



Influence of Carbon Black Contents and Rubber Compositions on Formation of Wear Debris of Rubber Vulcanizates

Sung-Seen Choi[†], Seong Ryong Yang^{*}, Eunji Chae, and Chae Eun Son

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05006, Republic of Korea

^{*}Hankook Tire & Technology Company, 50 Yuseong-daero, Yuseong-gu, Daejeon 34127, Republic of Korea

(Received April 25, 2020, Revised May 25, 2020, Accepted May 28, 2020)

Abstract: Wear particles of the model tread compounds for bus and truck tires were made using a laboratory abrasion tester and characterized based on their size distributions, shapes, and crosslink densities. The influence of the carbon black contents and rubber compositions (NR = 100 and NR/BR = 80/20) on the production of wear particles was investigated. The wear particles were separated according to size using a sieve shaker. The shape properties of the wear particles were analyzed using an image analyzer and scanning electron microscopy (SEM). Their shapes were observed as tiny stick cookies or sausages with bumpy surfaces. The particle size distribution tended to be smaller with increasing carbon black content. Moreover, the particle size distributions of the NR = 100 samples were larger than that of the NR/BR blend samples. There were different filaments in the wear particles. The filament diameters tended to be thinner with increasing carbon black content. The crosslink density increased with increasing carbon black content, and the crosslink densities of the NR = 100 samples were lower than those of the NR/BR blend ones. The particle size distribution tended to be smaller with increasing crosslink density. Based on the experimental results, the wear particles can be produced by detaching debris from the main body through repetitive strain and recovery.

Keywords: wear particle, laboratory abrasion tester, crosslink density, size distribution, shape, filament

Introduction

미세먼지는 발생원의 인위적 여부에 따라 흙먼지, 바닷물의 소금, 식물의 꽃가루 등의 자연적 발생원과 그 외에 인위적 발생원으로 나눌 수 있다. 인위적 발생원으로는 보일러나 발전 시설 등에서 화석연료(석탄이나 석유 등)를 태울 때 생기는 매연, 자동차 배기가스, 건설 현장 등에서 발생하는 날림먼지, 공장 내 분말형태의 원자재, 부자재 취급과정에서의 가루성분, 소각장 연기 등을 들 수 있다. 또한, 미세먼지는 1차 발생원과 2차 발생원으로 구별할 수 있다. 1차 발생원은 직접 배출(1차 대기오염물질)되는 것으로 대부분이 여기에 속한다. 2차 발생원은 1차 발생원에서 가스 상태로 나온 물질인 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 휘발성 유기화합물(VOCs) 등이 공기 중의 다른 물질(오존, 수증기 등)과 화학반응을 일으켜 발생하는 것이다.

도로에서 발생하는 미세먼지는 발생원에 따라 배기관과 비배기관 미세먼지로 나눌 수 있다. 배기관 미세먼지는 자동차 연료의 연소에 의해 생성되는 물질이고, 비배기관 미세먼지는 타이어 마모, 브레이크 마모, 그리고 도로 마모에 의해 발

생되는 물질이다.¹ 비배기관 발생 오염원의 기여도 비율은 타이어 마모 : 브레이크 마모 : 도로 마모 = 31 : 23 : 46인 것으로 보고된 것이 있으나, 도로 조건, 주행 조건, 타이어 상태 등 여러 조건에 따라 그 비율은 달라질 것이다.² 비배기관 유래 입자상 물질은 호흡, 섭취, 피부와의 접촉 등에 의해 인체에 영향을 줄 수 있으며, 강, 하천, 호수, 바다 등에 흘러 들어가 퇴적되거나, 토양에 축적되거나, 나무나 풀 등의 식물에 흡착될 수 있다.

Dall'Osto 등은 도로에서 발생하는 미세먼지 중 타이어 유래 성분 PM₁₀의 비중을 조사하였다.³ 그들의 연구 결과에 의하면, 일반적인 주행 조건에서 도로에서 발생하는 미세먼지 중 타이어 유래 성분 PM₁₀의 비중은 10% 미만이며, 공기역학적 지름 0.9-11.5 μm인 입자상 물질의 근원을 브레이크 마모, 타이어 마모, 기타로 나눌 때, 이들이 차지하는 비중은 각각 55%, 11%, 38%로 보고하였다. Panko 등은 비배기관 유래 PM_{2.5} 중 타이어 트레드 유래 성분이 미치는 영향에 대해 연구하였다.⁴ 그들은 미국 LA, 영국 런던, 일본 도쿄에서 미세먼지를 채집하여, 전체 미세먼지 중 TRWP (tire and road wear particles)와 타이어 트레드 유래 PM_{2.5}가 차지하는 비중을 조사하였다. 그들의 보고에 의하면, 채집한 전체 미세먼지 중 TRWP PM_{2.5}가 차지하는 비중은 1% 미만이고 타이어 트레드

[†]Corresponding author E-mail: sschoi@sejong.ac.kr



Figure 1. Laboratory abrasion tester LAT 100 of VMI group.

