분자 매트릭스 내에 상기 자성나노입자들이 분산된 자성나노입자-고분자 복합체를 형성한다. 상기 제1 및 제2 용매들은 서로 섞일 수 있는 용매일 수 있다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 실시예들에 따르면, 고분자 용액과 자성나노입자 분산액의 혼합액을 냉각시키는 과정에서 고분자의 주쇄 또는 측쇄에 배치된 극성 작용기는 고분자들이 자기조합하여 마이크로 캡슐을 형성할 때, 자성나노입자들과 상호작용을 증진시키어 자성나노입자들을 고분자 매트릭스 혹은 자기조합 구조물 내로 포획하고 동시에 안정적으로 분산 배치시킬 수 있다.

[0014] 또한, 자성나노입자-고분자 복합체 내에서 결정성 고분자 판을 사이에 두고 자성나노입자들이 다층 구조를 형성함에 따라, 자성나노입자-고분자 복합체의 자기적 능력은 향상될 것으로 예상된다. 이와 더불어서, 자성나노입자-고분자 복합체를 결정성 고분자 판과 자성나노입자를 한층 한층 쌓아 올리는 것이 아닌, 용액 상에서 제조함에 따라 공정단가 또한 매우 낮아질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-고분자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.

도 2a는 도 1을 참조하여 설명한 방법으로 제조된 자성나노입자-고분자 복합체를 나타낸 개략도이다.

도 2b는 도 2a의 자성나노입자-고분자 복합체의 정면과 측면을 나타낸 개략도이다.

도 2c는 도 2a의 A 부분을 확대하여 나타낸 사시도이고, 도 2d는 도 2c의 절단선 I-I'를 따라 취해진 단면도이다.

도 3은 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예들 1 내지 3에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체 입자 분산액을 촬영한 사진이다.

도 4는 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 3에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체의 자석에 대한 반응을 촬영한 사진이다.

도 5 및 도 6은 각각 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예들 1 및 2에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체 입자들을 촬영한 SEM 사진들이다.

도 7a는 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 2에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체 입자를 촬영한 TEM 사진이고, 도 7b는 상기 자성나노입자-고분자 복합체 입자의 에지부분을 확대 촬영한 TEM 사진이다.

도 8a와 8b는 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 1에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체 입자를 수십 nm 두께의 절편을 만들어 사산화 루테튬을 사용하여 염색하고 배율을 달리하여 촬영한 TEM 사진이다.

도 9는 제조예 1과 제조예 2, 제조예 3에 따라 얻어진 결과물의 소각 X선 산란 (small angle X-Ray scattering; SAXS)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다. 본 명세서에서, 어떤 층이 다른 층 상에 위치한다고 함은 이들 층들이 직접적으로 접해있는 것 뿐 아니라 이들 층들 사이에 또 다른 층(들)이 위치하는 것을 의미한다.

[0017] 대한민국 특허출원 제2013-0016841호, 제2013-0016859호, 제2013-0016864호, 제2013-0028213호, 제2013-0028174호, 및 PCT 출원 제PCT/KR2013/002124호는 본 출원에 전체로서 병합된다.

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자성나노입자-고분자 복합체의 제조방법을 나타낸 플로우차트이다.

[0019] 도 1을 참조하면, 극성작용기를 갖는 고분자를 제공한다(S11).

[0020] 상기 고분자의 주쇄는 일 예로서, 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이

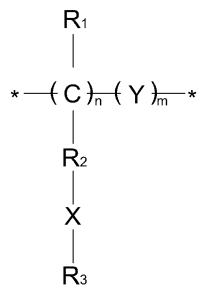
들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자의 주쇄는 폴리오레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리아미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 호모폴리머이거나, 폴리오레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리아미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 둘 이상을 포함하는 코폴리머일 수 있다. 나아가, 상기 고분자의 주쇄는 결정질 고분자, 일 예로서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리오레핀일 수 있다.

[0021] 상기 고분자는 극성 작용기를 갖는 단위체와 극성 작용기를 갖지 않는 단위체를 포함할 수 있다. 이들 단위체들은 불규칙하게 배치될 수 있다. 상기 극성 작용기를 갖는 단위체는 상기 고분자 내에 적어도 하나 이상 포함될 수 있다. 극성 작용기를 갖는 단위체 내에서 극성 작용기는 측쇄 및/또는 주쇄 내에 포함될 수 있다. 상기 극성 작용기를 갖지 않는 단위체는 올레핀 단위체일 수 있다. 상기 극성작용기는 산소성분(oxygen moiety)을 포함할 수 있다. 일 예로서, 상기 산소성분은 -OH, -COOH, -COH, -O-, -CO, -CO-, -COO-, -COOCO-, 또는 -OCOO-일 수 있다.

[0022] 일 예로서, 상기 고분자는 주쇄 또는 측쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자 블록과 극성작용기가 도입되지 않은 고분자 블록의 블록 코폴리머일 수 있다. 이들 블록들은 불규칙하게 배치될 수 있다. 상기 극성작용기를 갖지 않는 고분자 블록은 폴리오레핀 블록일 수 있다.

