



등록특허 10-2257738



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월28일

(11) 등록번호 10-2257738

(24) 등록일자 2021년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

F16D 69/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

F16D 69/025 (2013.01)

F16D 69/023 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0042345

(22) 출원일자 2019년04월11일

심사청구일자 2019년04월11일

(65) 공개번호 10-2020-0120018

(43) 공개일자 2020년10월21일

(56) 선행기술조사문헌

JP2011162672 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 212, 717동 906호 (목동, 목동신시가지아파트7단지)

한동석

서울특별시 서초구 잠원로8길 20, 331동 1010호 (잠원동, 신반포19차아파트)

박민수

서울특별시 서대문구 성산로17길 7-33, 102호 (연희동)

(74) 대리인

특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 4 항

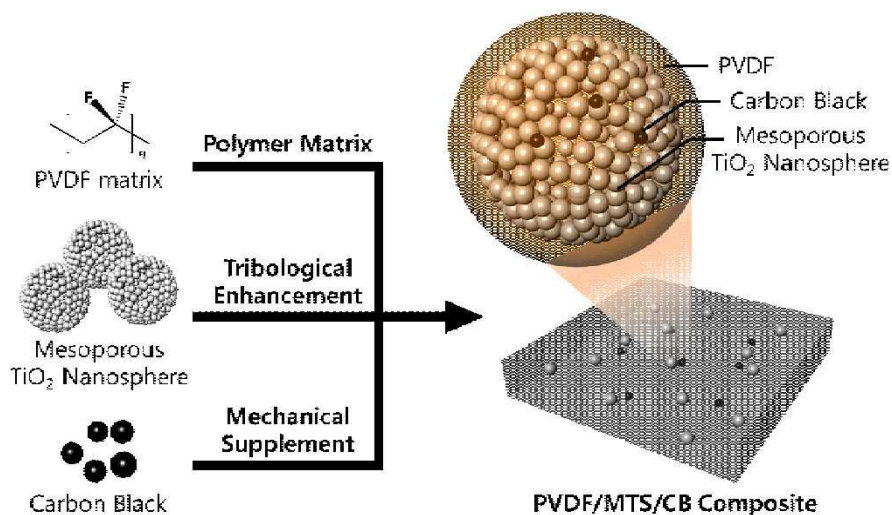
심사관 : 김병찬

(54) 발명의 명칭 마찰재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면은, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 담지된 다공성 구조체;를 포함하고, 상기 다공성 구조체는 메조다공성 나노구체인, 마찰재 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
F16D 69/027 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020120096308 A*
 JP10120799 A
 KR1020170058727 A
 JP2014208726 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019013804
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실육성사업
연구과제명	지진 적응 면진용 자기조립 공중합체 복합체 연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 담지된 다공성 구조체;를 포함하고, 상기 다공성 구조체는 메조다공성 나노구체인, 마찰재에 있어서,

상기 불소계 수지는 퍼플루오로술폰산, 폴리퍼플루오로술폰산, 폴리퍼플루오로카르복실산, 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 이들 중 2 이상의 공중합체 또는 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나이고

상기 다공성 구조체는 메조다공성 TiO_2 나노구체인, 마찰재.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 매트릭스 및 상기 다공성 구조체의 중량비는 1 : 0.05~0.2인, 마찰재.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 마찰재는 카본 블랙을 더 포함하고,

상기 카본 블랙은 상기 마찰재 전체 중량에 대하여 1 내지 3중량%인, 마찰재.

청구항 5

(a) 금속 염을 포함하는 제1 용액과 유기물을 포함하는 제2 용액을 교반하여 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액을 건조 및 열처리하여 다공성 구조체를 제조하는 단계;

(b) 상기 다공성 구조체를 포함하는 첨가제 및 불소계 수지를 각각 용매에 용해시키고 혼합한 뒤 고체상을 분리하는 단계; 및

(c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하고,

상기 불소계 수지로 이루어지는 매트릭스와 상기 다공성 구조체의 중량비는 1 : 0.05~0.2가 되도록 조절되고,

상기 불소계 수지는 퍼플루오로술폰산, 폴리퍼플루오로술폰산, 폴리퍼플루오로카르복실산, 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 이들 중 2 이상의 공중합체 또는 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나이고

상기 다공성 구조체는 메조다공성 TiO_2 나노구체인, 마찰재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마찰재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세계 각국에서 지진이 많이 발생하고 있다. 특히, 이웃 국가인 일본에는 종종 대규모의 지진이 발생하여 수많

은 사람들이 피해를 입는다. 최근 들어 경주 및 포항에도 지진이 발생하는 점에 비추어 볼 때, 대한민국도 더 이상 지진의 안전 지대가 아니라는 것을 알 수 있다. 이에 지진을 대비하기 위하여 마찰이 적은 고분자 층을 통해 지진의 파동 전달을 최소화하는 "지진면적응" 연구가 다방면으로 진행되고 있다.

