



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0134461
(43) 공개일자 2020년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/00 (2006.01) C08J 3/215 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08L 101/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/005 (2013.01)
C08J 3/215 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0059952
(22) 출원일자 2019년05월22일
심사청구일자 2019년05월22일

(71) 출원인
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)
(74) 대리인
특허법인 하나

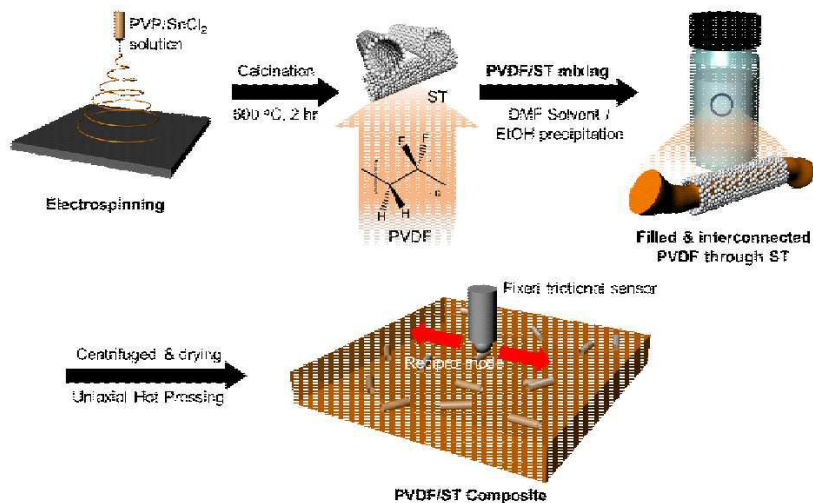
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 마찰재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면은, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 담지된 SnO₂ 나노튜브;를 포함하는, 마찰재 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/2279 (2013.01)

C08L 101/04 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(72) 발명자

박민수

서울특별시 서대문구 성산로17길 7-33, 102호 (연
희동)

김진규

서울특별시 중구 다산로 32, 3동 506호 (신당동,
남산타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2019013804

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기초연구실육성사업

연구과제명 지진 적응 면진용 자기조립 공중합체 복합체 연구실(3/3)(2017.6.1~2020.2.29)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및
상기 매트릭스 중에 담지된 SnO_2 나노튜브;를 포함하는, 마찰재.

청구항 2

제1항에 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 하나인, 마찰재.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 매트릭스 및 상기 SnO_2 나노튜브의 중량비는 1 : 0.01~0.15인, 마찰재.

청구항 4

- (a) Sn 전구체, 고분자 및 용매를 포함하는 전기방사 용액을 전기방사하여 SnO_2 나노튜브를 제조하는 단계;
- (b) 상기 SnO_2 나노튜브 및 불소계 수지를 용매 중에 분산시킨 후 고체상을 분리하는 단계; 및
- (c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하는, 마찰재의 제조방법.

청구항 5

- 제4항에 있어서,
상기 (b) 단계는
- (b1) 상기 SnO_2 나노튜브를 제1 용매에 분산시킨 후 불소계 수지를 용해시키는 단계;
 - (b2) 불소계 수지를 제2 용매에 분산시키는 단계; 및
 - (b3) 상기 (b1) 단계의 생성물을 상기 (b2) 단계의 생성물에 첨가한 후 고체상을 분리하는 단계;를 포함하는, 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 수많은 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 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리테트라에틸렌, 에폭시 수지, 폴리비닐리덴플루오라이드 등이 이용되고 있다. 폴리

비닐리덴플루오라이드는 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 이 기술분야에서 처음으로 SnO₂ 나노튜브를 담지함으로써 불소계 수지의 물성을 유지하면서도, 종래 기술에 비하여 향상된 마찰 성능을 갖는 마찰재 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 측면은, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 담지된 SnO₂ 나노튜브;를 포함하는, 마찰재를 제공한다.

[0006] 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 하나인, 마찰재일 수 있다.

[0007] 일 실시예에 있어서, 상기 매트릭스 및 상기 SnO₂ 나노튜브의 중량비는 1 : 0.01~0.15인, 마찰재일 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) Sn 전구체, 고분자 및 용매를 포함하는 전기방사 용액을 전기방사하여 SnO₂ 나노튜브를 제조하는 단계; (b) 상기 SnO₂ 나노튜브 및 불소계 수지를 용매 중에 분산시킨 후 고체상을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하는, 마찰재의 제조방법을 제공한다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 (b1) 상기 SnO₂ 나노튜브를 제1 용매에 분산시킨 후 불소계 수지를 용해시키는 단계; (b2) 불소계 수지를 제2 용매에 분산시키는 단계; 및 (b3) 상기 (b1) 단계의 생성물을 상기 (b2) 단계의 생성물에 첨가한 후 고체상을 분리하는 단계;를 포함하는, 마찰재의 제조방법일 수 있다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 일 측면에 따른 마찰재는, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스에 SnO₂ 나노튜브를 담지함으로써 불소계 수지의 물성을 유지하면서도, 종래의 마찰재 대비 우수한 마찰 성능을 가질 수 있다.