유래 $PM_{2.5}$ 가 차지하는 비중은 0.4% 미만이었다.

도로에서 발견되는 타이어 마모 입자의 크기는 대부분 수십 mm 이상의 것이다.¹ 타이어 마모 특성을 연구하기 위해 다양한 마모시험기를 사용하고 있으나, 실제 도로 환경을 모사하기에는 아직 부족한 점이 많다. 최근 사용하고 있는 실험실용 타이어 마모 시험기 중 Laboratory Abrasion Tester (LAT 100)는 여러 주행 조건을 반영하여 평가할 수 있는 시험기이다(Figure 1). LAT 100을 사용하여 타이어 마모에 대한 연구 결과를 발표한 사례들이 있으며, 이 시험기를 사용한 ISO 규격도 있다.⁵⁻⁷ 본 연구에서는 LAT 100을 사용하여 마모 입자의 형성과 특성에 대해 조사하였다. 상용차(트럭과 버스)의 트레드 고무 조성은 주로 NR = 100 혹은 NR/BR 블렌드이어서, NR = 100과 NR/BR = 80/20 가교물을 제조하여 마모 시험을 진행하였으며, 그 결과를 비교하였다. 또한, 카본블랙 함량이 마모 입자의 형성과 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Experimental

본 연구에서 사용한 모델 고무 시험편의 배합표를 Table 1

에 나타냈다. 고무 조성은 NR = 100과 NR/BR = 80/20을 사용하였으며, 카본블랙 함량은 35, 55, 75 phr이었다. 고무 조성 과 카본블랙 함량을 제외한 나머지 성분과 함량은 동일하였다. NR = 100인 시험편 코드는 NR#로 NR/BR = 80/20인 것의 코드는 NRBR#로 표기하였다.

VMI group의 LAT 100 실험실마모시험기를 사용하였다(Figure 1). 로드 하중은 75 N이고 슬립각도는 13°이다. 마모 시험편의 크기는 직경 83 mm이고 두께 19 mm이다. 연마판(abrasive disk)은 VMI group의 Electro Corundum Disc Grain 60을 사용하였다. 마모 입자는 Octagon 200 (Endecotts Co.) 체 진동기를 사용하여 크기별로 분리를 하였다. 사용한 체의 크기는 1 mm, 500 mm, 212 mm, 106 mm, 63 mm, 38 mm이다. 입자 형상 분석은 영상분석기(image analyzer, EGVM 35B, EG Tech)와 주사전자현미경(CUBE-II tabletop SEM, 엠 크래프츠)를 사용하여 실시하였다.

가교밀도 측정은 팽윤법을 사용하였다.⁸ 시료에 있는 잔류 유기물을 제거하기 위해 실온에서 THF에 3일 동안 담근 후 다시 n-hexane에 2일 동안 담갔다. 실온에서 2일간 건조 후 무게를 측정하고 toluene에 담가 팽윤 시켰다. 팽윤 전후 시료

Table 1. Formulation (phr)

Compound No.	NR1	NR2	NR3	NRBR1	NRBR2	NRBR3
NR	100	100	100	80	80	80
BR	0	0	0	20	20	20
N234	35	55	75	35	55	75
ZnO	4	4	4	4	4	4
Stearic acid	3	3	3	3	3	3
HPPD	2	2	2	2	2	2
TMQ	1	1	1	1	1	1
Wax	1	1	1	1	1	1
Oil	5	5	5	5	5	5
Sulfur	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
TBBS	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
PVI	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

Table 2. Size Distribution of the Wear Particles (%)

Sieve size (μm)	NR1	NR2	NR3	NRBR1	NRBR2	NRBR3
1,000	94.1	91.1	15	70.1	46.6	9.3
500	4.8	7.8	31.3	16.4	36.0	17.6
212	1.1	1.1	52.8	13.4	17.4	69.5
106	trace	trace	0.9	0.2	trace	3.6
63	–	trace	trace	trace	trace	trace
38	–	–	–	trace	trace	trace

