



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월15일

(11) 등록번호 10-2156079

(24) 등록일자 2020년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/00 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)

C08K 7/24 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/005 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0122516

(22) 출원일자 2018년10월15일

심사청구일자 2018년10월15일

(65) 공개번호 10-2020-0042212

(43) 공개일자 2020년04월23일

(56) 선행기술조사문헌

W02015147937 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김종학

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

한동석

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 12 항

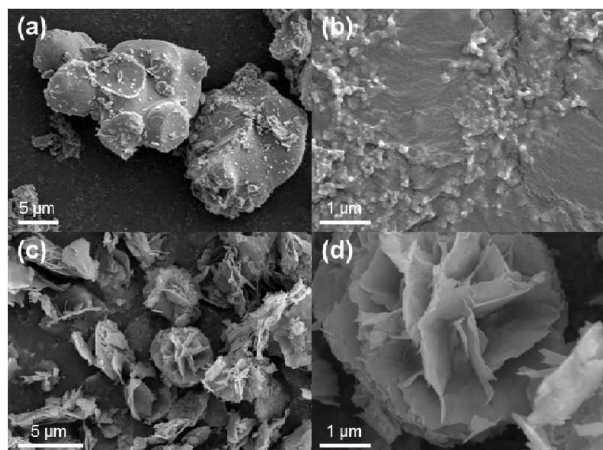
심사관 : 박은주

(54) 발명의 명칭 마찰재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면은 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 분산 및 고정된 다공성 구조체를 포함하고, 상기 다공성 구조체는 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하는 마찰재 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08K 7/24 (2013.01)
C08L 27/12 (2013.01)
 C08K 2003/222 (2013.01)
 C08K 2201/005 (2013.01)

박철훈

서울특별시 서대문구 성산로17길 7-26, 201호 (연
 회동, 삼성연회궁빌라)

(72) 발명자

박민수

서울특별시 서대문구 성산로17길 7-33, 102호 (연
 회동)

김진규

서울특별시 중구 다산로 32, 3동 506호 (신당동,
 남산타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018019204
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구실육성사업
연구과제명	지진 적응 면진용 자기조립 공중합체 복합체 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018071535
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발
연구과제명	직접인쇄 가능한 고에너지/고출력 전고체 슈퍼커패시터의 전극 및 전해질 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.08.01 ~ 2019.01.31

명세서

청구범위

청구항 1

불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및

상기 매트릭스 중에 분산 및 고정된 다공성 구조체를 포함하고,

상기 다공성 구조체는 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하고,

상기 다공성 나노시트는 산화마그네슘(MgO)로 이루어지고,

상기 다공성 구조체가 카네이션 또는 그와 유사한 구조 내지 형태의 3D 구조를 갖는 마찰재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불소계 수지 중 적어도 일부는 상기 다공성 나노시트의 기공을 관통하는 마찰재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 불소계 수지는 퍼플루오로술폰산, 폴리(퍼플루오로술폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 이들 중 2 이상의 공중합체 또는 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 마찰재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 구조체의 평균 입도는 1~5 μ m인 마찰재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 마찰재 중 상기 다공성 구조체의 함량은 1~10중량%인 마찰재.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 나노시트의 평균 두께는 1~100nm인 마찰재.

청구항 8

(a) 2 이상의 금속 염을 제1 용매에 용해시키고 가열, 건조 및 열처리하여 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하는 다공성 구조체를 제조하는 단계;

(b) 상기 다공성 구조체 및 불소계 수지를 제2 용매 중에 분산시킨 후 고체상을 분리하는 단계; 및

(c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하는 마찰재의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속 염은 금속의 질산염, 황산염, 알콕사이드, 클로라이드, 아세테이트, 카보네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 마찰재의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속 염은 탄산수소나트륨 및 염화마그네슘인 마찰재의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제1 및 제2 용매는 각각 에스테르계, 에테르계, 알코올계, 케톤계, 아마이드계, 술폰계, 카보네이트계, 지방족 탄화수소계, 방향족 탄화수소계, 물 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인 마찰재의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 열처리하는 300~500℃에서 1~5시간 동안 수행되는 마찰재의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 가압은 150~250℃에서 단축 방향으로 수행되는 마찰재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 마찰재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세계 각국에서 많은 지진이 발생하고 있다. 특히, 이웃 국가인 일본에는 종종 대규모의 지진으로 많은 피해를 입는다. 최근 들어 경주 및 포항 지진으로 인해 대한민국도 더 이상 지진의 안전 지대가 아니라는 것을 알 수 있다. 이를 방지하기 위한 방법 중 마찰이 작은 고분자 층을 통해 지진의 파동 전달을 최소화하는 “지진면적응” 연구가 다방면으로 진행되고 있다.

[0003] 이러한 고분자 층 개발의 일환으로 고분자/무기물 복합체가 다양하게 개발되고 있는데, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리(에테르에테르케톤)(PEEK), 에폭시 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 등 다양한 고분자를 이용하고 있다. 이 중, PVDF는 가격이 저렴하고 반결정성으로 내구성이 우수하며 양호한 마찰 특성을 가지므로 이러한 분야에 충분히 연구할 가치가 있음에도 불구하고, PVDF 고분자만으로는 마모율이 높기 때문에 연구가 다소 정체되고 있는 실정이다.