[0011] 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

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 마찰재의 제조방법을 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 SnO₂ 나노튜브를 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 촬영한 결과 및 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)로 분석한 결과를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재 전구체를 SEM 으로 촬영한 결과를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재 전구체를 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 촬영한 결과를 도시한 것이다.

도 5는 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재를 나열한 결과를 도시한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재 전구체 및 마찰재를 푸리에변환 적외선분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)로 분석한 결과를 도시한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재를 XRD로 분석한 결과를 도시한 것이다.

도 8은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재의 결정을 시차주사열량곡선(differential scanning calorimeter, DSC)으로 분석한 결과를 도시한 것이다.

도 9는 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재의 마찰 계수(friction coefficient)를 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재의 비마모율(specific wear rate)을 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따라 제조된 마찰재를 대상으로 마찰 실험을 한 뒤, 마찰재의 표면을 SEM으로 촬영한 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 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.
- [0014] 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.
- [0015] 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.
- [0016] 본 명세서에서 각 공정에서 온도, 기압 등의 조건은 특별한 기재가 없으면 표준온도 및 압력(standard temperature and pressure, STP)에서 수행될 수 있다.
- [0017] 마찰재
- [0018] 본 발명의 일 측면은, 불소계 수지로 이루어진 매트릭스; 및 상기 매트릭스 중에 담지된 SnO₂ 나노튜브;를 포함하는, 마찰재를 제공한다.
- [0019] 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 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 이러한 불소계 수지의 비한정적인 일 예시로, 상기 불소계 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있다. 폴리비닐리덴플루오라이드는 강한 기계적 및 화학적 강도를 가지고 있는 반결정성 고분자로, 자기윤활 효과 및 낮은 마찰 계수를 가진다. 본 명세서에서 사용된 용어, "자기윤활 효과"는 물질 자체의 마찰저항이 작아서 별도의 윤활제를 필요로 하지 않는 특성을 의미한다.
- [0021] 상기 SnO₂ 나노튜브는 상기 매트릭스에 담지되어 고분자 사슬의 α 결합 비율을 증가시키고, β 결합 비율을 감소시킬 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어, "매트릭스(matrix)"는 2종 이상의 성분을 포함하는 마찰재에서 연속상을 구성하는 성분을 의미한다.
- [0022] 상기 SnO₂ 나노튜브가 담지된 상기 매트릭스는 α 결합한 고분자 사슬의 주 결합 형태가 반테르발스 결합이므로 강한 소수성을 갖게 된다. 일반적으로 마찰재의 표면이 소수성을 가질수록 마찰재의 마찰 성능이 향상된다. 따라서, SnO₂ 나노튜브가 담지된 상기 매트릭스를 포함하는 마찰재는 순수한 불소계 수지로 이루어진 마찰재에 비하여 향상된 마찰 성능을 가질 수 있다.
- [0023] 또한, 고분자 사슬이 상기 SnO₂ 나노튜브의 중공에 침투하여 상기 SnO₂ 나노튜브의 내부를 통과하게 되면, 고분자 사슬이 상기 SnO₂ 나노튜브를 고정시킬 수 있을 뿐만 아니라 상기 매트릭스 또는 상기 SnO₂ 나노튜브 내부에

존재하는 빈 공간을 최소화할 수 있다. 이는 상기 매트릭스와 상기 SnO₂ 나노튜브가 상호작용하는 면적을 증가시켜 상기 마찰재의 마찰 성능을 향상시킬 수 있다.

[0024] 상기 SnO₂ 나노튜브의 평균 입도는 100 내지 200nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 SnO₂ 나노튜브의 평균 입도가 100nm 미만이면, 상기 SnO₂ 나노튜브 간 응집이 과도하게 발생하여 상기 마찰재의 마찰 성능을 향상시키지 못할 수 있다. 상기 SnO₂ 나노튜브의 평균 입도가 200nm 초과이면, 상기 마찰재 내부에 균열 및 간극을 발생시켜 상기 마찰재의 마찰 성능을 저하시킬 수 있다. 상기 SnO₂ 나노튜브의 평균 입도는 실험예의 TEM, SEM 사진 상 입자 크기와 스케일을 비교하여 측정할 수 있다.

[0025] 상기 매트릭스 및 상기 SnO₂ 나노튜브의 중량비는 1 : 0.01~0.15일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 SnO₂ 나노튜브의 중량비가 0.01 미만이면, 상기 SnO₂ 나노튜브가 고분자 사슬에 미치는 영향이 적어서 상기 마찰재의 마찰 성능을 향상시키지 못할 수 있다. 상기 SnO₂ 나노튜브의 중량비가 0.15초과이면, 상기 마찰재 내부에 균열 및 간극을 발생시켜 상기 마찰재의 마찰 성능을 저하시킬 수 있다.