무게를 측정하여 아래 Flory-Rehner 식을 사용하여 가교밀도 (X_c)를 구하였다.⁹

$$X_c = \frac{\ln(1-v_2)+v_2+\chi v_2^2}{V_1\left(\frac{1}{v_2}-\frac{v_2}{2}\right)}$$

여기서 V_1 은 톨루엔의 몰부피, v_2 는 고무의 부피 분율이다. χ 는 interaction parameter로 0.393 (NR)과 0.34 (BR)을 사용하였으며, NR/BR = 80/20 블렌드 시험편의 χ 값은 이들의 혼합 비율을 반영하여 0.382로 사용하였다.

Results and Discussion

체진동기를 이용하여 크기별로 분류한 결과를 Table 2에 정리하였다. 1% 미만인 것은 미량(trace)로 표기하였다. Table 2에서 체의 크기가 가장 큰 1 mm에 포집된 것(크기 1 mm 이상)은 1 mm로 표기하였으며, 나머지는 표기 크기와 바로 위 체크기의 범위 내에 있는 것을 의미한다. 예를 들어, 212 μm 인 것은 입자 크기가 500-212 μm인 것을 뜻한다. 고무 조성에 상관 없이 카본블랙 함량이 높을수록 마모 입자 크기가 현

저히 작아진 것을 알 수 있다. NR = 100인 시험편보다 NR/BR = 80/20인 시험편의 마모 입자 크기가 전반적으로 작았다.

체진동기를 이용하여 크기별로 분류한 마모 입자를 체에 놓인 상태에서 영상분석기를 이용하여 마모 입자 형상을 관찰하였다. Figure 2에 212-500 μm 크기의 마모 입자의 100배 확대 사진을 제시하였다. 고무 조성이나 카본블랙 함량에 상관 없이, 마모 입자의 형상은 많은 경우 길쭉한 모양으로 소시지나 작은 막대 형태의 과자 같은 모습으로 보인다. 일부 불규칙한 형상의 것들도 관찰되었다. NR = 100의 마모 입자가 NR/BR = 80/20의 마모 입자보다 약간 더 길쭉한 형상이었으며, 카본블랙 함량이 높아질수록 짧은 형상을 나타내었다.

SEM을 이용하여 마모 입자의 형상을 저배율과 고배율로 관찰하였다. Figure 3에 212-500 μm 크기의 마모 입자의 150배 SEM 영상을 제시하였다. 마모 입자 표면이 울퉁불퉁하고 미세한 구멍들이 있는 것을 볼 수 있다. Figure 4에 212-500 μm 크기의 마모 입자의 10,000배 SEM 영상을 제시하였다. 마모 입자에는 빈 공간들이 많이 있는 것을 뚜렷이 볼 수 있으며, 필라멘트 형태로 길게 늘어진 것들도 볼 수 있다. 이는 마모 과정 중에 일부 작은 조각들이 이탈되다가 다시 원상태로 돌아가면서 완전히 회복되지 않아 발생한 현상으로 볼 수 있다. 카