[0004] 이러한 한계를 극복하기 위해, 무기물을 첨가하여 PVDF 사슬의 결합 상태를 조절, 마찰 특성을 극대화하는 연구도 진행되었다. 예를 들어, "마찰재 물성변화에 따른 마찰진자시스템을 적용한 LNG 탱크의 지진취약도 분석(한국전산구조공학회 논문집 제30권 제2호 (2017. 4.); 한동석 등)"은 PVDF에 일정량의 TiO_2 를 첨가하여 제조된 마찰재의 마찰 특성을 개시하고 있으나, 필요한 수준의 마찰 특성을 얻기 위해서는 10중량% 이상의 과량의 TiO_2 가 첨가되어야 하고, 마찰 특성 또한 실제 지진을 모사할 수 있는 조건에서 측정된 것은 아니므로 적용에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 미량의 무기물을 사용하면서도 종래의 것과 동등하거나 향상된 마찰 특성을 가지는 마찰재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 분산 및 고정된 다공성 구조체를 포함하고, 상기 다공성 구조체는 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하는 마찰재를 제공한다.

[0007] 일 실시예에 있어서, 상기 불소계 수지 중 적어도 일부는 상기 다공성 나노시트의 기공을 관통할 수 있다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 불소계 수지는 퍼플루오로술폰산, 폴리(퍼플루오로술폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 이들 중 2 이상의 공중합체 또는 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 구조체의 평균 입도는 1~5 μ m일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 마찰재 중 상기 다공성 구조체의 함량은 1~10중량%일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 나노시트는 산화마그네슘(MgO)으로 이루어질 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 나노시트의 평균 두께는 1~100nm일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 2 이상의 금속 염을 제1 용매에 용해시키고 가열, 건조 및 열처리하여 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하는 다공성 구조체를 제조하는 단계; (b) 상기 다공성 구조체 및 불소계 수지를 제2 용매 중에 분산시킨 후 고체상을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하는 마찰재의 제조방법을 제공한다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 염은 금속의 질산염, 황산염, 알콕사이드, 클로라이드, 아세테이트, 카보네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 염은 탄산수소나트륨 및 염화마그네슘일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 및 제2 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 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 열처리는 300~500℃에서 1~5시간 동안 수행될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 가압은 150~250℃에서 단축 방향으로 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 측면에 따른 마찰재는, 불소계 수지를 매트릭스로 하되, 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하는 다공성 구조체를 포함함으로써 미량의 무기물을 사용하면서도 종래의 유무기 복합 마찰재와 동등하거나 향상된 마찰 특성을 구현할 수 있다.

[0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 제조방법을 도식화한 것이고;

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 (다공성) 구조체의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이고;

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 FT-IR(Fourier transform infrared) 스펙트럼이고;
 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 XRD(X-ray diffraction) 패턴이고;
 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 곡선이고;
 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 표면의 SEM 이미지이고;
 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 표면의 SEM-EDS(Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy) 이미지이고;
 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 표면의 접촉각 분석결과이고;
 도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 단면의 SEM 이미지이고;
 도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 마찰 특성 평가장치를 도식화한 것이고;
 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 마찰 특성 분석결과이고;
 도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 마찰 특성 분석 후 표면의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 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.
- [0023] 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.
- [0024] 마찰재
- [0025] 본 발명의 일 측면은, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 분산 및 고정된 다공성 구조체를 포함하고, 상기 다공성 구조체는 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하는 마찰재를 제공한다.
- [0026] 상기 마찰재에서 상기 다공성 구조체는 상기 매트릭스 중에 담지되어 상기 매트릭스를 견고하게 지지시킴으로써 상기 마찰재의 기계적 물성과 마찰 특성을 향상시킬 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "매트릭스"는 2종 이상의 성분을 포함하는 마찰재에서 연속상을 구성하는 성분을 의미한다.
- [0027] 상기 마찰재에서 상기 불소계 수지와 상기 다공성 구조체 사이에 빈 공간 내지 간극이 존재하면 상기 마찰재가 임의로 파손되는 등 기계적 물성이 현저히 저하될 수 있으므로 이러한 빈 공간 내지 간극을 최소화할 필요가 있다.
- [0028] 이에 대해, 상기 마찰재에서 상기 불소계 수지 중 적어도 일부는 상기 다공성 구조체의 기공에 침투할 수 있고, 바람직하게는, 상기 다공성 나노시트에 포함된 기공을 관통하여 상기 빈 공간 내지 간극을 최소화할 수 있으며, 이 때, 상기 불소계 수지와 상기 다공성 구조체가 더 견고하게 결합될 수 있으므로, 상기 마찰재의 기계적 물성 및 마찰 특성이 현저히 향상될 수 있다. 상기 마찰재에서 상기 다공성 구조체의 유무에 따른 상기 불소계 수지의 사슬의 결합 형태 변화를 통해 상기 불소계 수지의 상기 기공으로의 침투 및/또는 관통 여부를 확인할 수 있다. 다시 말해, 상기 불소계 수지가 상기 기공으로 침투 및/또는 관통하는 경우, 상기 불소계 수지의 사슬의 배열이 상기 마찰재의 마찰 특성에 유리한 방향으로 전환될 수 있다.
- [0029] 상기 불소계 수지는 퍼플루오로술폰산, 폴리(퍼플루오로술폰산), 폴리(퍼플루오로카르복실산), 술폰산기를 포함하는 테트라플루오로에틸렌과 플루오로비닐에테르의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌 및 이들 중 2 이상의 공중합체 또는 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 폴리비닐리덴플루오라이드는 강한 기계적 및 화학적 강도를 가지고 있는 반결정성

고분자로, 자기 윤활 효과(self-lubricating) 및 낮은 마찰 계수를 가진다.