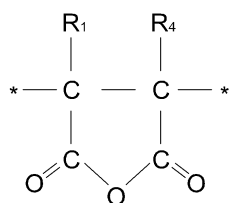
[0023] 주쇄 및/또는 측쇄 내에 극성 작용기를 갖는 단위체 또는 고분자 블록은 하기 화학식들 중 어느 하나의 단위체를 포함할 수 있다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] 상기 화학식 1 또는 2에서,

[0029] R1, R3, 및 R4는 서로에 관계없이 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

[0030] R2는 결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

[0031] X 및 Y는 서로에 관계없이 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$, $-O-$, $\begin{array}{c} O & O \\ || & || \\ -C-O-C- \end{array}$, 또는 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C-O- \end{array}$ 이고,

[0032] n 및 m은 서로에 관계없이 0 내지 10, 구체적으로 0 내지 2의 정수이되, n+m은 0이 아니다.

[0033] 상기 고분자는 상기 극성작용기의 비율(또는 상기 고분자가 극성작용기를 갖는 단위체와 극성작용기를 갖지 않는 단위체를 구비하는 경우에, 극성작용기를 갖는 단위체의 비율)에 의존하는 산가 (acid value)를 나타낼 수 있는데, 일 예로서 약 1 내지 약 100 mgKOH/g의 산가, 구체적으로는 약 3 내지 약 40 mgKOH/g의 산가를 나타낼 수 있다. 또한, 상기 극성작용기를 갖는 고분자는 소정의 분자량 분포를 갖는 왁스일 수 있다. 이러한 고분자는 약 70도에서 약 200도(℃) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(℃) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약

150도(℃) 사이의 연화점 (softening point) 분포를 갖는 물질일 수 있다.

- [0034] 상기 고분자는 부분 산화된 고분자일 수 있다. 부분 산화된 고분자는 산소성분이 주쇄 또는 측쇄에 불규칙하게 도입된 고분자로서, 산소성분이 도입된 블록과 산소성분이 도입되지 않는 블록이 불규칙하게 분포하는 블록 코폴리머일 수 있다. 부분 산화된 고분자는 부분 산화된 폴리올레핀, 부분 산화된 폴리스티렌, 부분 산화된 폴리에스터, 부분 산화된 폴리카보네이트, 부분 산화된 폴리아마이드, 부분 산화된 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 부분 산화된 고분자는 결정성 고분자인 부분 산화된 폴리올레핀 일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리올레핀은 부분 산화된 폴리에틸렌, 부분 산화된 폴리프로필렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리에틸렌은 소정의 분자량 분포를 갖는 부분 산화된 폴리올레핀 왁스 일 예로서, 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 또는 폴리프로필렌 왁스일 수 있다. 상기 부분 산화된 폴리올레핀 왁스는 약 70도에서 약 200도(℃) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(℃) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약 150도(℃) 사이의 연화점 분포를 갖는 물질일 수 있다.
- [0035] 상기 고분자는, 극성 작용기를 갖지 않는 고분자인 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자와 극성 작용기를 갖는 고분자인 폴리말레산무수물(polymaleic anhydride)의 공중합체 일 예로서, 폴리에틸렌-폴리말레산무수물 공중합체, 폴리프로필렌-폴리말레산무수물 공중합체, 또는 폴리스티렌-폴리말레산무수물 공중합체일 수 있다. 특히, 상기 두 고분자 블록들을 갖는 블록 공중합체일 수 있다. 구체적으로, 상기 극성작용기를 갖는 고분자는 소정의 분자량 분포를 가지는 폴리올레핀-폴리말레산무수물 공중합체 왁스 일 예로서, 폴리에틸렌-폴리말레산무수물 공중합체 왁스, 폴리프로필렌-폴리말레산무수물 공중합체 왁스, 또는 폴리스티렌-폴리말레산무수물 공중합체 왁스일 수 있고, 약 70도에서 약 200도(℃) 사이, 일 예로서 약 70도에서 약 160도(℃) 사이, 다른 예로서 약 80도에서 약 150도(℃) 사이의 연화점 분포를 갖는 물질일 수 있다.
- [0036] 상기 고분자는 추가적으로 경화가능한 치환기를 가질 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자는 측쇄에 에폭시드(epoxide) 또는 옥세탄(oxetane) 등의 사이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 또는 싸이올(thiol)을 함유할 수 있다. 구체적으로, 상기 극성작용기가 -OH, -COOH 등의 산소성분을 포함하는 경우, 상기 고분자의 -OH기들 중 일부 및/또는 -COOH기들 중 일부는 에폭시드(epoxide) 또는 옥세탄(oxetane) 등의 사이클릭 에테르(cyclic ether), 이소시아네이트(isocyanate), 아크릴레이트(acrylate) 또는 싸이올(thiol)로 치환될 수 있다.
- [0037] 상기 극성작용기를 갖는 고분자를 제1 용매 중에서 가열하여 고분자 용액을 형성한다(S13).
- [0038] 상기 제1 용매는 적어도 특정온도 범위에서 상기 극성작용기를 갖는 고분자를 용해 수 있는 용매일 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자가 비극성을 갖는 경우 상기 제1 용매는 비극성 용매일 수 있다. 상기 제1 용매는 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 싸이클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있다.
- [0039] 상기 제1 용매 내에 상기 극성작용기를 갖는 고분자에 비해 평균분자량이 큰 고분자 즉, 고분자량 고분자를 추가할 수 있다. 상기 고분자량 고분자는 일 예로서, 폴리올레핀, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 고분자를 포함할 수 있다. 상기 고분자량 고분자는 극성작용기를 구비하고 있지 않을 수 있고, 또한 상기 극성작용기를 갖는 고분자의 주쇄와 동일한 종류의 고분자일 수 있다. 일 예로서, 상기 극성작용기를 갖는 고분자의 주쇄가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀인 경우에, 상기 고분자량 고분자는 폴리에틸렌 즉, LDPE(Low Density Poly Ethylene) 또는 HDPE(High Density Poly Ethylene)일 수 있다. 상기 고분자량 고분자의 평균분자량과 관계있는 용융지수는 10 내지 70 g/min(@ 190/2.16kg)일 수 있다. 상기 고분자 용액 내에서 상기 극성작용기를 갖는 고분자 100 중량부에 대해 상기 고분자량 고분자는 5 내지 30 중량부로 함유될 수 있다.
- [0040] 상기 고분자는 상온에서는 상기 제1 용매에 용해되지 않을 수 있다. 따라서, 상기 고분자를 상기 제1 용매 중에서 가열함으로써 상기 고분자를 상기 제1 용매에 용해할 수 있고 그 결과 고분자 용액을 형성할 수 있다. 이때, 가열온도는 상기 고분자가 충분히 용해될 수 있도록 약 80 내지 약 130도(℃)일 수 있다. 또한, 상기 고분자 용액 내에서 상기 고분자의 농도는 0.1mg/ml에서 100mg/ml 일 수 있다.
- [0041] 한편, 제2 용매 내에 자성나노입자들이 분산된 자성나노입자 분산액을 제공한다(S15). 상기 제2 용매는 상기 자성나노입자들을 분산시킬 수 있는 용매일 수 있다.
- [0042] 상기 자성나노입자는 소수성 표면을 가질 수 있다. 이를 위해, 상기 자성나노입자는 코어-셸 형태를 가질 수