- [0003] 이러한 고분자 층 개발의 일환으로 고분자/무기물 복합체가 다양하게 개발되고 있는데, 상기 고분자로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르에테르케톤, 에폭시 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드 등이 이용되고 있다. 폴리비닐리덴플루오라이드는 가격이 저렴하고, 반결정성(semi-crystalline)이어서 내구성이 우수하며, 양호한 마찰 특성을 가지기 때문에 마찰재로 연구할 가치가 충분하지만, 마모율이 높기 때문에 연구가 정체된 상태이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스에 다공성 구조체를 포함하는 첨가제를 담지함으로써 불소계 수지의 물성을 유지하면서도, 종래 기술에 비하여 향상된 마찰 성능을 갖는 마찰재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0005] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 첨가제로 카본 블랙을 더 포함하여 기계적 강도가 우수한 마찰재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 일 측면은, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 담지된 다공성 구조체;를 포함하고, 상기 다공성 구조체는 메조다공성 나노구체인, 마찰재를 제공한다.
- [0007] 일 실시예에 있어서, 상기 불소계 수지는 퍼플루오로술폰산, 폴리퍼플루오로술폰산, 폴리퍼플루오로카복실산, 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 이들 중 2 이상의 공중합체 또는 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나이고, 상기 다공성 구조체는 메조다공성 TiO_2 나노구체인, 마찰재일 수 있다.
- [0008] 일 실시예에 있어서, 상기 매트릭스 및 상기 다공성 구조체의 중량비는 1 : 0.05~0.2일 수 있다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 마찰재는 카본 블랙을 더 포함하고, 상기 카본 블랙은 상기 마찰재 전체 중량에 대하여 1 내지 3중량%일 수 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 금속 염을 포함하는 제1 용액과 유기물을 포함하는 제2 용액을 교반하여 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액을 건조 및 열처리하여 다공성 구조체를 제조하는 단계; (b) 상기 다공성 구조체를 포함하는 첨가제 및 불소계 수지를 각각 용매에 용해시키고 혼합한 뒤 고체상을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하는 마찰재의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본 발명의 일 측면에 따른 마찰재는, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스에 다공성 구조체를 포함하는 첨가제를 담지함으로써 불소계 수지의 물성을 유지하면서도, 종래의 마찰재 대비 우수한 마찰 성능을 가질 수 있다.
- [0012] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따른 마찰재는, 첨가제로 카본 블랙을 더 포함하여 종래의 마찰재 대비 우수한 기계적 물성을 가질 수 있다.
- [0013] 다만, 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 마찰재의 제조방법을 도식화한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 메조다공성 TiO_2 나노구체(mesoporous titanium oxide nanosphere, MTS), 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 촬영한 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MTS, 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 촬영한 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 이미지이다.

도 4는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 촬영한 TEM-EDS(transmission electron microscope with energy dispersive spectroscopy) 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MTS를 BET 비표면적 및 공극률 분석기(BET surface area and porosity analyzer)를 통해 분석한 결과다.

도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)로 분석한 결과다.

도 7은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 방법으로 분석한 결과다.

도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 시차주사열량곡선(differential scanning calorimeter, DSC)이다.

도 9는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과다.

도 10은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 표면을 SEM으로 촬영한 이미지이다.

도 11은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 단면을 SEM으로 촬영한 이미지이다.

도 12는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 마찰 계수를 측정한 결과다.

도 13은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 비마모율을 측정한 결과다.

도 14는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 대상으로 마찰 실험을 한 뒤 마찰재의 표면을 촬영한 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0016] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0017] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [0018] 본 명세서에서 각 공정에서 온도, 기압 등의 조건은 특별한 기재가 없으면 표준온도 및 압력(standard temperature and pressure, STP)에서 수행될 수 있다.
- [0019] 마찰재
- [0020] 본 발명의 일 측면은, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 담지된 다공성 구조체;를 포함하고, 상기 다공성 구조체는 메조다공성 나노구체인, 마찰재를 제공한다.
- [0021] 상기 마찰재에서, 상기 불소계 수지는 퍼플루오로술폰산, 폴리퍼플루오로술폰산, 폴리퍼플루오로카르복실산, 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 이들 중 2 이상의 공중합체 또는 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0022] 이러한 불소계 수지의 비한정적인 일 예시로, 폴리비닐리덴플루오라이드는 자기윤활 효과 및 낮은 마찰 계수를

갖는 불소계 수지이므로 상기 불소계 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서 '자기윤활 효과(self-lubricating)'를 갖는 물질은 물질 자체의 마찰저항이 작아 별도의 윤활제를 필요로 하지 않는 경우를 의미한다.

[0023] 상기 다공성 구조체는 상기 매트릭스 중에 담지되어 상기 마찰재의 마찰 성능을 향상시킬 수 있다. 여기서 '매트릭스(matrix)'는 2종 이상의 성분을 포함하는 마찰재에서 연속상을 구성하는 성분을 의미한다. 상기 다공성 구조체가 상기 마찰재의 마찰 성능을 향상시키는 원리는 다음과 같다.

[0024] 상기 매트릭스를 이루는 고분자 사슬은 α 결합 또는 β 결합 형태를 갖는다. 고분자 사슬 두 개가 α 결합한 경우와 β 결합한 경우 그 결합 성질을 비교해보면, β 결합한 고분자 사슬의 주 결합 형태는 수소 결합인 반면 α 결합한 고분자 사슬의 주 결합 형태는 반데르발스 결합이다. 따라서, α 결합한 고분자 사슬이 β 결합한 고분자 사슬에 비하여 강한 소수성을 갖게 된다.

[0025] 불소계 수지로 이루어진 매트릭스에 메조다공성 나노구체인 다공성 구조체를 담지시키면, 상기 매트릭스를 이루는 고분자 사슬의 α 결합 비율이 증가하고, β 결합 비율이 감소할 수 있다. 이는 순수한 불소계 수지로 이루어진 매트릭스에 비하여 상기 마찰재의 표면이 더욱 소수성을 갖도록 만든다. 일반적으로 마찰재의 표면이 소수성을 가질수록 마찰 성능이 향상되기 때문에, 순수한 불소계 수지로 이루어진 매트릭스에 비하여 상기 마찰재는 향상된 마찰 성능을 가질 수 있다.

[0026] 상기 메조다공성 나노구체는 MTS일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 MTS의 표면에는 수많은 기공이 분포하기 때문에, 상기 고분자 매트릭스의 고분자 사슬이 상기 MTS의 기공 사이로 침투하여 상기 마찰재의 마찰 성능이 향상될 수 있다. 상기 고분자 사슬이 상기 MTS의 기공을 침투하여 통과하게 되면, 상기 고분자 사슬이 상기 MTS를 고정시킬 수 있을 뿐만 아니라 상기 고분자 매트릭스 또는 상기 MTS 내부에 존재하는 빈 공간을 최소화할 수 있다. 이는 곧 상기 고분자 매트릭스와 상기 MTS가 상호작용하는 면적을 증가시켜 상기 마찰재의 마찰 성능을 향상시킬 수 있다.

[0027] 상기 메조다공성 나노구체의 평균 입도는 200 내지 700nm, 또는 300 내지 500nm일 수 있다. 상기 메조다공성 나노구체의 평균 입도가 200nm 미만이면 상기 메조다공성 나노구체 간 응집이 과도하게 발생하여 상기 마찰재의 마찰 성능을 향상시키지 못할 수 있다. 평균 입도가 700nm 초과이면 상기 마찰재 내부에 균열 및 간극을 발생시켜 마찰재의 마찰 성능을 저하시킬 수 있다. 평균 입도는 실험예의 TEM, SEM 이미지상 입자 크기와 스케일을 비교하여 측정하였다.