- [0030] 상기 다공성 구조체는 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 구조체는 카네이션 또는 그와 유사한 구조 내지 형태를 가질 수 있으며, 상기 다공성 나노시트는 카네이션을 이루는 각각의 잎에 해당할 수 있다.
- [0031] 상기 다공성 구조체는 내부를 향해 폐쇄되고 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하며 상기 불소계 수지는 상기 기공을 통해 상기 다공성 구조체의 내부로 침투할 수 있다. 또한, 상기 다공성 구조체에서 "잎"을 이루는 상기 다공성 나노시트도 복수의 기공을 가질 수 있고, 바람직하게는, 상기 불소계 수지는 상기 다공성 나노시트의 기공으로 침투하여 상기 다공성 나노시트를 관통할 수 있다.
- [0032] 상기 다공성 나노시트의 기공은 상기 다공성 구조체의 기공에 비해 작기 때문에, 상기 다공성 나노시트의 기공을 "마이크로 기공", 상기 다공성 구조체의 기공을 "매크로 기공"으로 명명할 수 있다. 이러한 마이크로 기공 및 매크로 기공의 조합은 상기 다공성 구조체의 표면적과 그에 따른 상기 불소계 수지와와의 상호작용을 극대화할 수 있다.
- [0033] 상기 다공성 구조체의 평균 입도는 1~5 μ m일 수 있다. 상기 다공성 구조체의 평균 입도가 1 μ m 미만이면 상기 다공성 구조체의 입자 간 응집이 과도하게 발생할 수 있고, 5 μ m 초과이면 마찰재 제조 시 작업성 및 가공성이 저하될 수 있다.
- [0034] 상기 마찰재 중 상기 다공성 구조체의 함량은 1~10중량%일 수 있다. 상기 다공성 구조체의 함량이 1중량% 미만이면 마찰 특성 향상 효과를 기대하기 어렵고, 10중량% 초과이면 마찰재의 내부에 균열 및 간극이 발생하여 기계적 물성이 저하될 수 있고 경제성 측면에서 불리하다.
- [0035] 상기 다공성 나노시트는 산화마그네슘(MgO)으로 이루어질 수 있고, 상기 다공성 나노시트의 평균 두께는 1~100nm일 수 있다.
- [0036] 마찰재의 제조방법
- [0037] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 2 이상의 금속 염을 제1 용매에 용해시키고 가열, 건조 및 열처리하여 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하는 다공성 구조체를 제조하는 단계; (b) 상기 다공성 구조체 및 불소계 수지를 제2 용매 중에 분산시킨 후 고체상을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하는 마찰재의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 상기 (a) 단계에서는, 용매열합성을 이용하여 전술한 구조 내지 형태를 가지는 다공성 구조체를 제조할 수 있다. 구체적으로, 2 이상의 금속 염을 제1 용매에 용해시키고 가열, 건조 및 열처리하여 상호 연결된 복수의 다공성 나노시트 및 상기 다공성 나노시트의 사이에서 외부로 향해 개방된 복수의 기공을 포함하는 다공성 구조체를 제조할 수 있다. 상기 용매열합성 시 열처리는 300~500℃에서 1~5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0039] 상기 금속 염은 금속의 질산염, 황산염, 알콕사이드, 클로라이드, 아세테이트, 카보네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 탄산수소나트륨 및 염화마그네슘일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 (b) 단계에서는, 상기 다공성 구조체와 불소계 수지를 습식 혼합할 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "습식 혼합"은 2 이상의 물질 중 적어도 하나를 용액상으로 제공하여 이를 다른 물질과 혼합하는 방법을 의미하고, 반대로, "건식 혼합"은 2 이상의 물질을 모두 고체상으로 제공하여 상호 혼합하는 방법을 의미한다.
- [0041] 상기 (a) 및 (b) 단계에서 각각 사용된 상기 제1 및 제2 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 있다.
- [0042] 상기 에스테르계 용매로는 메틸아세테이트(methyl acetate), 에틸아세테이트(ethyl acetate), n-부틸아세테이트(n-butyl acetate), 셀로솔브아세테이트(cellosolve acetate), 프로필렌글리콜모노메틸아세테이트(propylene glycol monomethyl acetate), 3-메톡시부틸아세테이트(3-methoxy butyl acetate), 메틸부틸레이트(methyl butyrate), 에틸부틸레이트(ethyl butyrate), 프로필프로피오네이트(propyl propionate) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 에테르계 용매로는 디에틸에테르(diethyl ether), 디프로필에테르(dipropyl ether), 디부틸에테르(dibutyl ether), 부틸에틸에테르(butyl ethyl ether), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 에틸렌글리콜모