있다. 이 때, 자성나노입자의 셸은 소수성일 수 있다. 상기 자성나노입자의 코어는 철산화물 입자일 수 있다. 이러한 자성나노입자의 코어는 졸-겔법, 수열합성법 등을 통해 합성한 것일 수 있고, 다수의 원자 또는 분자의 집합체일 수 있다. 또한, 상기 자성나노입자의 셸은 상기 코어에 결합된 탄화수소기를 갖는 유기층일 수 있다. 일 예로서, 상기 셸은 비극성을 나타내는 장쇄 알킬 또는 아릴기를 갖는 포스핀 옥사이드, 유기 아민, 유기산, 포스포산 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 물질층일 수 있다.

[0043] 상기 소수성 표면을 갖는 자성나노입자는 시중에서 판매하는 자성나노입자 파우더 또는 소수성 용매(ex. 톨루엔)에 분산된 자성나노입자일 수 있다. 이와 같이, 소수성 표면을 갖는 자성나노입자는 친수성 용액에는 분산되지 않을 수 있다.

[0044] 이 후, 상기 자성나노입자 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여 혼합액을 형성한다(S17). 상기 혼합액 중 자성나노입자와 고분자의 무게비는 1:1000에서 1:1사이일 수 있다.

[0045] 상기 혼합액의 온도는 상기 자성나노입자가 손상되지 않을 수 있도록 약 150도(℃) 이하일 수 있다. 다만, 상기 혼합액 내에서 상기 고분자가 충분히 용해되기 위해서는 상기 혼합액의 온도는 약 80도(℃) 이상일 수 있다. 상기 혼합액 내에서 상기 고분자는 용해되어 있을 수 있고 또한, 상기 자성나노입자 또한 양호한 분산도를 나타낼 수 있다. 그 결과, 상기 혼합액 내에서 상기 자성나노입자와 상기 고분자는 서로 잘 섞여 있을 수 있다.

[0046] 이를 위해, 상기 제1 및 제2 용매들은 적어도 상기 혼합액의 온도 범위에서 서로 섞임성 있는 용매일 수 있다.

[0047] 일 예로서, 상기 제1 및 제2 용매들은 상기 고분자를 용해 수 있는 용매임과 동시에 상기 자성나노입자의 표면(셸층)을 용해시킬 수 있는 공통용매일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자와 상기 자성나노입자의 표면(셸층)을 이루는 물질이 비극성을 갖는 경우 상기 공통 용매는 비극성 용매일 수 있다. 이 경우, 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매는 서로에 관계없이 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 싸클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있다. 나아가, 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매는 동일한 용매일 수 있고, 예를 들어 톨루엔(toluene)일 수 있다.

[0048] 다른 예로서, 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매가 서로 섞일 수만 있으면 되고, 공통용매가 아니거나 또는 동일한 극성을 갖지 않을 수도 있다. 이 경우, 상기 제1 용매는 비극성 용매 예를 들어, 벤젠(benzene), 자일렌(xylene), 톨루엔(toluene), 싸클로헥산(cyclohexane), 또는 사염화탄소(carbon tetrachloride)일 수 있고, 상기 제2 용매는 에탄올(ethanol), NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone), MEK (methyl ethyl ketone), DMF (NN-dimethyl form amide), 또는 물일 수 있다.

[0049] 이어서, 상기 혼합액을 냉각시킨다(S19). 이 과정에서 상기 고분자는 재결정화되면서 고분자 매트릭스를 형성하고, 다수 개의 상기 자성나노입자들은 상기 결정질 고분자 매트릭스 내에 트랩되어, 자성나노입자-고분자 복합체를 형성할 수 있다. 상기 자성나노입자들은 상기 고분자 매트릭스 내에서 분산분포될 수 있다. 이 때, 상기 고분자의 주쇄 또는 측쇄에 배치된 극성 작용기는 상기 고분자의 자기조립(self-assemble) 속도를 빠르게 하고 또한 상기 자성나노입자들을 트랩하는 트랩 사이트로서의 역할을 할 수 있다. 이 과정에서, 상기 고분자량 고분자 또한 재결정화 또는 자기조립되어 고분자 매트릭스를 형성할 수 있다.