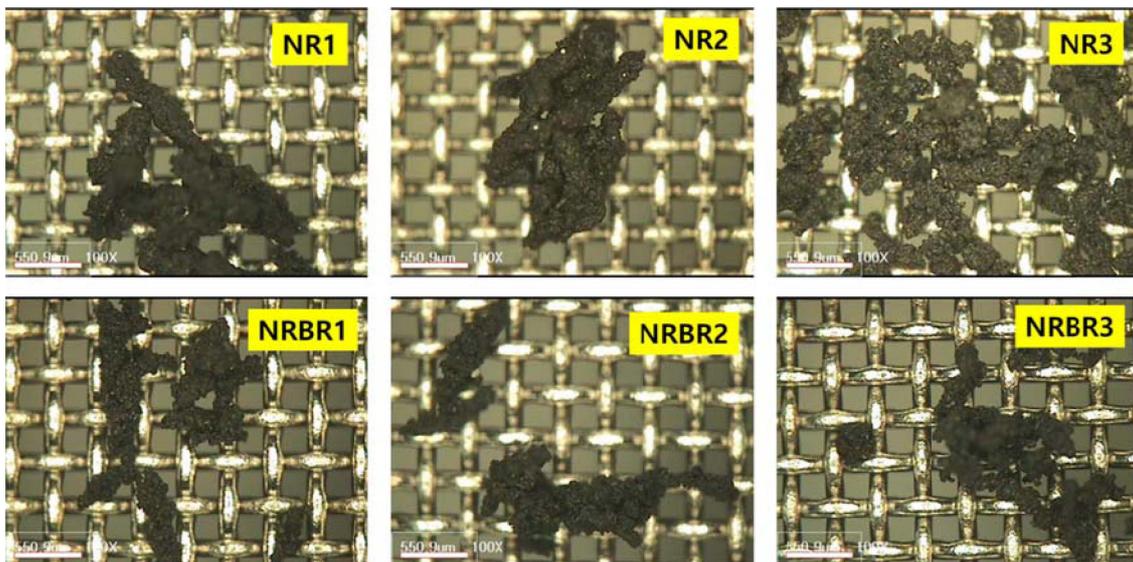


Figure 2. Magnified images (×100) of the wear particulates (212-500 μm).

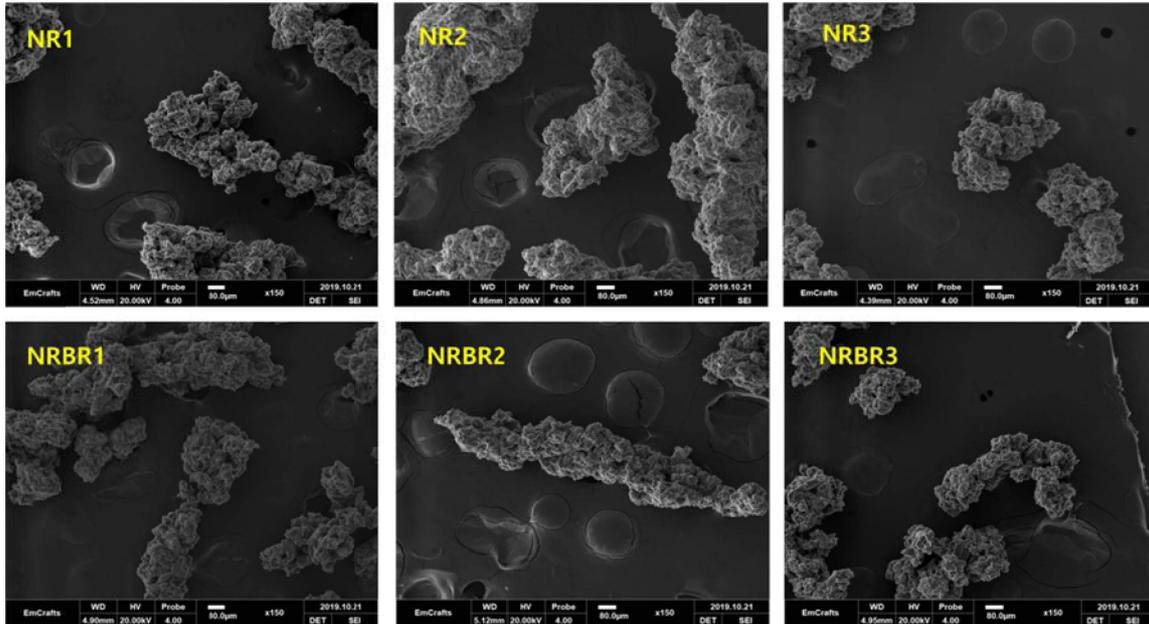


Figure 3. SEM images ($\times 150$) of the wear particulates (212-500 μm).