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 마찰재의 제조방법을 도식화한 것이다. 이하 도 1을 참고하여 더욱 상세하게 마찰재의 제조방법을 서술한다.

[0027] 마찰재의 제조방법

[0028] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) Sn 전구체, 고분자 및 용매를 포함하는 전기방사 용액을 전기방사하여 SnO₂ 나노튜브를 제조하는 단계; (b) 상기 SnO₂ 나노튜브 및 불소계 수지를 용매 중에 분산시킨 후 고체상을 분리하는 단계; 및 (c) 상기 고체상을 가압하는 단계;를 포함하는, 마찰재의 제조방법을 제공한다.

[0029] 상기 SnO₂ 나노튜브 및 상기 불소계 수지는 전술한 바와 동일하다.

[0030] 상기 Sn 전구체는 Sn의 질산염, 황산염, 알콕사이드, 클로라이드, 아세테이트, 카보네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 Sn 전구체의 비한정적인 일 예시로, 상기 Sn 전구체는 SnCl₂일 수 있다.

[0031] 상기 고분자는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴폴루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴산 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 고분자의 비한정적인 일 예시로, 상기 고분자는 폴리비닐피롤리돈일 수 있다.

[0032] 상기 (a) 단계에서 용매는 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. 이러한 용매의 비한정적인 일 예시로, 상기 용매는 디메틸포름아마이드 및 에탄올의 혼합 용매일 수 있다.

[0033] 상기 전기방사는 이 분야에서 공지된 방법으로 실시될 수 있으며, 예를 들어, 방사대상을 공급장치에 충전하고, 공급장치에 전기방사 노즐을 연결한 후, 노즐과 집전체 사이에 고전압 발생장치를 이용하여 고전계를 형성시켜 실시할 수 있다. 전계의 크기는 노즐과 집전체 사이의 거리와 관계있으며, 전기방사를 용이하게 하기 위하여 이들 사이의 관계를 조합하여 사용한다. 이 때, 사용되는 전기방사 장치로는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있다.

[0034] 본 발명에서 전기방사되는 혼합 용액은 용액 형태로 공급 장치에 충전되는 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 전기방사는 10 kV 내지 40 kV, 또는 12 kV 내지 24 kV의 전압으로 수행될 수 있다. 본 발명에서 전기방사의 전압 및 노즐과 집전체 사이의 거리는 통상의 기술자가 바람직한 섬유의 형성을 위해 적절히 조절할 수 있다.

[0035] 상기 (b) 단계에서, 상기 SnO₂ 나노튜브와 상기 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.

[0036] 상기 (b) 단계는 (b1) 상기 SnO₂ 나노튜브를 제1 용매에 분산시킨 후 불소계 수지를 용해시키는 단계; (b2) 불

소계 수지를 제2 용매에 분산시키는 단계; 및 (b3) 상기 (b1) 단계의 생성물을 상기 (b2) 단계의 생성물에 첨가한 후 고체상을 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 제1 용매 및 제2 용매는 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. 이러한 제1 용매의 비한정적인 일 예시로, 상기 제1 용매는 디메틸포름아마이드일 수 있다. 제2 용매의 비한정적인 일 예시로, 상기 제2 용매는 에탄올일 수 있다.

[0038] 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.

[0039] 시료

[0040] 이하의 실시예에 사용된 시료 및 그 약어는 하기와 같다.

[0041] 주석 클로라이드(tin(II) chloride, SnCl_2 , 98%)

[0042] 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP, average M_w : 1,300,000 g/mol)

[0043] 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF)

[0044] 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF, average M_w : 534,000 by GPC(gel permeation chromatography), powder)

[0045] 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 구체적으로 기재하도록 한다.

[0046] 실시예 1 내지 4

[0047] 전기방사(electrospin) 용액을 제조하기 위하여 0.5 g의 PVP와 0.5 g의 SnCl_2 를 2.5 mL DMF/2.5 mL 에탄올 혼합 용매에 용해시켜 PVP- SnCl_2 용액을 제조하였다. 15 kV의 직렬 전압을 인가하며 상기 PVP- SnCl_2 용액을 0.5 mL/h로 방사하여 PVP- SnCl_2 나노섬유를 제조하였다. 상기 PVP- SnCl_2 나노섬유를 120℃에서 9시간 동안 건조시킨 뒤, 500℃에서 2시간 동안 가열시킴으로써, SnO_2 나노튜브(tin(IV) oxide nanotube, ST)를 제조하였다.

[0048] 하기 표 1의 ST 첨가량만큼 상기 ST를 10 mL의 DMF에 첨가하고 초음파를 인가하여 30분간 분산시킨 뒤, 하기 표 1의 DMF-PVDF 첨가량만큼 PVDF를 첨가하고 용해시킴으로써, DMF 용액을 제조하였다.