[0050] 상기 고분자가 극성작용기를 갖는 고분자 블록과 극성작용기를 갖지 않는 고분자 블록의 블록 코폴리머인 경우 구체적으로, 극성작용기를 갖는 폴리올레핀 블록과 극성작용기를 갖지 않는 폴리올레핀 블록의 코폴리머인 경우에, 상기 재결정화 과정에서 극성작용기를 갖지 않는 고분자 블록은 결정구조를 형성할 수 있고, 극성작용기를 갖는 고분자 블록은 결정구조들 사이에 무정형 고분자로 남을 수 있다. 한편, 상기 자성나노입자들은 상기 결정구조들 사이에 존재하는 무정형 고분자의 극성작용기에 의해 트랩될 수 있다.

[0051] 냉각 후의 상기 혼합액의 온도는 상온일 수 있다. 상기 혼합액을 냉각함에 있어서, 냉각속도는 약 1도/분(℃/min) 내지 약 200도/분(℃/min)일 수 있다. 냉각속도 또는 앞서 설명한 상기 고분자 용액 내에서의 고분자의 농도에 따라 만들어지는 자성나노입자-고분자 복합체의 형태와 크기가 달라질 수 있으므로, 냉각속도 및 고분자의 농도를 적절하게 제어할 필요가 있을 수 있다.

[0052] 위에서 설명한 단계들은 연속식 반응기를 사용하여 수행할 수 있다. 일 예로서, 상기 고분자 용액을 형성하는 단계(S13)는 고온 용액조에서, 상기 자성나노입자 분산액을 상기 고분자 용액 내에 첨가하여 혼합액 형성하는 단계(S17)는 혼합조에서, 상기 혼합액을 냉각하여 자성나노입자-고분자 복합체를 형성하는 단계(S19)는 냉각조에서, 또한 상기 자성나노입자-고분자 복합체를 회수하는 단계는 회수조에서 수행하되, 상기 고온 용액조, 상기 혼합조, 상기 냉각조, 및 상기 회수조는 서로 연결되어 연속식 반응기를 구성할 수 있다.