[0028] 상기 다공성 구조체는 메조다공성 나노구체다. '메조다공성(mesoporous)' 물질은 지름이 2 내지 50nm인 기공을 포함하는 물질을 의미한다. 기공 지름은 BET 비표면적 및 공극률 분석기를 사용하여 측정할 수 있다.

[0029] 상기 마찰재에서, 상기 매트릭스 및 상기 다공성 구조체의 중량비는 1 : 0.05~0.2일 수 있다. 상기 다공성 구조체의 중량비가 0.05 보다 작으면 상기 마찰재의 마찰 성능 향상 효과를 기대하기 어렵고, 상기 다공성 구조체의 중량비가 0.2 보다 크면 상기 마찰재 내부에 균열 및 간극을 발생시켜 상기 마찰재의 마찰 성능을 저하시킬 수 있다.

[0030] 상기 마찰재는 카본 블랙을 더 포함하고, 상기 카본 블랙의 함량은 마찰재 전체 중량에 대하여 1 내지 3중량%일 수 있다. 상기 카본 블랙을 도입하면 상기 마찰재의 기계적 물성을 더 향상시킬 수 있다. 상기 카본 블랙은 상기 고분자 매트릭스 또는 상기 메조다공성 나노구체 내부에 존재하는 빈 공간에 충전될 수 있다. 충전된 카본 블랙은 상기 고분자 매트릭스 및 상기 메조다공성 나노구체와 상호작용하여 상기 마찰재의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 카본 블랙은 함량이 1중량% 보다 작으면 상기 마찰재의 기계적 물성 향상 효과를 기대하기 어렵고, 함량이 3중량% 보다 크면 상기 마찰재 내부에 균열 및 간극을 발생시켜 상기 마찰재의 기계적 물성을 저하시킬 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 마찰재의 모식도는 도 1과 같다. 상기 마찰재는 고분자 매트릭스를 이루는 폴리비닐리덴플루오라이드, 마찰 성능을 향상시키기 위한 다공성 구조체를 이루는 MTS, 기계적 물성을 향상시키기 위한 첨가제를 이루는 카본 블랙으로 제조될 수 있다. 이하 도 1을 참고하여 더욱 상세하게 마찰재의 제조 방법을 서술한다.

[0032] 마찰재의 제조방법

[0033] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 금속 염을 포함하는 제1 용액과 유기물을 포함하는 제2 용액을 교반하여 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액을 건조 및 열처리하여 다공성 구조체를 제조하는 단계; (b) 상기 다공성 구조체

를 포함하는 첨가제 및 불소계 수지를 각각 용매에 용해시키고 혼합한 뒤 고체상을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하는 마찰재의 제조방법을 제공한다.

- [0034] 상기 불소계 수지는 전술한 바와 동일하다.
- [0035] 상기 (a) 단계에서, 상기 금속 염은 금속의 질산염, 황산염, 알콕사이드, 클로라이드, 아세테이트, 카보네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속은 전이 또는 비전이 금속 원소일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 금속염은 티타늄 이소프로록사이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 유기물은 에틸 셀룰로오스일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 제1 용액 및 제2 용액의 용매는 각각 에스테르계, 에테르계, 알코올계, 케톤계, 아마이드계, 술폰계, 카보네이트계, 지방족 탄화수소계, 방향족 탄화수소계, 물 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 제1 용액의 용매는 테트라히드로푸란(tetrahydropuran, THF) 및 톨루엔(toluene)으로 이루어질 수 있고, 제2 용액의 용매는 물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 교반은 6 내지 12시간 이루어질 수 있다. 상기 건조는 25 내지 75℃에서 4 내지 8시간 동안 이루어질 수 있다. 상기 열처리 300 내지 600℃에서 1 내지 3시간 동안 이루어질 수 있다.
- [0039] 상기 (b) 단계에서, 상기 다공성 구조체를 포함하는 첨가제 및 불소계 수지는 동일 또는 상이한 용매에 용해될 수 있다.
- [0040] 상기 첨가제는 카본 블랙을 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라히드로푸란, 에틸아세테이트, 클로로포름, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 다공성 구조체를 포함하는 첨가제를 디메틸포름아미드에, 불소계 수지를 에탄올에 각각 용해시킬 수 있다.
- [0042] 상기 다공성 구조체와 불소계 수지를 습식 혼합할 수 있다. '습식 혼합'은 2 이상의 물질 중 적어도 하나를 용액상으로 제공하여 이를 다른 물질과 혼합하는 방법을 의미한다. 반대로 '건식 혼합'은 2 이상의 물질을 모두 고체상으로 제공하여 상호 혼합하는 방법을 의미한다.
- [0043] 상기 (c) 단계에서, 상기 고체상을 가압하여 필요한 형태의 마찰재로 성형할 수 있다. 상기 가압은 150 내지 250℃에서 단축열압착(uniaxial hot-pressing method)될 수 있고, 특히, 상기 가압시 상기 마찰재가 성형될 뿐만 아니라 일정 수준의 열이 가해지므로 상기 고체상에 미량 또는 극미량 잔류하는 용매를 실질적으로 완전히 제거할 수 있다.
- [0044] 시료
- [0045] 이하의 실시예에 사용된 시료 및 그 약어는 하기와 같다.
- [0046] 티타늄 이소프로록사이드(titanium(IV) isopropoxide, TTIP, 97%, Sigma-Aldrich)
- [0047] 염산(hydrogen chloride, HCl, ACS reagent, 37%, Sigma-Aldrich)
- [0048] 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose, EC, 22cP, 5% in 80mL toluene/20mL ethanol, extent of labeling: 48% ethoxyl, Sigma-Aldrich)
- [0049] 카본 블랙(carbon black, CB, Super Plr conductive, 99+%(metal basis), Alfa Aesar)
- [0050] 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF, average M_w : 534,000 by GPC, powder, Sigma-Aldrich)
- [0051] 디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)
- [0052] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으

로 기재하도록 한다.