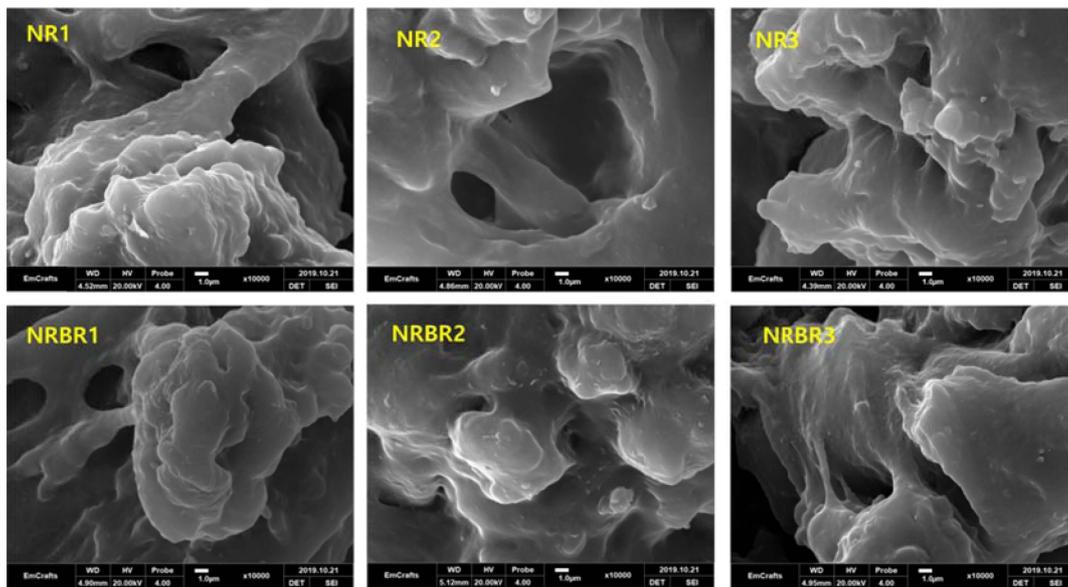


Figure 4. SEM images ($\times 10\text{ k}$) of the wear particulates (212-500 μm).

본블랙 함량이 증가할수록 필라멘트의 굵기가 가늘어지는 경향을 보였으며, 카본블랙 함량이 적을수록 늘어난 고무의 형태를 갖는 필라멘트가 잘 나타났다. 카본블랙 함량이 높을수록 울퉁불퉁한 형태가 잘 나타났으며, 그 요철 형상이 작게 나타나는 경향을 보였다. 고배율 SEM 영상의 분석 결과, 마모 입자는 연마판과의 한 번의 마찰에 의해 시험편 본체에서 이탈하여 생성되는 것이 아니라, 일부분이 약간 뜯어지면서 늘어나고 원상태로 복귀하는 과정을 반복하면서 구멍이 형성되고 말리다가 떨어져 생성되는 것으로 설명할 수 있다. 이러한 과정이 반복될수록 공동(구멍)이 발달하고 소시지 모양의 길

쭉한 마모 입자가 형성되는 것으로 여겨진다.

Figure 5와 6은 106-212 μm 크기의 마모 입자를 SEM으로 관찰한 500배와 10,000배의 영상이다. 212-500 μm 크기의 마모 입자와 비교하면, 덜 길쭉한 형태를 나타내었다. 500배 SEM 영상을 보면, NR/BR = 80/20 시험편의 마모 조각이 NR = 100 시험편의 마모 조각에 비해 상대적으로 표면이 더 울퉁불퉁한 형태를 나타내었다(Figure 5). Figure 6의 10,000배 SEM 영상을 분석한 결과, 212-500 μm 크기의 마모 입자에 비해 필라멘트가 더 가늘게 형성된 것을 알 수 있다. 따라서, 마모 조각의 크기가 작을수록 필라멘트 굵기는 가늘어지는 것