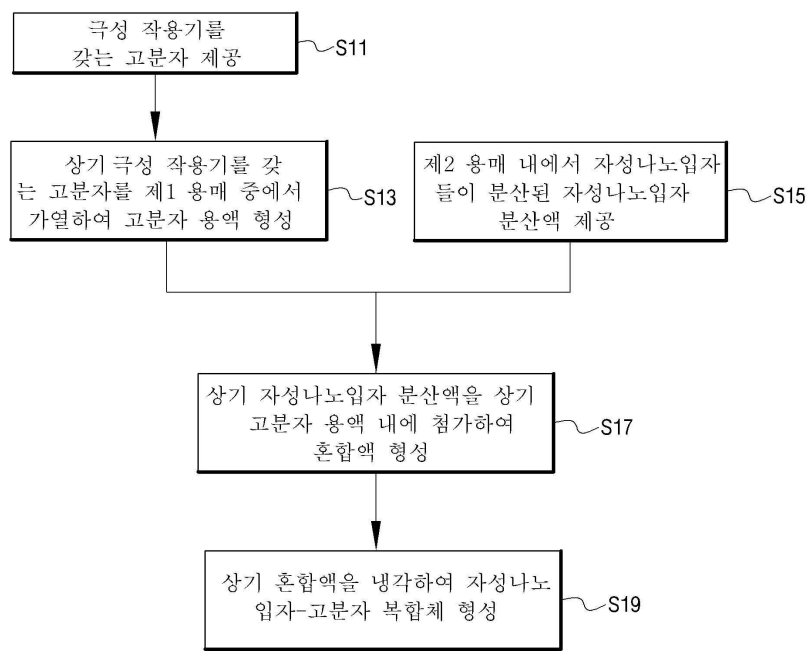
- [0053] 도 2a는 도 1을 참조하여 설명한 방법으로 제조된 자성나노입자-고분자 복합체를 나타낸 개략도이다.
- [0054] 도 2a를 참조하면, 자성나노입자-고분자 복합체(10)는 고분자 매트릭스(15), 상기 고분자 매트릭스(15) 내에 분산되어 위치하는 다수 개의 자성나노입자들(11)을 구비한다. 상기 각 자성나노입자(11)는 자성코어(11a)와 소수성 쉘(11b)을 구비할 수 있다.
- [0055] 상기 고분자 매트릭스(15)는 극성 작용기를 갖는 고분자와 고분자량 고분자가 추가된 경우 고분자량 고분자를 함유하는 매트릭스로서, 상기 고분자의 극성 작용기는 상기 자성나노입자들(11)을 트랩하기 위한 트랩 사이트로 작용할 수 있다. 따라서, 상기 고분자 매트릭스(15) 내에 상기 자성나노입자들(11)이 안정적으로 위치할 수 있다. 이를 위해, 상기 극성 작용기를 갖는 고분자의 산가(acid value)는 약 1 내지 약 100 mgKOH/g일 수 있다. 한편, 상기 극성 작용기는 고분자 매트릭스에 대한 결합으로 작용할 수 있다. 이러한 결합은 상기 고분자 매트릭스(15)의 내습성을 약화시킬 수 있다. 따라서, 상기 극성 작용기를 갖는 고분자의 산가는 약 40 mgKOH/g 이하, 예를 들어 약 30 mgKOH/g 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 극성 작용기를 갖는 고분자는 약 3 내지 약 40 mgKOH/g, 더 구체적으로는 약 3 내지 약 30 mgKOH/g의 산가를 나타낼 수 있다. 이 때, 고분자의 산가는 극성 작용기의 함량과 관계가 있을 수 있다.
- [0056] 상기 극성 작용기를 갖는 고분자가 비극성 고분자인 경우, 예를 들어 그의 주쇄가 폴리올레핀인 경우, 구체적으로는 상기 측쇄 또는 주쇄에 극성 작용기를 갖는 고분자가 폴리올레핀 왁스인 경우에 상기 고분자 매트릭스(15)는 비극성으로 인해 흡습성이 적고 또는 수분차단성은 우수하여 고온고습조건에서도 상기 자성나노입자(11)의 손상을 방지할 수 있다.
- [0057] 이와 더불어서, 상기 고분자량 고분자가 포함된 경우 상기 고분자량 고분자는 평균 분자량이 상기 극성 작용기를 갖는 고분자에 비해 크므로, 상기 고분자 매트릭스(15)의 용융 점도를 향상시킬 수 있다. 이 경우, 자성나노입자(11)의 열에 의한 변성을 억제할 수 있다고 판단된다. 부연하면, 상기 자성나노입자-고분자 복합체가 수백도에 이르는 고온 환경에 놓이는 경우 상기 고분자 매트릭스(15)가 용융될 수 있으나, 상기 고분자량 고분자를 첨가함으로써 용융시 흐름 정도를 감소시킬 수 있다. 이 경우, 상기 자성나노입자-고분자 복합체(10)의 형태 유지 가능성이 높아져, 자성나노입자(11)의 열에 의한 손상을 억제하여, 내열성 또는 열안정성이 향상될 수 있다. 그러나, 이러한 이론에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 앞서 설명한 바와 같이, 상기 고분자가 경화가능한 치환기를 추가적으로 갖는 경우에는, 상기 고분자 매트릭스(15)는 경화과정을 거치게 될 수 있고, 경화과정을 거친 후에는 상기 경화가능한 치환기들이 경화될 수 있어, 수분차단성과 내열성이 더욱 향상되어 더 효과적으로 상기 자성나노입자(11)의 손상을 방지할 수 있다.
- [0059] 도 2b는 도 2a의 자성나노입자-고분자 복합체의 정면과 측면을 나타낸 개략도이다.
- [0060] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 자성나노입자-고분자 복합체는 아몬드와 유사한 형태 또는 타원체(ellipsoidal solid)의 형태를 가질 수 있다. 이 때, 캡슐의 장축 방향(즉, X축 방향)의 길이(x)는 수 내지 수십 μm 예를 들어, 1 내지 20 μm , 단축 방향(즉, Y축 방향)의 길이(y)는 수 내지 수십 μm 예를 들어, 1 내지 10 μm 일 수 있고, 또한 두께(즉, Z축 방향의 길이, z)는 수십 nm에서 수 μm 예를 들어, 100 nm에서 2 μm 일 수 있다. 이러한 아몬드 유사형태 또는 타원체의 형태는 도 1을 참조하여 설명한 극성 작용기를 갖는 고분자(및 고분자량 고분자)가 결정질 고분자인 경우에 특히 나타날 수 있다. 자성나노입자-고분자 복합체의 이러한 형태는_고분자 매트릭스(도 2a의 15)의 형태로 인한 것일 수 있다. 이와 같이, 고분자 매트릭스(도 2a의 15) 즉, 자성나노입자-고분자 복합체는 두께방향으로 나노사이즈를 갖지만 장축과 단축방향으로 마이크로 사이즈를 갖는 마이크로 입자일 수 있다.
- [0061] 도 2c는 도 2a의 A 부분을 확대하여 나타낸 사시도이고, 도 2d는 도 2c의 절단선 I-I'를 따라 취해진 단면도이다.