[0053] 실시예

[0054] 1.25mL의 HCl과 1.25mL의 증류수를 2.5mL의 TTIP에 1,000rpm으로 교반하며 적가하여 금속 염을 포함하는 제1 용액을 제조하였다. 그와 동시에 3g의 EC를 4mL toluene/20mL THF 혼합물에 용해시켜 유기물을 포함하는 제2 용액을 제조하였다. 상기 제1 용액을 제2 용액에 첨가하고 12시간 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 오븐에서 50℃ 조건으로 6시간 동안 건조시킨 후, 노(furnace)에서 450℃ 조건으로 2시간 동안 가열하여 MTS를 제조하였다.

[0055] 하기 표 1과 같이 MTS, CB 및 PVDF를 합하여 총 4g이 되도록 각 물질을 준비하였다. 하기 표 1과 같은 양의 MTS 및 CB를 10mL의 DMF에 첨가한 뒤 초음파를 인가하여 30분간 분산시켰다. 이후 MTS와 CB를 합한 양과 같은 양의 PVDF를 상기 DMF에 첨가하고, 50℃ 조건으로 3시간 동안 용해시켰다. 그와 동시에 남은 PVDF를 50mL의 에탄올에 첨가한 다음 초음파를 인가하여 분산시켰다. 이후 상기 DMF 용액을 에탄올 용액에 적가하고 침전시킨 뒤, 원심 분리 기계를 통하여 고체상을 분리하였다.

[0056] 상기 고체상을 오븐에 50℃ 조건으로 30분 동안 건조한 뒤 막자 사발을 통해 고운 가루로 갈아서, 단축열압착 과정을 190℃ 조건으로 2시간 동안 진행하여 마찰재를 제조하였다.

[0057] 비교예 1

[0058] 상기 MTS 및 CB를 첨가하지 않고 PVDF만으로 마찰재를 제조한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일하게 마찰재를 제조하였다. PVDF 단일 복합막은 가루상태로 바로 단축열압착 과정을 진행하였다.

[0059] 비교예 2

[0060] 상기 MTS를 첨가하지 않고 CB와 PVDF로 마찰재를 제조한 것을 제외하면, 상기 실시예와 동일하게 마찰재를 제조하였다.

표 1

구분	MTS 첨가량(g)	CB 첨가량(g)	PVDF 양(g)
실시예 1	0.2	0	3.8
실시예 2	0.4	0	3.6
실시예 3	0.6	0	3.4
실시예 4	0.2	0.08	3.72
실시예 5	0.4	0.08	3.52
실시예 6	0.6	0.08	3.32
비교예 1	0	0	4
비교예 2	0	0.08	3.92

[0062] 실험예 1

[0063] 도 2와 도 3은 각각 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MTS, 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 SEM 이미지와 TEM 이미지다. 구체적으로 도 2(a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MTS 입자, 2(b)는 상용 PVDF 입자, 2(c)는 PVDF와 MTS를 섞은 입자, 2(d)는 PVDF, MTS와 CB를 섞은 입자의 이미지다. 도 3(a, b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MTS 입자, 3(c)는 PVDF와 MTS를 섞은 입자, 3(d)는 PVDF와 CB를 섞은 입자, 3(e)는 PVDF, MTS와 CB를 섞은 입자의 이미지다.

[0064] 도 4는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 TEM-EDS 이미지다. 구체적으로, 위에서부터 PVDF와 MTS 입자의 혼합, PVDF와 CB 입자의 혼합, PVDF, MTS와 CB 입자의 혼합을 나타내는 이미지다.

[0065] 도 2(a)를 통해 제조된 MTS의 입도는 300 내지 500nm임을, 도 2(b)를 통해 상용 PVDF의 입도는 약 100nm임을 알 수 있다. 또한, 도 2(c) 및 2(d)를 통해 PVDF가 MTS의 기공을 침투하여 전체적으로 잘 혼화되는 것을 확인할 수 있다.

[0066] 도 3(c)를 통해 PVDF가 MTS의 기공을 침투하여 전체적으로 잘 혼화되는 것을 재확인할 수 있다. 또한, 도 3(d) 및 3(e)를 통해 첨가제로 CB를 더 포함하여도 잘 혼화되는 것을 확인할 수 있다.