[0049] 이와 동시에, 하기 표 1의 에탄올-PVDF 첨가량만큼 PVDF를 30 mL의 에탄올에 첨가하고 초음파를 인가하여 30분간 분산시킴으로써, PVDF/에탄올 용액을 제조하였다.

[0050] 상기 DMF 용액을 상기 PVDF/에탄올 용액에 첨가하여 침전시킨 뒤, 원심분리법을 통하여 혼합물을 분리하였다. 상기 혼합물을 에탄올로 세척하고 원심분리하는 과정을 두 번 반복시킴으로써, 고체상을 분리하였다.

[0051] 상기 고체상을 50℃ 오븐에서 30분 동안 건조한 뒤, 막자 사발을 이용하여 고운 가루로 분쇄하였다. 분쇄된 가루를 스테인레스 스틸 몰드에 주입하고 190℃에서 상부 및 하부 로드를 각각 하방 및 상방으로 이동시켜 20bar의 압력으로 2시간 동안 가압함으로써, 마찰재를 제조하였다.

표 1

구분	ST 첨가량(g)	DMF-PVDF 첨가량(g)	에탄올-PVDF 첨가량(g)
실시예 1	0.1	0.4	3.5
실시예 2	0.2	0.4	3.4
실시예 3	0.3	0.4	3.3
실시예 4	0.4	0.4	3.2

- [0053] 비교예 1
- [0054] 4.0 g의 PVDF를 190℃에서 2시간 동안 단축열압착시킴으로써, 마찰재를 제조하였다.
- [0055] 비교예 2
- [0056] 0.2 g의 ST를 30 mL의 에탄올에 첨가한 뒤, 초음파를 인가하여 30분간 분산시켰다. 분산된 용액에 3.8 g의 PVDF를 첨가한 뒤, 다시 초음파를 인가하여 30분간 분산시켰다. 3시간 동안 교반한 뒤, 원심분리법을 통하여 혼합물을 분리하였다. 분리된 혼합물을 50℃ 오븐에서 30분 동안 건조한 뒤, 막자 사발을 이용하여 고운 가루로 분쇄하였다. 분쇄된 가루를 190℃에서 2시간 동안 단축열압착시킴으로써, 마찰재를 제조하였다.
- [0057] 실험예 1
- [0058] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 ST를 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 촬영한 결과 및 X선 회절(X-ray diffraction, XRD)로 분석한 결과를 도시한 것이다. 도 2(a)와 2(b)는 SEM 사진의 스케일 바가 각각 5 μm 와 1 μm 인 경우를, 도 2(c)는 ST의 XRD 패턴을 나타낸다.
- [0059] 도 2(c)를 참고하면, 실시예에 따라 ST가 잘 제조된 것을 확인할 수 있다.
- [0060] 도 2(a)와 2(b)를 참고하면, 실시예에 따라 제조된 ST의 평균 지름이 약 150 nm임을 알 수 있다.
- [0061] 실험예 2
- [0062] 도 3은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재 전구체를 SEM 으로 촬영한 결과를 도시한 것이다. 본 명세서에서 사용된 용어, "마찰재 전구체"는 단축열압착 과정을 거치기 직전 단계의 입자를 의미한다.
- [0063] 도 3(a)와 3(b)는 비교예 2, 도 3(c)와 3(d)는 실시예 1, 도 3(e)와 3(f)는 실시예 2, 도 3(g)와 3(h)는 실시예 3, 도 3(i)와 3(j)는 실시예 4에 따라 제조된 마찰재 전구체의 SEM 촬영 결과를 나타낸다.
- [0064] 도 4는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재 전구체를 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 촬영한 결과를 도시한 것이다.
- [0065] 도 4(a)와 4(b)는 비교예 2, 도 4(c)와 4(d)는 실시예 1, 도 4(e)와 4(f)는 실시예 2, 도 4(g)와 4(h)는 실시예 3, 도 4(i)와 4(j)는 실시예 4에 따라 제조된 마찰재 전구체의 TEM 촬영 결과를 나타낸다.
- [0066] 도 3 및 도 4를 참고하면, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 마찰재 전구체의 ST 내부로는 PVDF가 침투하는 반면, 비교예 2에 따라 제조된 마찰재 전구체의 ST 내부에 PVDF 입자가 침투하지 못하고 평균 지름이 약 100 nm인 입자로 존재한다.
- [0067] 도 3(c) 내지 3(j) 및 도 4(c) 내지 4(j)를 참고하면, 마찰재 전구체의 입자들 사이 뭉침 현상이 거의 발생하지 않은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 비교예 2에 따라 제조된 마찰재 전구체 입자에 비하여 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 마찰재 전구체 입자의 분산성이 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0068] 실험예 3
- [0069] 도 5는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 나열한 결과를 도시한 것이다. 도 5의 좌측부터 순서대로 비교예 1, 실시예 1 내지 4 및 비교예 2에 따라 제조된 마찰재의 사진이다.
- [0070] 도 5를 참고하면, 제조된 마찰재는 형태를 잘 유지하고 있으며, 순수한 PVDF로 이루어진 마찰재는 투명하지만, ST의 첨가량이 증가할수록 고유의 회색을 강하게 띠는 것을 알 수 있다.
- [0071] 실험예 4
- [0072] 도 6은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재 전구체 및 마찰재를 푸리에변환 적외선분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)로 분석한 결과를 도시한 것이다.
- [0073] 도 6(a)는 마찰재 전구체를 대상으로 FT-IR 분석한 결과를 나타낸다. 도 6(b)는 단축열압착 과정을 거쳐 제조된 마찰재를 대상으로 FT-IR 분석한 결과를 나타낸다.
- [0074] 도 6(b)를 참고하면, ST가 첨가된 마찰재와 순수한 PVDF로 이루어진 마찰재의 고분자 사슬은 선택적 α 결합 형태임을 알 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어, "선택적 α 결합 형태"는 고분자 사슬의 β 결합 형태에 비하여 α 결합 형태가 많은 상태를 의미한다.