- [0062] 도 2c 및 도 2d를 참조하면, 도 2a를 참조하여 설명한 자성나노입자-고분자 복합체(10) 내에서 고분자 매트릭스(15)와 자성나노입자(11)의 배치관계가 설명될 수 있다. 그러나, 이러한 배치관계는 실험적으로 예측된 것이며 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0063] 고분자 매트릭스(15)는 차례로 적층된 다수의 결정성 판들(15a)과 판들 사이에 배치된 무정형 고분자(15b)를 구비할 수 있다. 상기 고분자 매트릭스(15)는 극성작용기를 갖는 고분자로부터 형성될 수 있다. 상기 극성작용기를 갖는 고분자가 극성작용기를 갖는 고분자 블록과 극성작용기를 갖지 않는 고분자 블록의 블록 코폴리머인 경우 구체적으로, 극성작용기를 갖는 폴리올레핀 블록과 극성작용기를 갖지 않는 폴리올레핀 블록의 블록 코폴리머인 경우에, 상기 극성작용기를 갖지 않는 고분자 블록은 결정구조 즉, 상기 결정성 판들(15a)을 형성할 수 있고, 극성작용기를 갖는 고분자 블록은 상기 무정형 고분자(15b)로 남을 수 있다. 한편, 상기 자성나노입자들(11)은 상기 결정성 판들(15a) 사이에 존재하는 무정형 고분자(15b)의 극성작용기에 의해 트랩될 수 있다. 다시 말해서, 상기 자성나노입자들(11)은 상기 결정성 판들(15a) 사이에 배치될 수 있다.
- [0064] 이와 같이, 결정성 고분자 판 즉, 고분자 2차원 결정면(15a)을 사이에 두고 자성나노입자들(11)이 다층 구조를 형성함에 따라, 자성나노입자-고분자 복합체(10)의 자기적 능력은 향상될 것으로 예상된다. 하나의 자성나노입자-고분자 복합체(10) 입자 내에서 상기 결정성 판들(15a)과 상기 자성나노입자들(11)의 교호적층체는 수백층에 이를 수 있다. 이러한 자성나노입자-고분자 복합체(10)를 고분자 판(15a)과 자성나노입자(11)를 한층 한층 쌓아 올리는 것이 아닌, 도 1을 참조하여 설명한 방법을 통해 제조 즉, 용액 상에서 제조함에 따라 공정단가 또한 매우 낮아질 수 있다.
- [0065] 일 예로서, 고분자 매트릭스(15)의 주쇄가 폴리올레핀 특히 폴리에틸렌인 경우, 고분자 매트릭스(15)는 차례로 적층된 다수의 육각형의 판들을 구비할 수 있다. 하나의 자성나노입자-고분자 복합체(10) 입자 내에 이러한 판적층체는 다수 개 존재할 수 있고, 서로 그 방향을 달리하여 적층될 수도 있다.
- [0066] 상기 각 자성나노입자(11)는 자성코어(11a)와 소수성 쉘(11b)을 구비할 수 있다.
- [0067] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0068] [실험예들; Examples]
- [0069] **자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 1**
- [0070] 20ml 유리병에 톨루엔을 넣고 이어서 산가 약 17 (mgKOH/g)을 갖는 부분 산화된 폴리에틸렌 왁스 25mg을 넣어 농도가 1wt%가 되도록 한 후, 교반하면서 100-110℃로 투명해질 때까지 가열하여 고분자 용액을 준비하였다. 한편, 입자지름이 5 nm이고, Fe₃O₄ 코어에 올레인산(oleic acid) 쉘을 갖는 자성나노입자 1.5mg이 톨루엔에 분산된 자성나노입자 분산액 0.3ml을 준비하였다. 상기 자성나노입자 분산액을 상기 고분자 용액에 넣고 교반하여 혼합액을 만든 후, 상온으로 식혀 자성나노입자-고분자 복합체 입자 분산액을 얻었다.
- [0071] **자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 2**
- [0072] 입자지름이 10 nm인 자성나노입자를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 자성나노입자-고분자 복합체 입자 분산액을 얻었다.
- [0073] **자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 3**
- [0074] 입자지름이 20 nm인 자성나노입자를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 자성나노입자-고분자 복합체 입자 분산액을 얻었다.
- [0075] 도 3은 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예들 1 내지 3에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체 입자 분산액을 촬영한 사진이다.
- [0076] 도 3을 참조하면, 제조예들 1 내지 3에서 같은 양의 자성나노입자를 사용하였으나, 자성나노입자의 크기가 증가함에 따라 분산액의 색이 짙어짐을 알 수 있다.