- [0067] 실험예 2
- [0068] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MTS를 BET 비표면적 및 공극률 분석기를 통해 분석한 결과를 도시한 것이다. 구체적으로, 도 5(a)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MTS의 흡착량을 상대적 압력에 대하여 나타낸 그래프고, 도 5(b)는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 MTS의 기공 부피를 기공 지름에 대하여 나타낸 그래프다.
- [0069] 도 5(b)를 통해, 제조된 MTS의 기공 지름이 평균 5nm임을 알 수 있다. 따라서 제조된 MTS는 메조다공성 물질임을 확인할 수 있다. 도 5(a)와 5(b)를 종합하면 제조된 MTS가 $93.44\text{m}^2/\text{g}$ 의 높은 표면적을 가진다는 것을 확인할 수 있다.
- [0070] 실험예 3
- [0071] 도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 FT-IR로 분석한 결과를 도시한 것이다. 구체적으로, 도 6(a)는 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3을 대상으로, 도 6(b)는 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 4 및 실시예 5를 대상으로 분석한 결과다. 도 7은 본 발명의 비교예1, 비교예 2, 실시예 2 및 실시예 5에 따라 제조된 마찰재를 XRD로 분석한 결과를 도시한 것이다.
- [0072] 도 6에서 고분자 사슬의 결합 형태는 파수 870cm^{-1} 부근 피크를 통해 확인할 수 있다. 도 6을 통해 MTS의 첨가량이 증가할수록 PVDF 사슬의 α 결합 형태가 증가하는 반면, β 결합 형태는 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결합 형태를 '선택적 α 결합 형태'라 한다.
- [0073] 일반적으로 마찰재의 표면이 소수성일수록 마찰 성능이 더 좋게 나타난다. 따라서 도 6(a)를 통해 고분자 사슬이 선택적 α 결합 형태를 가질 때, 마찰재의 마찰 성능이 향상된다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 6(b)를 통해 CB를 더 포함하는 경우 이러한 마찰 성능 향상 효과가 극대화된다는 것을 알 수 있다.
- [0074] 도 7을 통해 첨가제의 양을 늘림에 따라 첨가제의 피크(peak)는 증가하는 반면, PVDF의 피크는 감소하는 것을 알 수 있다. PVDF에 2중량%의 CB만 첨가한 경우 선택적 α 결합 형태를 관찰하기 어려웠으나, PVDF에 10중량%의 MTS를 첨가한 경우 선택적 α 결합 형태를 쉽게 관찰할 수 있다. 이는 도 6에 개시된 FT-IR 실험 결과에 부합하는 내용이다.
- [0075] 도 6과 도 7을 종합하면, 다공성 구조체를 포함한 첨가제를 도입함으로써 마찰재의 기계적 물성 및 마찰 성능이 향상될 것이라고 예측할 수 있다.
- [0076] 실험예 4
- [0077] 도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 DSC로 분석한 결과를 도시한 것이다. 구체적으로, 도 8(a)는 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의, 도 8(b)는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 2 및 실시예 5의 DSC 분석 결과다.
- [0078] 도 8을 통해 마찰재 결정의 녹는점은 미세하게 감소하는 점을 알 수 있다. MTS 또는 CB가 첨가된 경우 모두 이러한 현상이 발생한다. 이는 고분자 사슬의 β 결합 형태가 감소하는 반면 α 결합 형태가 증가하기 때문이다. 다만, 그 감소범위는 마찰재의 열적 내구성을 해치지 않는 범위에 속한다.
- [0079] 한편, 첨가제의 양이 계속 증가하면 마찰재 결정의 녹는점이 다시 증가함을 알 수 있다. 이는 첨가제의 표면적이 넓어서, 첨가제와 PVDF가 상호작용하는 면적이 증가하기 때문이다.
- [0080] 실험예 5
- [0081] 도 9는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 TGA로 분석한 결과를 도시한 것이다. 구체적으로, 도 9(a)는 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3을 대상으로, 도 9(b)는 비교예 1, 비교예 2, 실시예 2 및 실시예 5를 대상으로 분석한 결과다.
- [0082] 도 9(a)는 PVDF에 MTS를 다공성 구조체로 담지한 경우다. MTS의 중량이 마찰재 전체 중량에 대하여 10중량%를 넘기지 않는다면, 마찰재가 400°C 부근에서 분해되는 것을 관찰할 수 있다. 순수한 PVDF만으로 구성된 마찰재가 400°C 부근에서 분해되는 점을 고려할 때, MTS를 마찰재 전체 중량에 대하여 10중량%까지 도입하는 것은 마찰재의 열적 안정성에 큰 영향을 미치지 않는다는 사실을 알 수 있다. 이와 같이 PVDF에 MTS를 다공성 구조체로 담지한 마찰재가 400°C 부근에서 급격하게 분해되는 것은, 고분자 사슬의 결합 형태 중 결합 에너지가 더 큰

β 결합 형태의 비율이 감소하기 때문이다.

- [0083] 도 9(b)는 MTS를 다공성 구조체로 담지하였을 뿐만 아니라 CB를 더 첨가한 경우다. MTS만 담지한 경우에 비하여 마찰재의 열적 안정성이 크게 향상되어 모든 마찰재가 PVDF와 유사하게 분해되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 CB가 PVDF 또는 MTS 내부에 존재하는 빈 공간을 충전하고, PVDF 및 MTS와 상호작용함으로써 마찰재의 기계적 물성을 향상시켰기 때문이다.
- [0084] 실험예 6
- [0085] 도 10은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 표면을 SEM으로 촬영한 이미지다. 구체적으로, 도 10(a)는 실시예 1, 도 10(b)는 실시예 2, 도 10(c)는 실시예 3, 도 10(d)는 비교예 2, 도 10(e)는 실시예 4의 이미지다.
- [0086] 도 10(a) 및 10(b)를 통해 MTS를 마찰재 전체 중량에 대하여 5중량% 또는 10중량% 담지한 경우 첨가제의 뭉침 현상을 확인할 수 없으나, 도 10(c)를 통해 마찰재 전체 중량에 대하여 15중량% 과량으로 담지하는 경우 첨가제의 뭉침 현상을 확인할 수 있다. 이러한 첨가제의 뭉침 현상은 PVDF와 MTS가 상호작용하는 데에 악영향을 줄 것이라 예측할 수 있고, 실제 실시예 3의 실험 결과를 통해 예측이 맞았음을 확인할 수 있다. 이와 달리, 도 10(e)를 통해 첨가제로 CB를 더 포함하는 경우에는 PVDF, MTS와 CB가 잘 혼화되는 것을 확인할 수 있다.
- [0087] 실험예 7
- [0088] 도 11은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 단면을 SEM으로 촬영한 이미지다. 구체적으로 도 11(a)는 실시예 3, 도 11(b)는 비교예 2, 도 11(c)는 실시예 4의 이미지고, 도 11(d)는 11(c)의 확대된 이미지다.
- [0089] 도 11(a)를 통해 MTS를 마찰재 전체 중량에 대하여 15중량% 과량으로 혼합하는 경우 첨가제의 뭉침 현상을 확인할 수 있다. 그럼에도 불구하고 MTS 사이로 PVDF가 잘 침투한 사실 또한 확인할 수 있다.
- [0090] 도 11(b) 내지 11(d)를 통해 첨가제로 CB를 더 포함하는 경우, 마찰재 표면에서 계면이 분리된다거나 박리되지 않고 PVDF, MTS와 CB가 잘 혼화되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 CB가 고분자 사슬로 하여금 α 결합 형태를 가지도록 유도하여 마찰재의 기계적 물성을 향상시키는 것을 확인할 수 있다.
- [0091] 실험예 8
- [0092] 도 12는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 마찰 계수를 측정한 결과이고, 도 13은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 비마모율을 측정한 결과이며, 도 14는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 대상으로 마찰 실험을 한 뒤 마찰재의 표면을 촬영한 SEM 이미지다.
- [0093] 기존에는 마찰재와 측정기를 원형으로 마찰시켜 마찰 성능을 측정하였다. 그러나 실제 지진이 발생하는 경우 마찰재가 원형으로 마찰한다고 보기 어렵다. 따라서 본 발명의 비교예 및 실시예에 대해서는 왕복 마찰 방법으로 마찰 성능을 측정하였다.
- [0094] 또한, 기존에는 측정 시간이 60분에 그쳤지만, 본 발명에 대해서는 250분 동안 충분히 마찰 성능을 측정하였다. 왕복 실험을 통한 마찰계수는 일정한 값을 가지지 않으므로 40초 동안의 마찰 계수를 측정한 뒤 평균값을 구하였다.
- [0095] 도 12를 통해 첨가제로 MTS 또는 CB를 포함하는 경우 마찰 성능이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 1의 비마모율은 비교예 1의 69.1% 수준으로 떨어진 것을 관찰할 수 있다.
- [0096] 도 13을 통해 비교예에 비하여 실시예 1 및 실시예 4의 경우 비마모율이 크게 향상된 점을 확인할 수 있다. 이는 PVDF의 자기윤활 효과 및 MTS를 포함한 첨가제 도입에 따른 고분자 사슬의 결합 형태 변화로 인해 발생한 결과다.
- [0097] 도 14(d)을 통해 비교예 2의 경우 마찰 면적이 넓고 마찰재의 표면이 거친 것을 확인할 수 있다. 비교예 2와 달리 실시예의 경우, 나머지 도면을 통해 마찰재의 표면이 깔끔한 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 2의 경우 상당히 깔끔한 것을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 4의 경우 다른 마찰재에 비하여 깊이가 얇은 잔해 흔적을 나타낸다.
- [0098] 마찰 실험한 결과는 하기 표 2와 같다.