- [0075] 또한, 순수한 PVDF로 이루어진 마찰재에 비하여 ST가 첨가된 마찰재의 고분자 사슬은 α 결합 형태가 많은 반면, β 결합 형태는 적다는 것을 알 수 있다. 즉, ST의 첨가량이 증가할수록 α 결합 형태가 증가하는 반면, β 결합 형태는 감소하여 선택적 α 결합 형태가 극대화된다.
- [0076] 한편, 고분자 사슬의 β 결합 형태에 비하여 α 결합 형태가 더 소수성을 가진다. 일반적으로 마찰재의 표면이 소수성일수록 마찰 성능이 더 좋게 나타난다는 점을 고려할 때, 순수한 PVDF로 이루어진 마찰재에 비하여 ST가 첨가된 마찰재의 마찰 성능이 더 우수하다는 것을 예측할 수 있다.
- [0077] 도 6(a)를 참고하면, 마찰재 전구체의 고분자 사슬의 β 결합(841) 피크는 전체적으로 약하게 관찰된다. 그런데 도 6(b)를 참고하면, 순수한 PVDF로 이루어진 마찰재만 고분자 사슬의 β 결합(841) 피크가 상대적으로 강하게 관찰된다. 이를 통해, 마찰재에 첨가된 ST로 인하여 고분자 사슬의 β 결합 형성이 저해되고, 고분자 사슬의 β 결합 피크가 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0078] 실험예 5
- [0079] 도 7은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 XRD로 분석한 결과를 도시한 것이다. 도 7은 실시예 4, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 마찰재의 XRD 패턴이다.
- [0080] 도 7을 참고하면, ST의 첨가량이 증가할수록 ST의 피크(peak)가 증가하는 반면, PVDF의 피크가 감소하는 것을 알 수 있다. 실시예 2에 따라 제조된 마찰재에서는 ST로 인한 고분자 사슬의 형태 변화 효과가 미미했지만, 실시예 4에 따라 제조된 마찰재에서는 고분자 사슬이 강한 선택적 α 결합 형태를 갖는다. 이를 통해, FT-IR 분석 결과와 마찬가지로, 순수한 PVDF로 이루어진 마찰재에 비하여 ST가 첨가된 마찰재의 마찰 성능이 더 우수하다는 것을 예측할 수 있다.
- [0081] 실험예 6
- [0082] 도 8은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 열정을 시차주사열량곡선(differential scanning calorimeter, DSC)으로 분석한 결과를 도시한 것이다. 도 8(a)는 비교예 1, 실시예 2 및 비교예 2를 대상으로, 도 8(b)는 실시예 1 내지 4를 대상으로 DSC 분석한 결과이다.
- [0083] 도 8(a)를 참고하면, 순수한 PVDF로 이루어진 마찰재 열정에 비하여 ST가 첨가된 마찰재 열정의 녹는점이 미소하게 감소한다는 점을 알 수 있다. 다만, 녹는점은 마찰재 열정의 열적 내구성을 크게 해치지 않는 범위에서 감소한다. 이러한 녹는점 감소는 ST 첨가에 따른 고분자 사슬 β 결합의 감소에 기인한다.
- [0084] 또한, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 마찰재 열정과 비교예 2에 따라 제조된 마찰재 열정의 녹는점 차이가 크지 않다는 점을 확인할 수 있다. 이를 통해, DMF 용해 여부에 따라 마찰재 열정의 녹는점에 큰 변화가 생기는 것은 아니라는 점을 알 수 있다.
- [0085] 도 8(b)를 참고하면, ST의 첨가량이 증가하더라도 마찰재 열정의 녹는점 차이가 크지 않다는 점을 알 수 있다.
- [0086] 실험예 7
- [0087] 도 9는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 마찰 계수(friction coefficient)를 측정한 결과를 도시한 것이다. 도 9는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 0분, 180분, 240분 동안 마찰 실험한 뒤, 마찰재의 마찰 계수를 측정한 결과이다.
- [0088] 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.
- [0089] 또한, 대다수의 종래 연구결과에서는 측정 시간이 60분에 그쳤지만, 본 발명에 대해서는 250분 동안 충분히 마찰 성능을 측정하였고, 마찰 계수 및 비마모율 뿐만 아니라 마찰재 성능의 안정성도 측정하였다. 비마모율의 경우 12시간 30분까지 측정하여 값을 계산하였다. 왕복 실험을 통한 마찰계수는 일정한 값을 가지지 않으므로 40초 동안의 마찰 계수를 측정한 뒤 평균값을 구하였다.
- [0090] 도 9를 참고하면, 측정 시간이 180 또는 240분까지 마찰재 성능 안정성이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0091] 또한, 순수한 PVDF로 이루어진 마찰재에 비하여 ST가 첨가된 마찰재의 마찰 계수가 대폭 감소하여, 마찰재의 마찰 성능이 대폭 향상된 것을 확인할 수 있다.