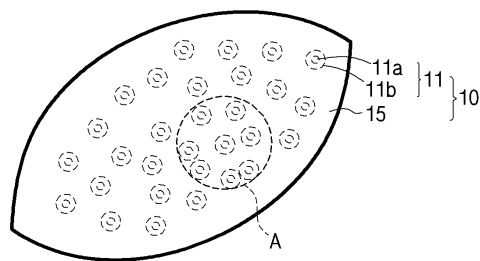
- [0077] 도 4는 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 3에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체의 자석에 대한 반응을 촬영한 사진이다.
- [0078] 도 4를 참조하면, 도 3에 나타난 사진과 비교할 때, 자성나노입자-고분자 복합체 입자 분산액 옆에 자석을 배치시킨 경우 자력에 의해 복합체 입자들이 자석이 배치된 면으로 모이게 됨을 확인할 수 있다. 이에 따라, 자석과 멀리 떨어진 부분은 투명하게 변화함을 알 수 있다. 또한, 자석을 제거한 경우에는 본래의 상태로 되돌아감을 확인하였으며, 자석의 유무에 의해 이러한 현상을 반복적으로 구현가능하였다.
- [0079] 도 5 및 도 6은 각각 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예들 1 및 2에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체 입자들 촬영한 SEM 사진들이다.
- [0080] 도 5 및 도 6을 참조하면, 자성나노입자-고분자 복합체 입자는 고분자의 재결정화 과정에 기인하는 타원체 또는 아몬드 형태를 가짐을 알 수 있다.
- [0081] 도 7a는 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 2에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체 입자를 촬영한 TEM 사진이고, 도 7b는 상기 자성나노입자-고분자 복합체 입자의 에지부분을 확대 촬영한 TEM 사진이다.
- [0082] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 아몬드 또는 타원체 형태의 마이크로 캡슐형 자성나노입자-고분자 복합체가 얻어진 것을 알 수 있다(a). 여기서, 복합체의 에지부분을 확대 촬영한 결과, 고분자 매트릭스 내에 다수 개의 자성나노입자들이 균질하게 분산 배치되고, 외곽부분에는 자성나노입자들이 위치하지 않는 순수 고분자 매트릭스가 배치되어 안쪽의 자성나노입자들을 감싸고 있는 것을 알 수 있다(b).
- [0083] 도 8a와 8b는 자성나노입자-고분자 복합체 입자 제조예 1에서 얻어진 자성나노입자-고분자 복합체 입자를 수십 nm 두께의 절편을 만들어 사산화 루테튬을 사용하여 염색하고 배율을 달리하여 촬영한 TEM 사진이다.
- [0084] 도 8a를 참조하면, 자성나노입자-고분자 복합체 내에서 고분자 매트릭스와 자성나노입자의 배치관계가 설명될 수 있다. 극성작용기를 갖는 고분자로부터 형성된 고분자 매트릭스의 적층된 다수의 결정성 판들과 판들 사이에 배치된 무정형 고분자는 루테튬 염색에 의해 명암차를 나타낸다. 구체적으로, 상기 결정성 판들을 상대적으로 밝은 부분으로 나타나며 무정형 고분자는 어두운 부분으로 나타나고 있다. 상기 자성나노입자들은 어두운 색의 점과 같은 형태로 보이며 상기 결정성 판들 사이에 배치되어 있는 것을 볼 수 있다.
- [0085] 또한, 도 8b를 참조하면, 점선의 원(A)으로 표시된 바와 같이 5~8 nm 지름의 결정 구조를 갖는 자성나노입자가 관찰되고 있음을 볼 수 있다.
- [0086] 도 9는 제조예 1과 제조예 2, 제조예 3에 따라 얻어진 결과물의 소각 X선 산란 (small angle X-Ray scattering; SAXS)을 나타낸 그래프이다. (a)는 자성나노입자가 없는 고분자 매트릭스에 대한 결과이며, (b), (c), 및 (d)는 각각 입자 지름이 5 nm와 10 nm, 및 20 nm인 자성나노입자-고분자 복합체의 측정 결과들이다.
- [0087] 도 9를 참조하면, 고분자 입자 (a)는 q 값이 0.0551에서 피크가 나타난다. 이는 고분자 입자 내에 11.2 nm 간격의 규칙적인 배열이 있음을 의미한다. 즉, 고분자 입자내에 적층된 다수의 판들이 규칙적으로 배열되어 있음을 의미한다.
- [0088] 한편, 자성나노입자-고분자 복합체의 소각 X선 산란은 자성입자의 입자 크기에 대한 정보를 포함하고 있어, 자성나노입자에 의해 규칙적인 배열이 부분적으로 왜곡되어 넓은 폭의 피크가 나타난다((b), (c), 및 (d)).
- [0089] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