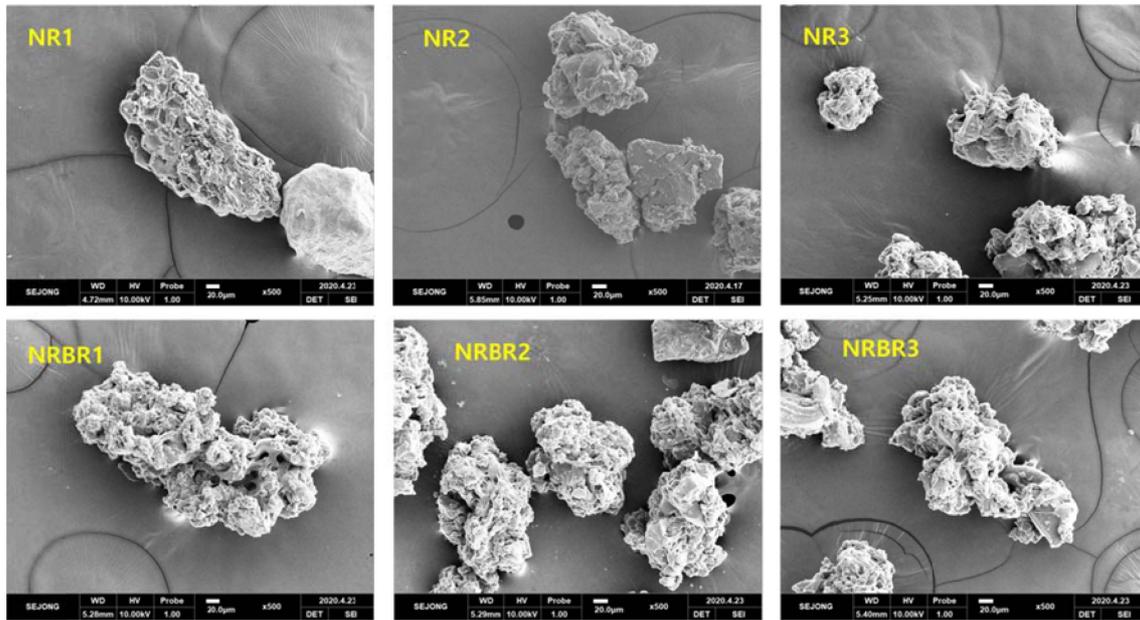


Figure 5. SEM images (×500) of the wear particulates (106-212 µm).

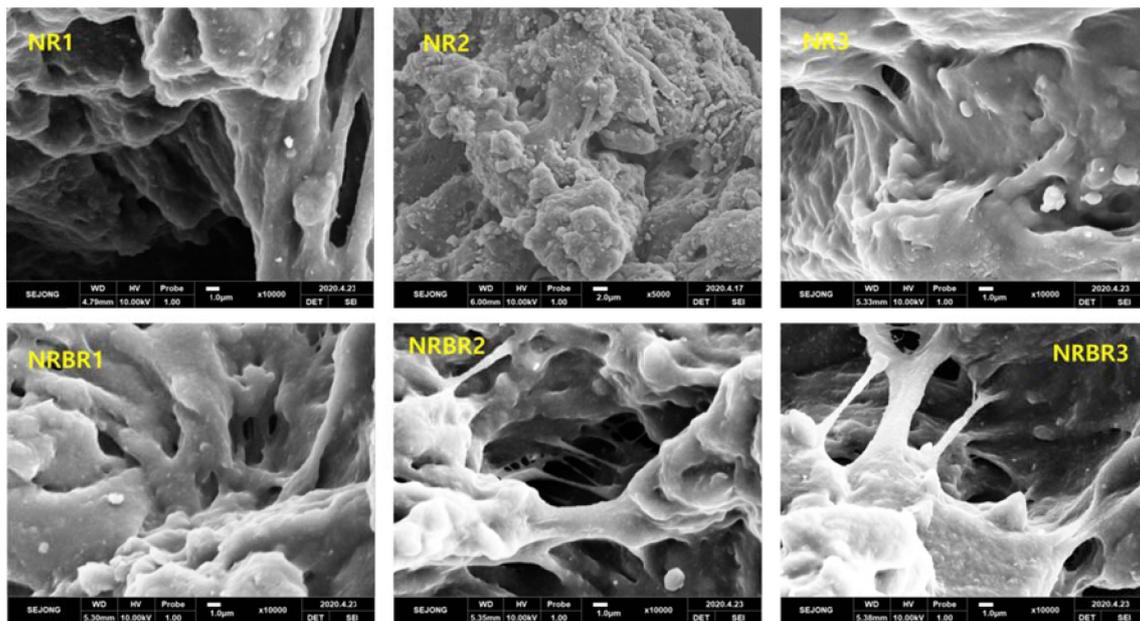


Figure 6. SEM images (×10 k) of the wear particulates (106-212 µm).

으로 여겨진다.

Table 3에 가교밀도 측정 결과를 제시하였다. 가교밀도는 카본블랙 함량이 증가할수록 커졌으며, NR = 100 시험편의 가교밀도가 NR/BR 블렌드 시험편의 가교밀도보다 약간 낮았다. 마모 입자 크기는 카본블랙 함량이 높을수록 작아지는 경향

을 보였고, NR = 100 시험편의 마모 입자 크기가 전반적으로 NR/BR 블렌드 시험편의 것보다 컸다. 따라서, 가교밀도가 높을수록 마모 입자의 크기는 작아지는 경향이 있다고 말할 수 있다.