- [0092] 도 10은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재의 비마모율(specific wear rate)을 측정한 결과를 도시한 것이다.
- [0093] 도 10을 참고하면, 실시예 4에 따라 제조된 마찰재의 비마모율이 대폭 감소하여, 마찰재의 마찰 성능이 대폭 향상된 것을 확인할 수 있다. 이는 PVDF의 자기윤활 효과 및 ST 첨가에 따른 고분자 사슬의 결합 형태 변화로 인해 발생한 결과이다.
- [0094] 도 11은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따라 제조된 마찰재를 대상으로 마찰 실험을 한 뒤, 마찰재의 표면을 SEM으로 촬영한 결과를 도시한 것이다.
- [0095] 도 11(a)와 11(b)는 비교예 1, 도 11(c)와 11(d)는 실시예 2, 도 11(e)와 11(f)는 비교예 2, 도 11(g)와 11(h)는 실시예 4에 따라 제조된 마찰재의 SEM 촬영 결과를 나타낸다.
- [0096] 도 11을 참고하면, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 마찰재의 표면은 넓고 거친 반면, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 마찰재의 표면은 좁고 깔끔한 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 4에 따라 제조된 마찰재의 표면은 상당히 좁고 깔끔한 것을 확인할 수 있다.
- [0097] 마찰 실험한 결과는 하기 표 2와 같다.

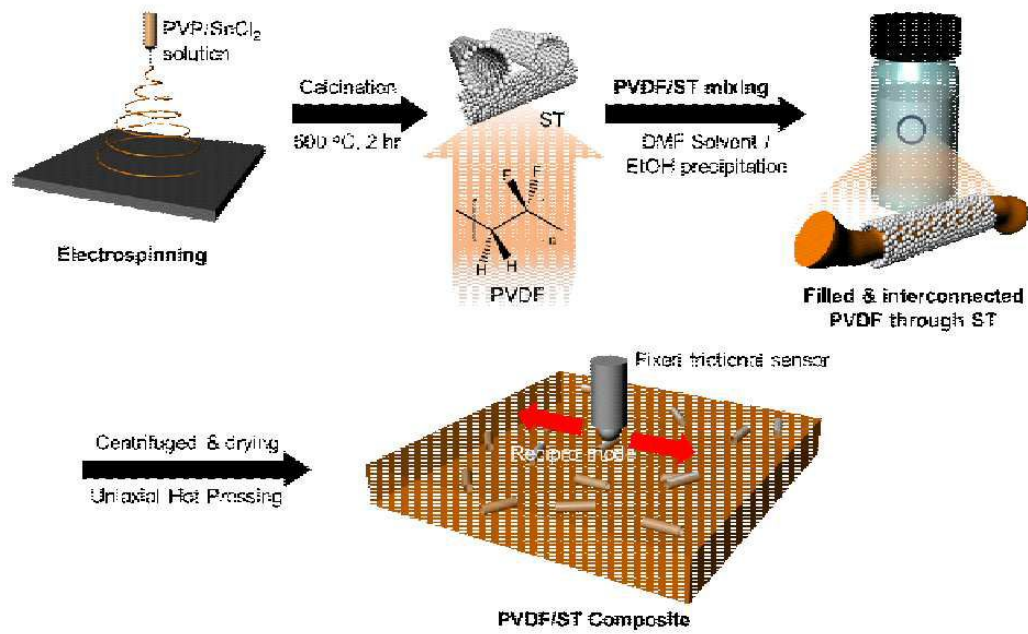
표 2

구분	마찰 계수			비마모율 ($10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
	0분	180분	240분	
비교예 1	0.101	0.468	0.480	0.596
실시예 1	0.0970	0.447	0.465	1.01
실시예 2	0.143	0.466	0.462	0.823
실시예 3	0.143	0.350	0.408	0.638
실시예 4	0.142	0.414	0.462	0.412
비교예 2	0.120	0.441	0.446	0.926