노메틸에테르(ethylene glycol monomethyl ether), 에틸렌글리콜모노에틸에테르(ethylene glycol monoethyl ether), 에틸렌글리콜모노부틸에테르(ethylene glycol monobutyl ether), 옥틸에테르(octyl ether), 헥실에테르(hexyl ether) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 상기 알코올계 용매로는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 이소프로판올(isopropanol), n-부탄올(n-butanol), 아밀알콜(amy alcohol), 사이클로헥산올(cyclohexanol), 옥틸알코올(octyl alcohol), 데칸올(decanol) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 상기 케톤계 용매로는 아세톤(acetone), 시클로헥사논(cyclohexanone), 메틸아밀케톤(methyl amyl ketone), 디이소부틸케톤(diisobutyl ketone), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 상기 아마이드계 용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone), 2-피롤리돈(2-pyrrolidone), N-메틸포름아마이드(N-methyl formamide), 디메틸포름아마이드(dimethyl formamide), 디메틸아세트아마이드(dimethyl acetamide) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] 상기 술폰계 용매로는 디메틸술폭사이드(dimethyl sulfoxide), 디에틸술폭사이드(diethyl sulfoxide), 디에틸술폰(diethyl sulfone), 테트라메틸렌술폰(tetramethyl sulfone) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 상기 카보네이트계 용매로는 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate), 메틸에틸카보네이트(methyl ethyl carbonate), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 디부틸카보네이트(dibutyl carbonate) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 상기 지방족 탄화수소계 용매로는 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 노난(nonane), 데칸(decane), 도데칸(dodecane), 테트라데칸(tetradecane), 헥사데칸(hexadecane) 등을 들 수 있으며, 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 벤젠(benzene), 에틸벤젠(ethyl benzene), 클로로벤젠(chloro benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 상기 제1 용매는 상기 다공성 구조체를 생성하기 위한 용매열 반응에 사용되는 반응 매질로서, 예를 들어, 물 및 에탄올이 각각 1 : 0.1~1의 부피비로 혼합된 것일 수 있고, 상기 제2 용매는 상기 다공성 구조체 입자 (또는 분말) 및 상기 불소계 수지 입자 (또는 분말)의 부유 매질로서, 예를 들어, 에탄올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 상기 (c) 단계에서는, 상기 고체상을 가압하여 필요한 형태의 마찰재로 성형할 수 있다. 상기 가압은 150~250℃에서 단축 방향으로 수행될 수 있고(Uniaxial hot-pressing method), 특히, 상기 가압 시 상기 마찰재가 성형될 뿐만 아니라 일정 수준의 열이 가해지므로 상기 고체상에 미량 또는 극미량 잔류하는 용매를 실질적으로 완전히 제거할 수 있다.

[0052] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0053] 실시예

[0054] 0.32g의 탄산수소나트륨(NaHCO_3)과 0.1g의 염화마그네슘(MgCl_2)을 45mL 증류수/100mL 에탄올 혼합물에 용해시켰다. 30분 간 질소 퍼징 후, 2시간 동안 70℃로 가열하였다. 반응물을 식힌 후 원심분리를 통해 분리하고, 잔존하는 탄산수소나트륨을 세척, 제거하기 위해 에탄올:물=2:1의 부피비를 가지는 혼합물 30mL로 3회 세척하였다. 2시간 동안 상온에서 건조한 후 2시간 동안 400℃로 가열하여 산화마그네슘 나노시트로 이루어진 다공성 구조체 입자(MgO_{NS})를 얻었다.

[0055] 한편, PVDF 입자와 상기 MgO_{NS} 를 하기 표 1의 비율로 총 10g을 정량하여 에탄올 20mL에 첨가한 다음 1시간 동안 초음파를 인가하여 분산시켰다. 이후, 원심분리를 통해 에탄올을 분리하고 상온에서 건조하여 고체상을 얻었다. 상기 고체상을 스테인레스 스틸 몰드에 주입하고 190℃에서 상부 및 하부 로드를 각각 하방 및 상방으로 이동시켜 20bar의 압력으로 30분 간 가압하여 마찰재를 제조하였다.

[0056] 비교예

[0057] Sigma-Aldrich 사에서 판매하는 산화마그네슘(MgO bead, -10~+50 mesh, 98%) 입자를 막자 사발을 통해 30분 간

분쇄하여 산화마그네슘 비드(MgO_B, 속이 채워진 솔리드 입자)를 제조하였다.

[0058] PVDF 입자와 상기 MgO_B를 하기 표 1의 비율로 총 10g을 정량하여 100mL 유리병에 넣고 1일 간 혼합하였다. 입자상 혼합물을 스테인레스 스틸 몰드에 주입하고 190℃에서 상부 및 하부 로드를 각각 하방 및 상방으로 이동시켜 20bar의 압력으로 30분 간 가압하여 마찰재를 제조하였다.