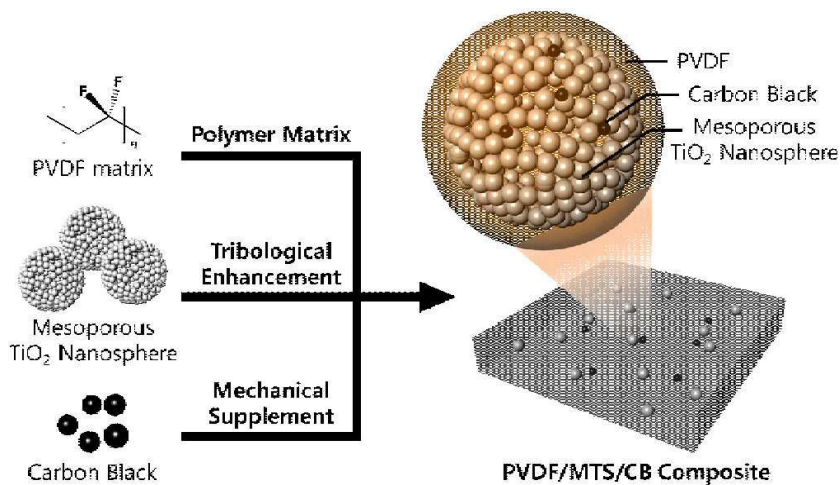
표 2

구분	마찰 계수			비마모율 ($10^{-4} \text{ mm N}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
	0분	180분	240분	
비교예 1	0.106	0.513	0.541	0.596
실시예 1	0.134	0.487	0.480	0.412
실시예 2	0.127	0.468	0.476	0.926
실시예 3	0.262	0.432	0.471	1.13
비교예 2	0.129	0.502	0.504	1.28
실시예 4	0.144	0.498	0.493	0.947
실시예 5	0.140	0.457	0.473	1.01
실시예 6	0.120	0.441	0.446	1.03

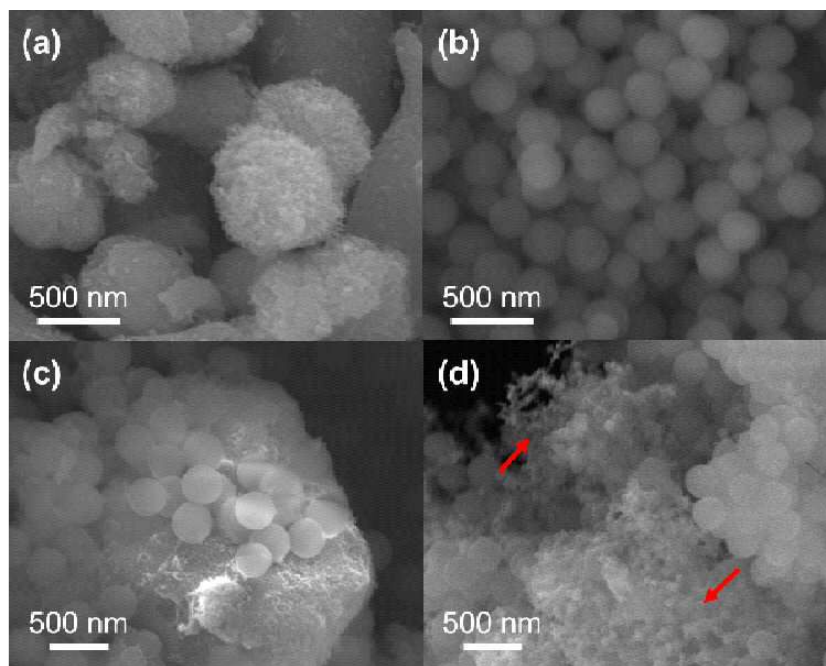
전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다. 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