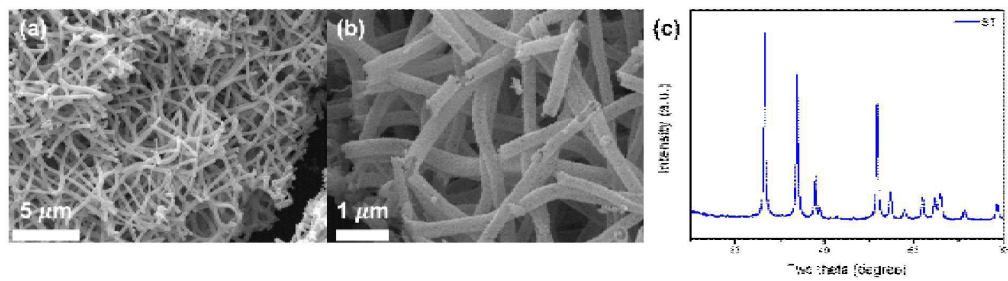
- [0099] 상기 표 2를 참고하면, 소량의 ST만 첨가되었음에도 불구하고, 비교예 1에 따라 제조된 마찰재에 비하여 실시예 1에 따라 제조된 마찰재는 향상된 마찰 계수를 가진다. 특히, 240분까지 마찰 계수를 측정한 결과, 실시예 3에 따라 제조된 마찰재의 마찰 계수는 비교예 1에 따라 제조된 마찰재의 마찰 계수의 85.0%에 해당한다.
- [0100] 또한, 비교예 1에 따라 제조된 마찰재에 비하여 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 마찰재는 향상된 비마모율을 가진다. 특히, 실시예 4에 따라 제조된 마찰재의 비마모율은 비교예 1에 따라 제조된 마찰재의 비마모율의 69.1%에 해당한다.
- [0101] 또한, 비교예 2에 따라 제조된 마찰재에 비하여 실시예 2에 따라 제조된 마찰재는 향상된 마찰 성능을 갖는다. 이를 통해, ST의 DMF 용해 여부에 따라 마찰재의 마찰 성능이 향상될 수 있음을 알 수 있다.
- [0102] 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.
- [0103] 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