표 1

구분	무기물 함량 (중량%)	무기물/수지 혼합방법	밀도 (g/cm ³)	결정화도 (%)
실시예 1 (MgO_NS2.5)	2.5	습식	1.68	49.2
실시예 2 (MgO_NS5.0)	5.0	습식	1.70	44.7
비교예 1 (MgO_B5.0)	5.0	건식	1.68	39.9
비교예 2 (MgO_B10)	10	건식	1.81	40.2
비교예 3 (MgO_B15)	15	건식	1.87	38.1
비교예 4 (MgO_B20)	20	건식	1.85	41.7
비교예 5 (MgO_B25)	25	건식	1.95	42.1
비교예 6 (MgO_B30)	30	건식	1.96	41.1
비교예 7 (PVDF)	0	-	1.77	46.5

[0060] 실험예 1

[0061] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 (다공성) 구조체의 SEM(Scanning Electron Microscope) 이미지이다. 도 2(a) 및 2(b)는 비교예에 따라 제조된 MgO_B이고, 도 2(c) 및 2(d)는 실시예에 따라 제조된 MgO_NS이다.

[0062] MgO_B의 경우 입자의 크기가 수 μm ~수십 nm까지 다양하게 분포하는데, 이는 직접 막자 사발을 통해 입자를 분쇄했기 때문이다. 반면, MgO_NS의 경우 입자의 크기가 약 3 μm 로 균일하게 형성되어 있으며, 두께는 수십 nm 수준으로 보인다.

[0063] 실험예 2

[0064] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 FT-IR(Fourier transform infrared) 스펙트럼이고, 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 XRD(X-ray diffraction) 패턴이다.

[0065] 일반적으로, 마찰재의 표면이 소수성일수록 마찰 특성이 더 좋은 것으로 알려져 있다. PVDF 사슬의 α 결합 형태가 β 결합 형태에 비해 더 소수성이다. 도 3의 스펙트럼을 참고하면, MgO_B10은 PVDF 마찰재에 비해 상대적으로 β 결합 형태가 미세하게 더 감소하였다. 이러한 선택적 α 결합 형태는 MgO_NS5.0에서 극대화됨을 알 수 있다.

[0066] 또한, 도 4(a) 패턴을 참고하면, MgO_B의 함량이 증가할수록 마찰재에서 MgO_B의 피크가 증가하면서 PVDF의 피크는 감소한다. 다만, MgO_NS5.0의 패턴을 다른 패턴과 비교해보면, 선택적 α 결합 형태를 강하게 나타내며, 이는 도 3의 결과와 일치한다. 이를 통해, MgO_NS5.0의 마찰 특성이 가장 우수한 것으로 예측할 수 있다.

[0067] 실험예 3

[0068] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 곡선이다. 도 5(a) 및 5(c)는 2번째 가열 곡선이고, 도 5(b) 및 5(d)는 냉각 곡선을 나타낸다.