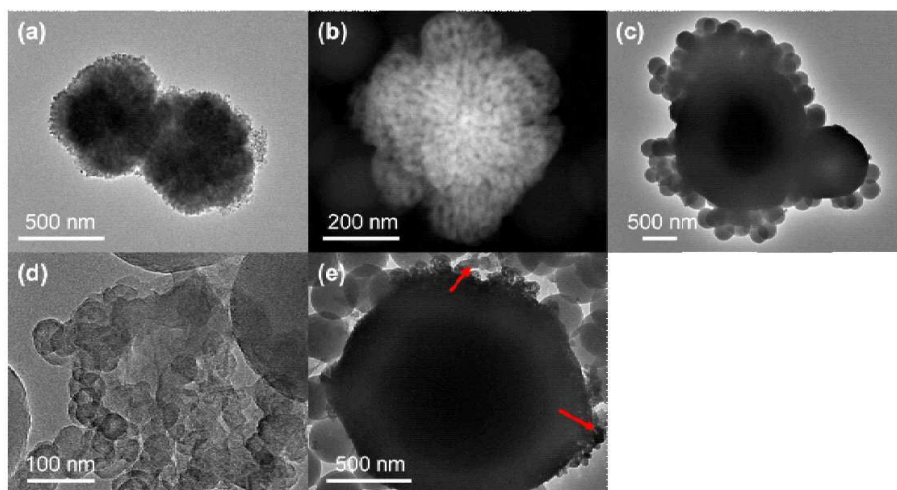
도면1



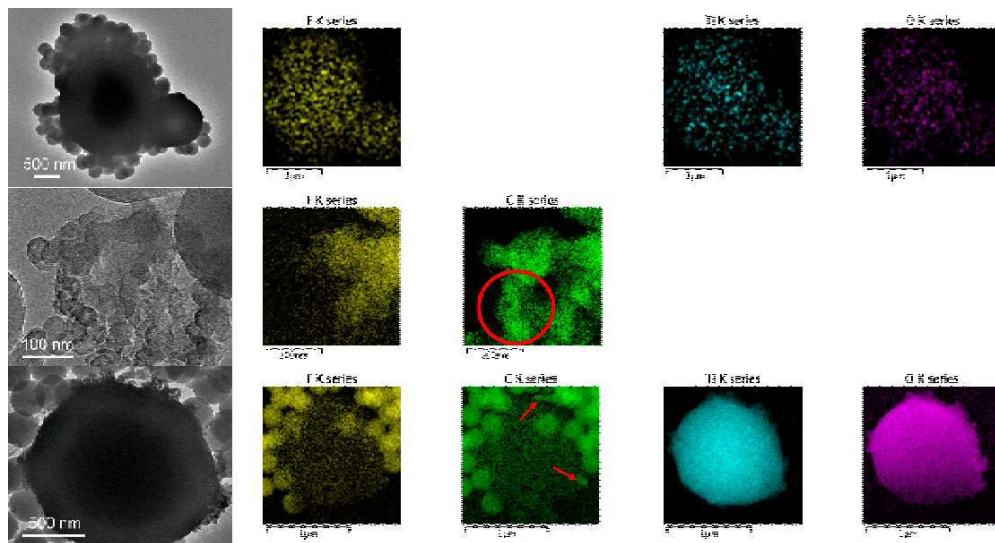
도면2



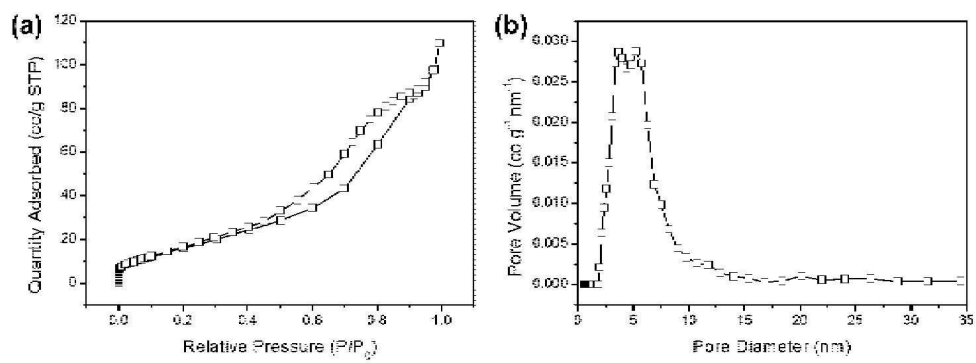
도면3



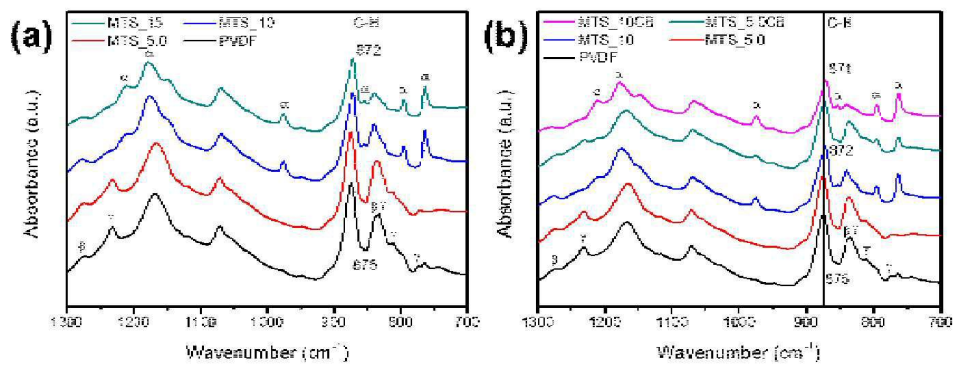
도면4



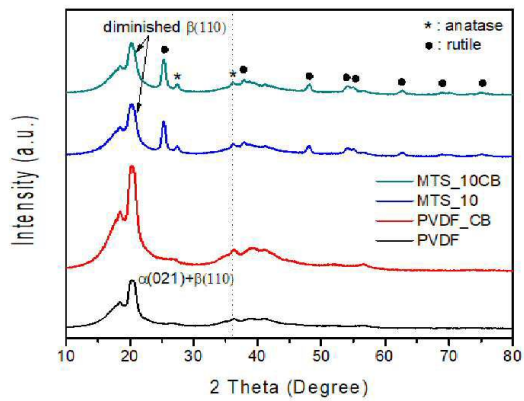
도면5



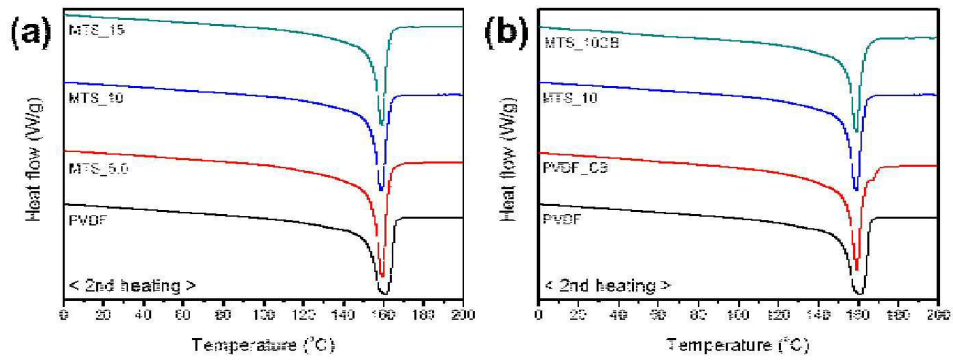