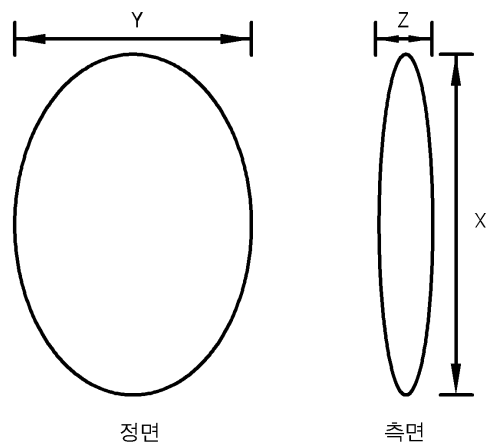
도면1



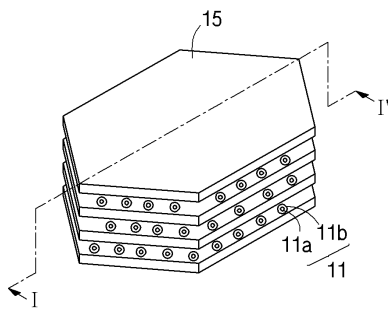
도면2a



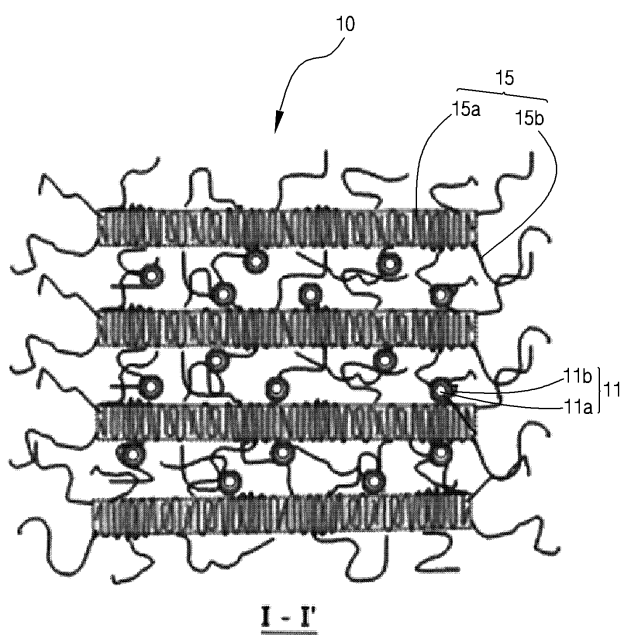
도면2b



도면2c



도면2d



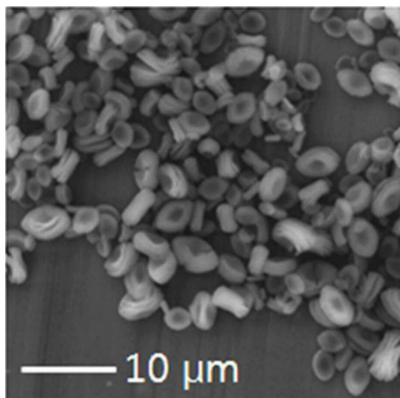
도면3



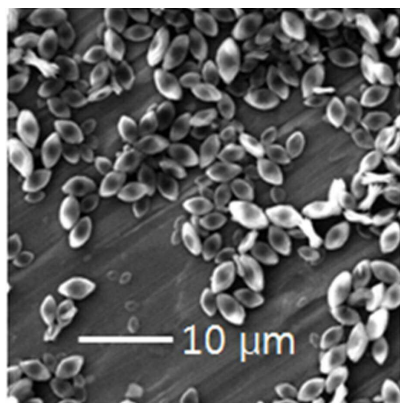
도면4



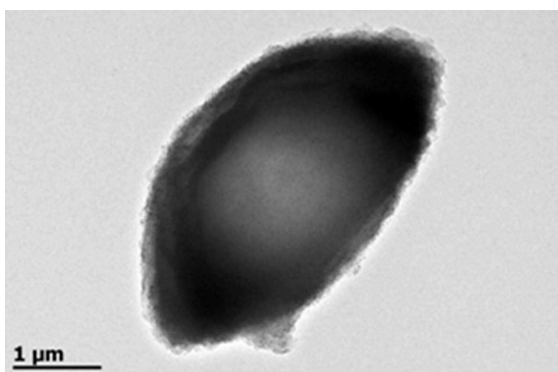
도면5



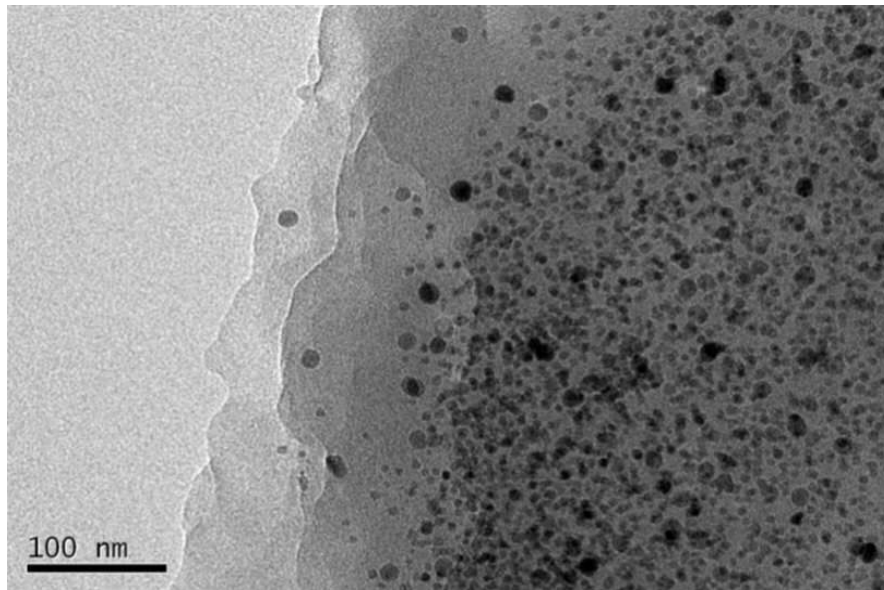
도면6



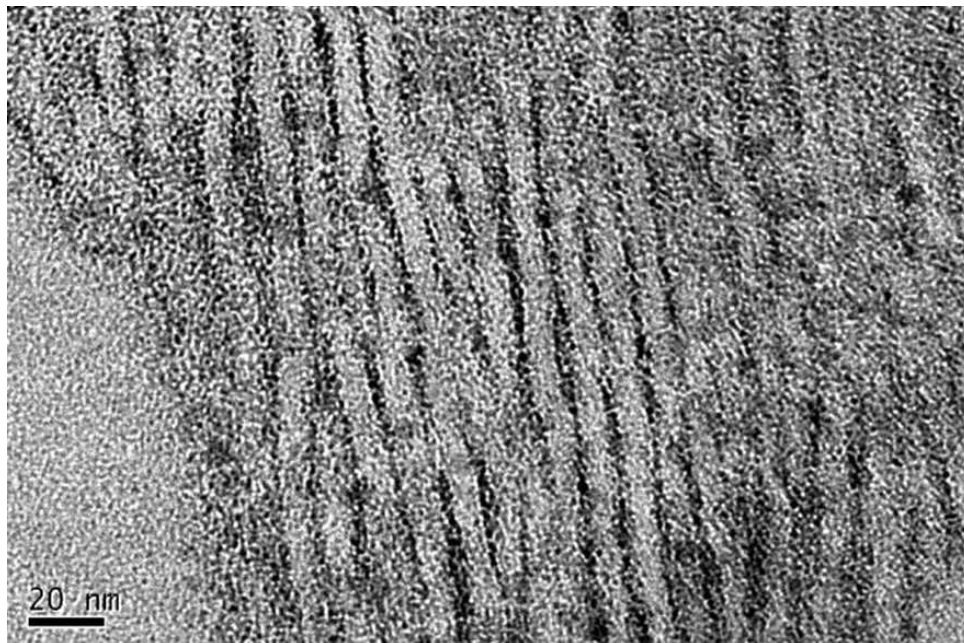
도면7a



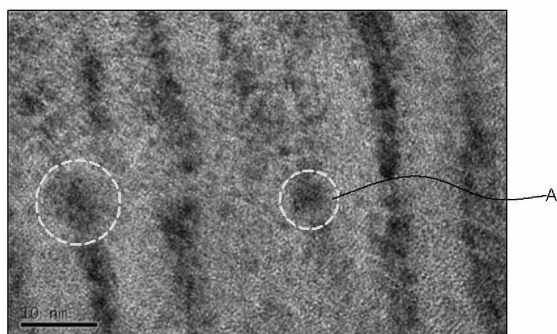
도면7b



도면8a



도면8b



도면9