- [0069] 도 5를 참고하면, 결정의 녹는점은 미소하게 감소했고, 재결정 온도는 소폭 증가했다. 이는 β 결함 형태의 감소로 인해 발생하였고, 마찰재의 열적 내구성을 크게 해치지 않는 범위에서 일어났다. 다만, MgO_B의 첨가에 따른 α 결함 형태의 증가로 인해 결정의 녹는점이 다시 증가하며, 20중량% 이상에서는 MgO_B 입자의 뭉침으로 인해 녹는점이 다시 감소하게 된다. 재결정 온도는 첨가되는 무기물의 함량이 증가함에 따라 134℃까지 증가하며, MgO_B 마찰재는 10중량% 이후, MgO_NS 마찰재는 2.5중량%에서 도달하게 된다. 이런 현상이 관찰되는 이유는 PVDF와의 작용 면적이 MgO_B에 비해 MgO_NS가 넓기 때문이다. 이를 통해, MgO_B에 비해 MgO_NS가 α 결함 형태의 증가에 더 기여하며, 마찰 성능 또한 더 우수한 것으로 예측할 수 있다.
- [0070] 실험예 4
- [0071] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 표면의 SEM 이미지이다. 도 6을 참고하면, 제조된 마찰재의 표면은 대체로 매끈하다. 다만, MgO_B가 과량으로, 예를 들어, 30중량% 첨가될 때 표면에 MgO_B가 뭉친 입자들을 관찰할 수 있다. PVDF와 MgO_NS 마찰재를 비교해보면, 모두 매끈한 표면을 가지지만, MgO_NS 마찰재의 표면에서 굴곡이 소폭 감소함을 알 수 있다.
- [0072] 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 표면의 SEM-EDS(Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy) 이미지로, 탄소(C, yellow), 불소(F, green), 마그네슘(Mg, red), 산소(O, blue) 원소를 나타낸다. 도 7을 참고하면, PVDF 마찰재에서는 무기물이 첨가되지 않았기 때문에 마그네슘, 산소 원소가 관찰되지 않았으며, MgO_B 마찰재의 경우 뭉친 MgO_B 입자 영역과 PVDF 영역 간에 분리된 영역이 관찰되었다. 반면, MgO_NS 마찰재의 경우 입자뿐만 아니라, 그 배경에 고르게 분포하고 있는 마그네슘과 산소 원자가 관찰되었다.
- [0073] 실험예 5
- [0074] 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 표면의 접촉각 분석결과이다. 도 8을 참고하면, MgO_B15에서 친수성이 가장 높게 나타난다. 이는 15중량%까지는 첨가물이 입자 뭉침이 적은 상태로 마찰재를 형성하지만, 이후에는 첨가물 입자가 뭉쳐서 마찰재를 형성하므로 접촉각이 증가하며, 30중량%에서는 단일의 마찰재 내에서도 접촉각 차이가 크게 관찰되었다. MgO_NS2.5의 경우, PVDF 사슬의 α 결함 형태가 증가하기 전에 β 결함 형태가 크게 감소하므로 접촉각이 증가하였으며, MgO_NS5.0이 MgO_B5.0에 비해 접촉각이 작은 것으로 보아 첨가물의 분산이 더 양호하게 이루어졌음을 알 수 있다.
- [0075] 실험예 6
- [0076] 도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 단면의 SEM 이미지이다. 도 9를 참고하면, PVDF 마찰재는 단일 물질이므로 매끈한 단면이 관찰된다. 여기서 MgO_B를 첨가하는 경우 입자 뭉침을 관찰할 수 있으며, 이는 MgO_B20에서 매우 많이 관찰된다. MgO_NS 마찰재의 단면도 매끈하지만, MgO_NS2.5의 경우에는 MgO_NS 입자의 기공 및/또는 이를 구성하는 나노시트의 기공에 PVDF가 침투한 사진을 얻기 위해 아래 부분은 액체 질소를 이용하여 자른 단면을 얻었다.
- [0077] 실험예 7
- [0078] 도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 마찰 특성 평가장치를 도식화한 것이고, 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 마찰 특성 분석결과이다.
- [0079] 종래 마찰재의 마찰 특성은 주로 원형으로 마찰하여 측정되었지만, 이는 실제 지진을 모사하기 어려운 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서는 도 10의 평가장치를 이용하여 왕복 마찰방법으로 마찰 특성을 측정하였다. 또한, 종래 주로 1시간 동안 마찰 특성을 측정한 것과는 달리, 본 발명에서는 총 4시간 10분(250분)으로 충분히 긴 시간 동안 마찰 특성을 측정하여 마찰 특성의 안정성도 평가하였다. 이는 초기 40초 간 및 말기 40초 간의 마찰 계수의 평균값으로 측정, 평가하였다.
- [0080] 도 11을 참고하면, MgO_B 마찰재는 15중량% 비마모율이 크게 증가하지 않지만, 첨가물의 응집이 일어나는 20중량% 이상에서는 크게 증가한다. 이러한 응집으로 PVDF/MgO 사이에 빈 공간이 생기지만, 이를 마찰하면서 윤활 효과를 내는 물질들이 빈 공간을 메우면서 오히려 마찰 계수는 감소하는 경향을 보였다. 반면, MgO_NS 마찰재는 동일한 양의 MgO_B가 첨가된 마찰재에 비해 크게 증가한 마찰 특성을 보였다. 이는 첨가물의 균일한 분포와 PVDF 사슬의 MgO_NS 내부로의 충분한 침투에 따른 결과로 분석된다.
- [0081] 도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 마찰재의 마찰 특성 분석 후 표면의 SEM 이미지이다. 도 12를 참고하면, 마찰 특성을 분석한 이후, 즉, 마모 이후의 마찰재의 표면을 관찰한 결과, PVDF는 넓은 면적과 거친 표

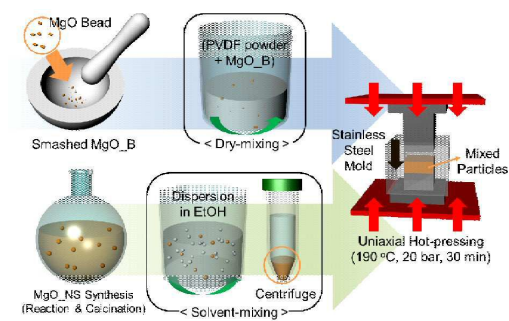
면을 가지는 반면에, 첨가물을 더한 경우 더 좁고 매끈한 마모 표면이 관찰되었다. MgO_B30의 경우 전술한 것과 같이 MgO_B 입자의 뭉침과 PVDF 사이의 공간을 마모 물질이 잘 메워서 빈 공간이 없음을 확인할 수 있다. 특히, MgO_NS 마찰재는 가장 얇고 좁은 마모 표면을 가진다.

[0082] 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.

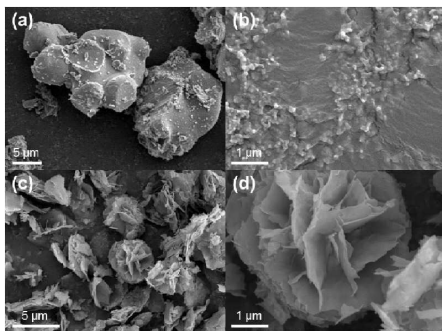
[0083] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