도면6



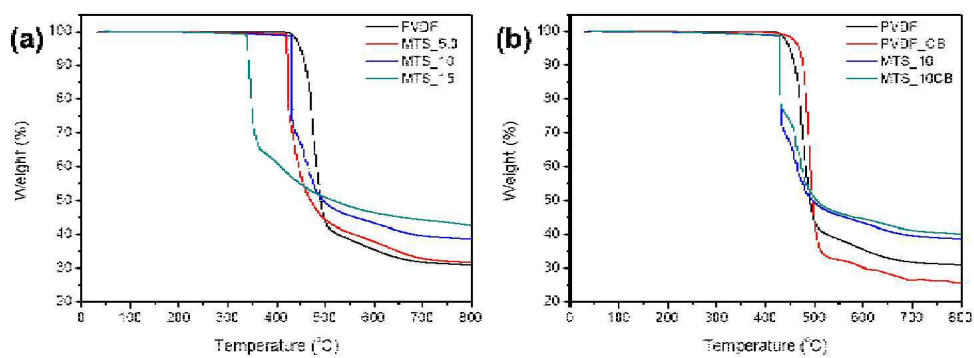
도면7



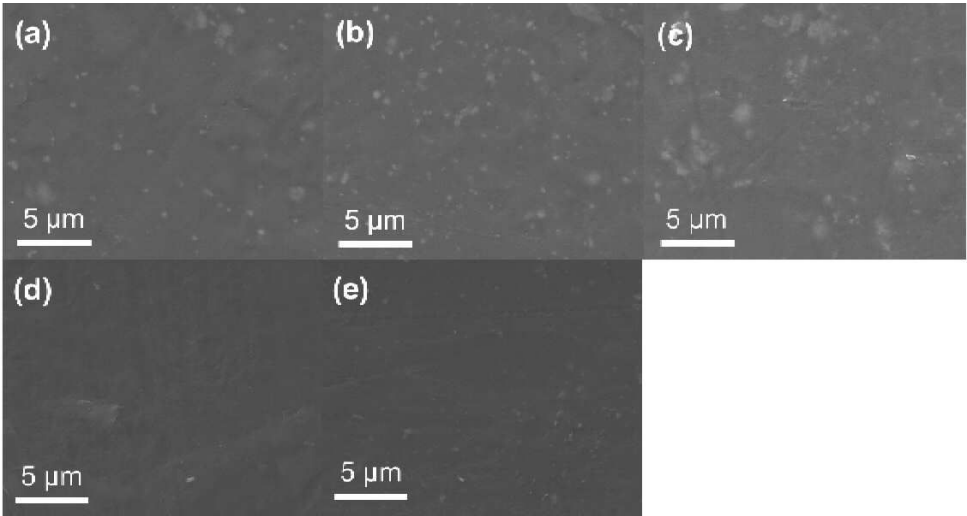
도면8



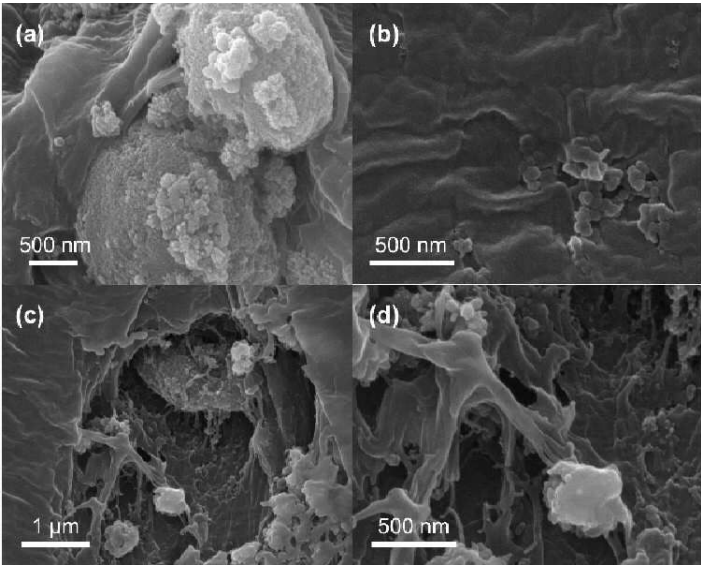
도면9



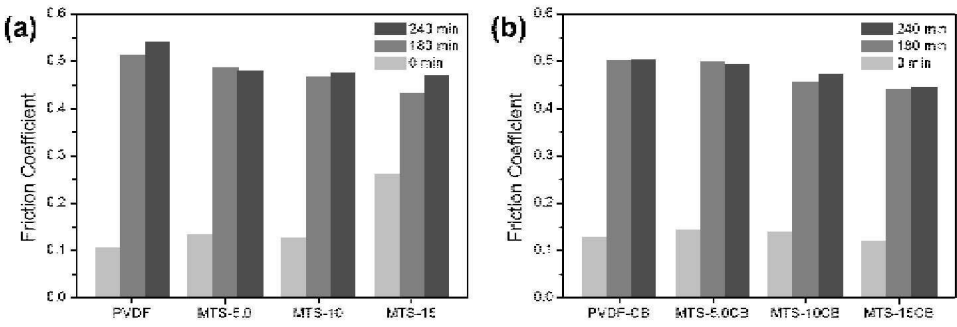
도면10



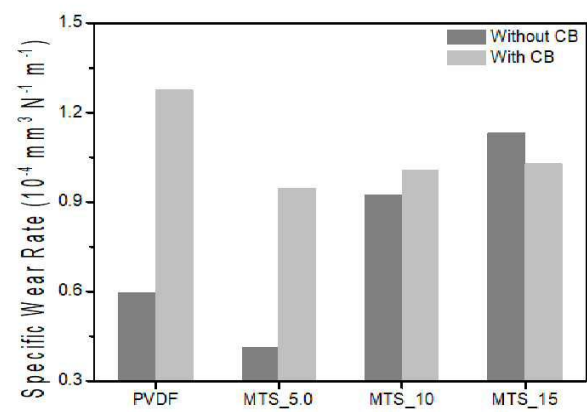
도면11



도면12



도면13



도면14