실험 결과를 근거로 마모 과정은 다음과 같이 설명할 수 있

Table 3. Crosslink Densities of the Rubber Vulcanizates (10^{-4} mol/cm³)

Compound No.	NR1	NR2	NR3	NRBR1	NRBR2	NRBR3
	1.61	1.87	2.32	1.67	1.99	2.55

다. 마모 입자에는 많은 기공과 필라멘트가 있다. 연마판과의 마찰에 의해 한번에 덩어리로 떨어지는 것이 아니라, 여러 부분에서 국부적이면서 동시다발적으로 매우 작은 부위가 늘어나면서 인장강도 한계치를 벗어나 일부분은 뜯겨져 나가고 일부분은 다시 붙는 과정이 반복되어 마모 입자가 생성되는 것으로 여겨진다. 이는 마치 찰싹떡을 잡고 늘리면 여러 부위가 쪼그라들고 가한 힘을 제거하여 다시 놓으면 외부의 떡고물이 안으로 들어가고 일부 기공이 생기는 것과 유사하게 보인다. 도로에서 채취한 타이어 마모 입자에는 다양한 작은 파편들이 붙어 있는데, 이는 마모 과정 중에 많은 기공이 생기고 서로 붙고 떨어지고 말리는 과정에서 도로 면에 있는 미세입자가 흡착된 결과라 여겨진다.

Conclusions

실험실 마모시험기를 이용하여 버스/트럭 타이어의 모델 고무 배합물의 마모 입자를 제조하여 마모 입자의 특성을 크기 분포, 형상, 가교밀도를 이용하여 분석하였다. 많은 마모입자가 작은 막대 과자 혹은 작은 소시지 형상처럼 보였다. 마모 입자에는 많은 기공과 필라멘트가 있는 것을 발견하였다. 카본블랙 함량이 증가할수록 마모 입자 크기 분포는 작은 쪽으로 이동하였다. NR = 100인 가교물의 마모입자는 NR/BR = 80/20인 가교물보다 더 큰 쪽으로 분포하였다. 마모 입자 크기 분포의 변화는 가교밀도로 설명이 가능하였다. 카본블랙 함량이 높을수록 가교밀도가 증가하였고, NR/BR = 80/20 시험편의 가교밀도가 NR = 100 시험편보다 더 높았다. 따라서, 가교밀도가 증가할수록 마모입자 크기는 작아진다고 할 수 있다. 실험결과를 종합하면, 마모입자의 생성은 연마판과의 마찰에 의한 반복적인 늘어짐과 원상 복귀에 의해 본체로부터 작은 부스러기로 떨어져 나가는 것으로 설명할 수 있다.

Acknowledgments

본 연구는 산업통상자원부 지원 비배기관미세먼지저감사

업(과제번호: 20003587)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. F. Sommer, V. Dietze, A. Baum, J. Sauer, S. Gilge, C. Maschowski, and R. Gieré, "Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment", *Aerosol Air Qual. Res.*, **18**, 2014 (2018).
2. S. Wagner, T. Hüffer, P. Klockner, M. Wehrhahn, T. Hofmann, and T. Reemtsma, "Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects", *Wear Res.*, **139**, 83 (2018).
3. M. Dall'Osto, D. C. S. Beddows, J. K. Gietl, O. A. Olatunbosun, X. Yang, and R. M. Harrison, "Characteristics of tyre dust in polluted air: Studies by single particle mass spectrometry (ATOFMS)", *Atmos. Environ.*, **94**, 224 (2014).
4. J. M. Panko, K. M. Hitchcock, G. W. Fuller, and D. Green, "Evaluation of tire wear contribution to PM2.5 in urban environments", *Atmosphere*, **10**, 99 (2019).
5. M. Salehi, J. W. M. Noordermeer, L. A. E. M. Reuvekamp, W. K. Dierkes, and A. Blume, "Measuring rubber friction using a Laboratory Abrasion Tester (LAT100) to predict car tire dry ABS braking", *Tribol. Int.*, **131**, 191 (2019).
6. K. A. Grosch, "Rubber abrasion and tire wear", *Rubber Chem. Technol.*, **81**, 470 (2008).
7. Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of resistance to abrasion using a driven, vertical abrasive disc, ISO 23233:2009.
8. S-S. Choi and J-C. Kim, "Lifetime prediction and thermal aging behaviors of SBR and NBR composites using crosslink density changes", *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1166 (2012).
9. P. J. Flory, "Statistical mechanics of swelling of network structures", *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).