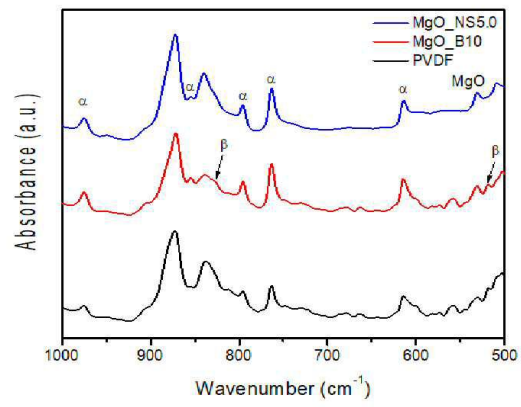
도면1



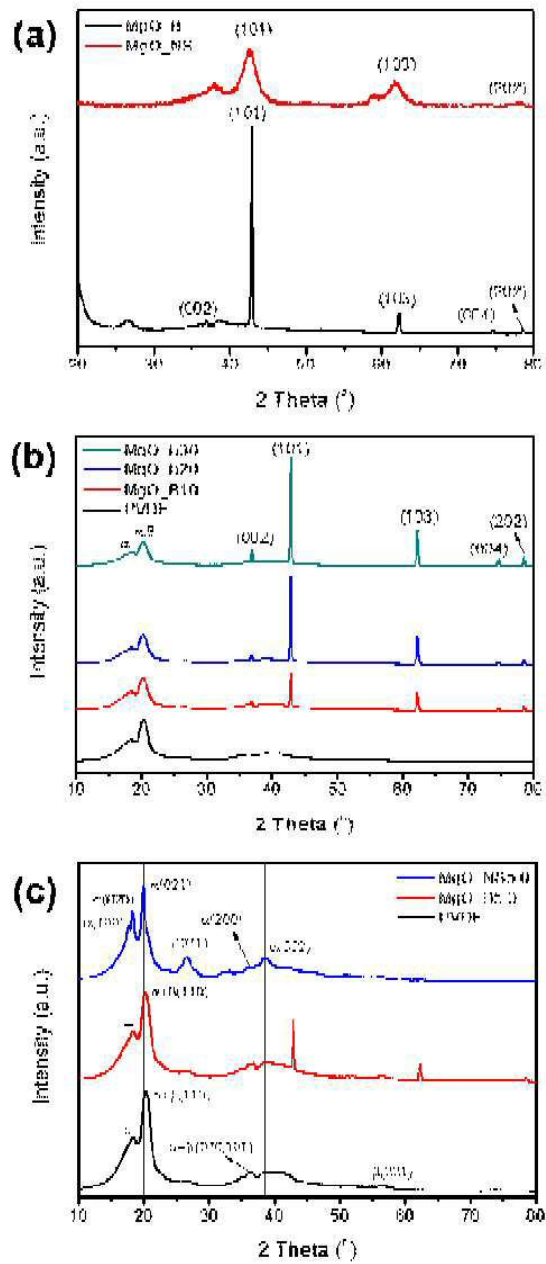
도면2



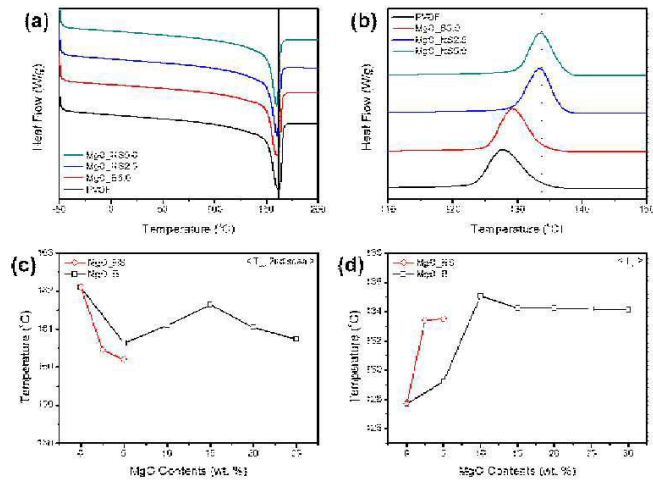
도면3



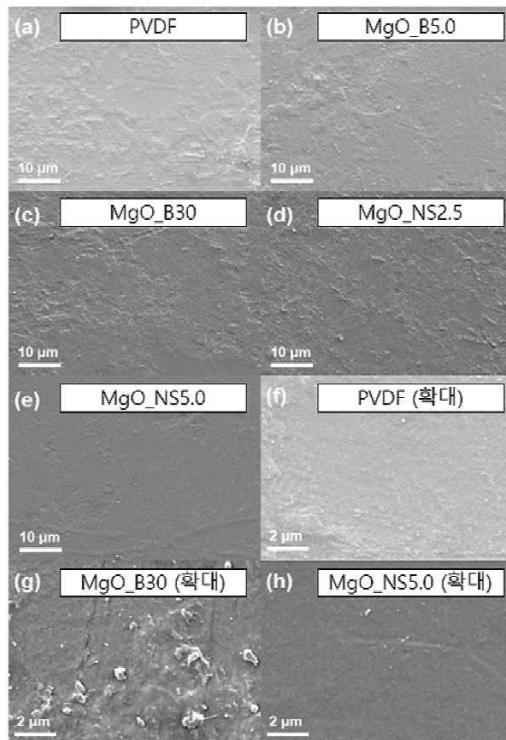
도면4



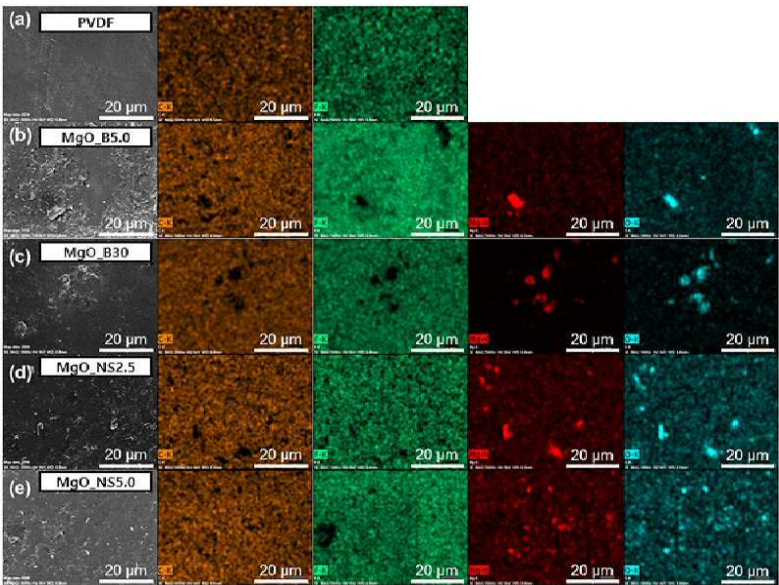