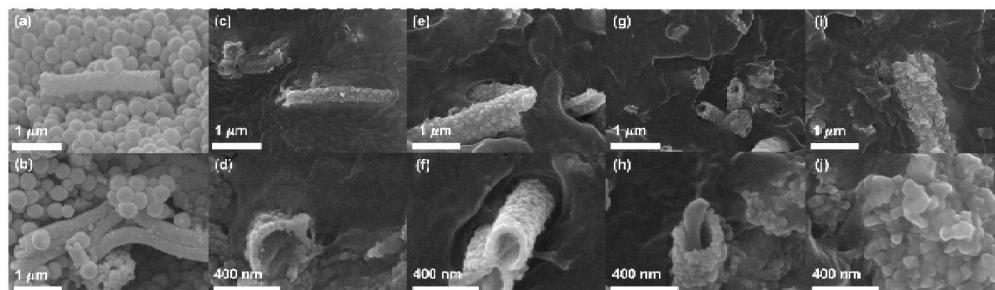
도면1



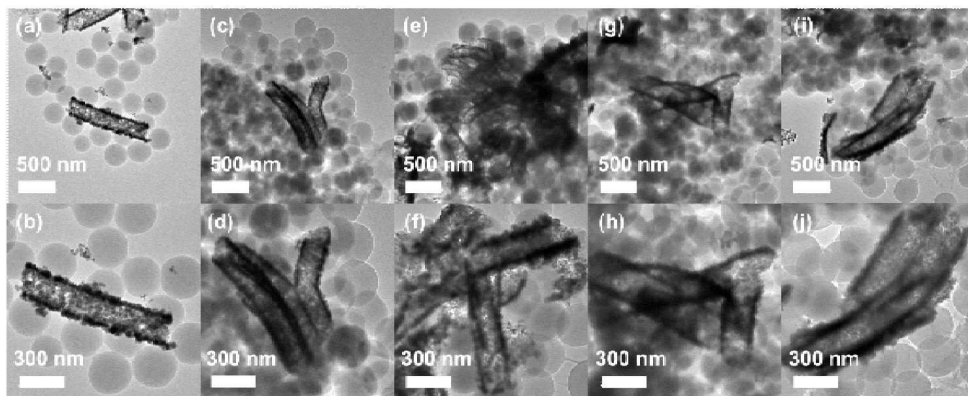
도면2



도면3



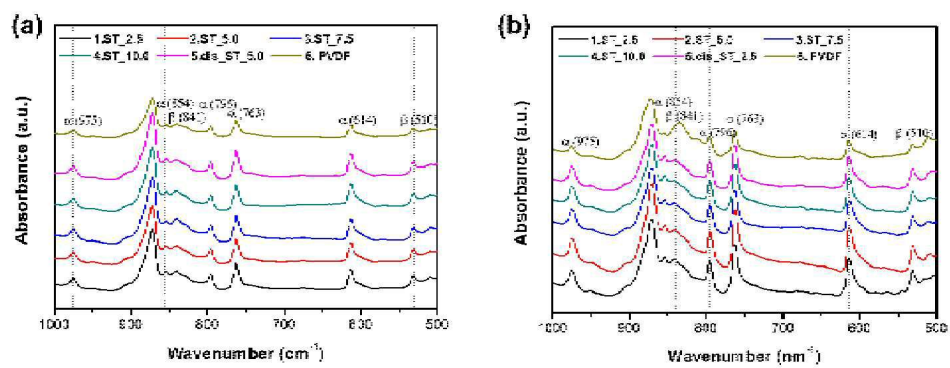
도면4



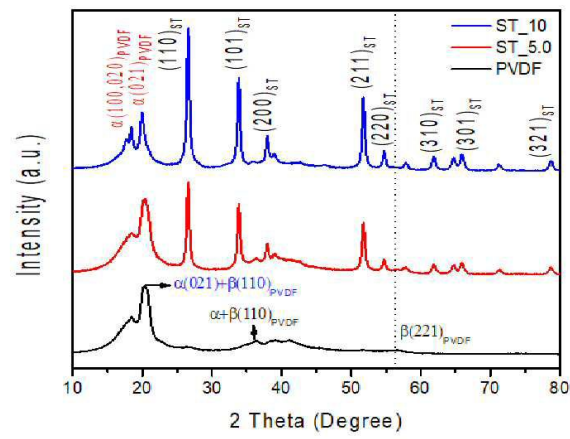
도면5



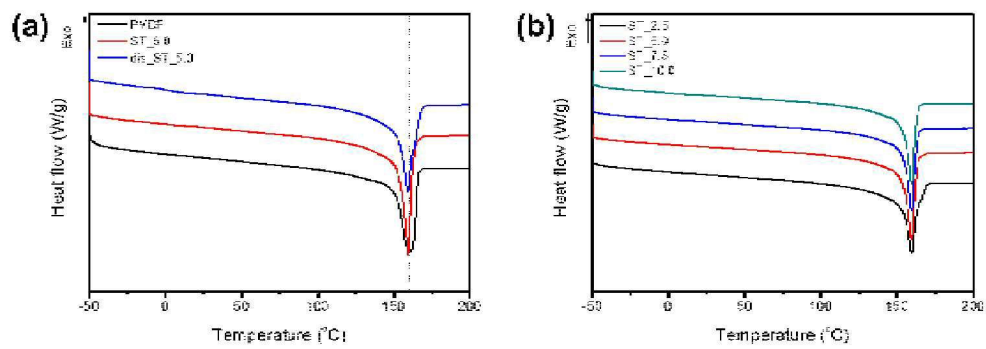
도면6



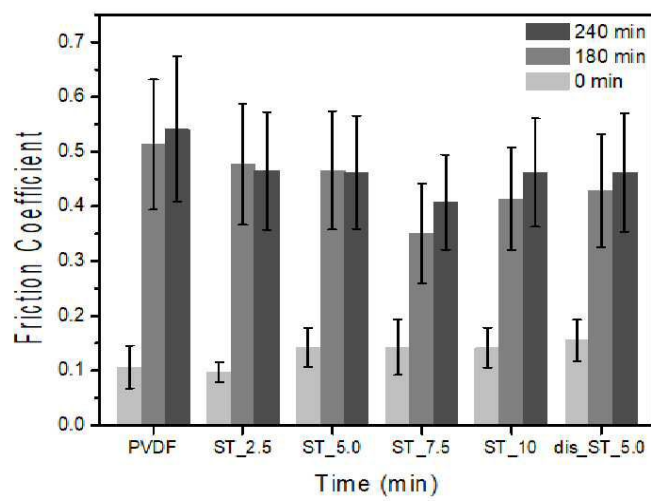
도면7



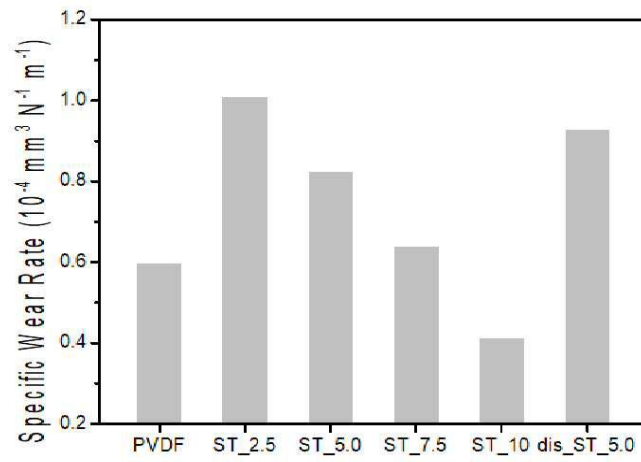
도면8



도면9



도면10



도면11