도면5



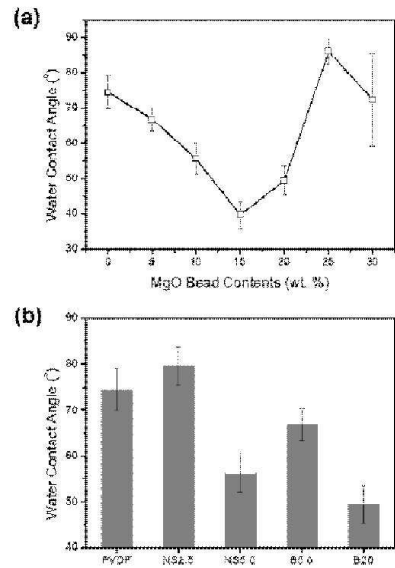
도면6



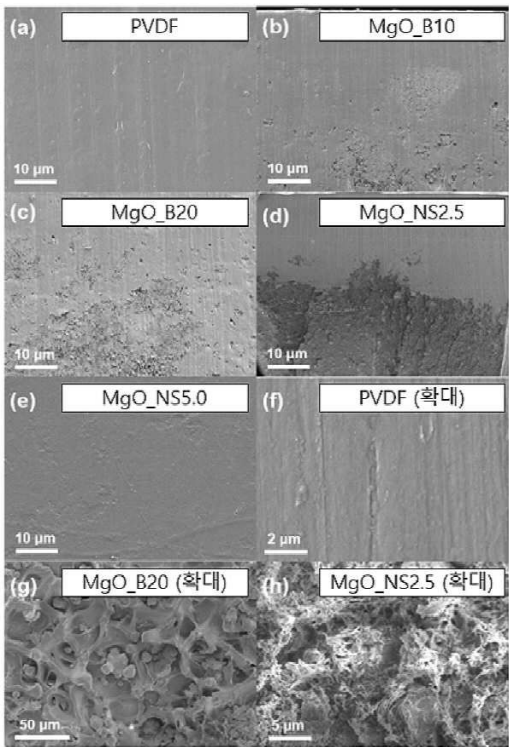
도면7



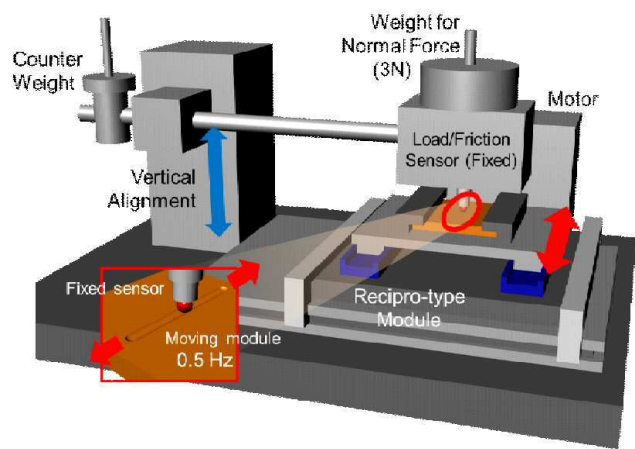
도면8



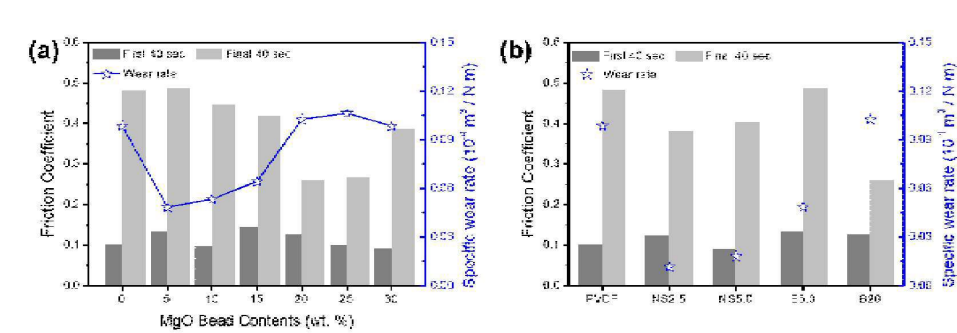
도면9



도면10



도면11



도면12

