

타이어 마모성능 차이에 의한 타이어 마모입자 생성에 관한 기초 연구

A Basic Study on the Generation of Tire & Road Wear Particles by Differences in Tire Wear Performance

강태우¹ · 김혁중^{2*}

Tae-Woo Kang¹ · Hyeok-Jung Kim^{2*}

(Received October 30, 2021 / Revised November 19, 2021 / Accepted November 22, 2021)

In this study, in order to observe the change in the amount of Tire and Road Wear Particles and the ratio of tire components in it according to the tire wear resistance performance, carried out the evaluation by varying the vulcanization reaction design of the tire tread rubber. In addition, in order to improve the reliability of the evaluation of Tire and Road Wear Particles, the evaluation was performed indoor laboratory test equipment that simulates the condition on real driving to exclude various environmental influences including minerals, driver's habits, road surface, weather, tire structure and pattern designs. After the evaluation in closed space, it is estimated that the amount of collected Tire and Road Wear Particles is 84% compared to 100% of the tire and road wear loss weight, of which 96.4~97.7% was around the road and 2.3~3.6% was in the air. As a result of analysis of the collected Tire and Road Wear particles, the tire component existed 63~75% in the Tire and Road Wear Particles depending on the wear resistance performance of the tire.

키워드 : 타이어 마모입자, 타이어 마모성능, 가교밀도, 가황반응

Keywords : Tire and road wear particles, Wear resistance performance, Crosslinking density, Vulcanization reaction

1. 서론

미세먼지(fine dust)에 대한 관심은 세계적으로 급증하고 있고, 국내에서도 미세먼지를 포함한 대기 환경 개선을 위한 관심과 노력이 증가하고 있는 추세이다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 최근 국내 규제기관의 정책과 산업계의 미세먼지 저감을 위한 다각적 노력에 따라 미세먼지(PM10)와 초미세먼지(PM2.5)의 나쁨 일수(PM10 : 81~150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 일평균, PM2.5 : 36~75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 일평균)는 줄어들고 있는 추세이나, 미세먼지와 초미세먼지의 매우 나쁨 일수(PM10 : 151 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상, 일평균, PM2.5 : 76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상, 일평균)는 증가하고 있는 추세이다(NIES, 2019; Yeo and Kim 2019).

인체에 유해한 영향 요인으로써 초미세먼지 연평균 농도는 2000년 대비 2019년에는 약 13% 증가되었고, OECD 평균 대비 약 2배의 수준과 미국 및 일본 대비 약 2~3배 높은 농도 수치에

대한 현황을 Fig. 2에서 확인할 수 있다(Tian et al, 2019; Jang 2014; Shin 2007).

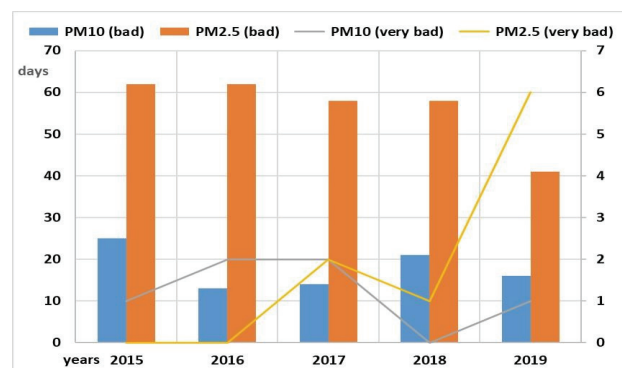


Fig. 1. The number of bad days of fine dust and ultra fine dust in Korea from 2015 to 2019

* Corresponding author E-mail: ceasare@hknu.ac.kr

¹금호타이어 중앙연구소 선임연구원 (Kumho Tire R&D Center, 215-21, Saeun-ro, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 17076, Korea)

²국립한경대학교 산학협력단 석좌교수 (Industry-Academic Cooperation Foundation, Hankyong National University, Anseong, 17579, Korea)

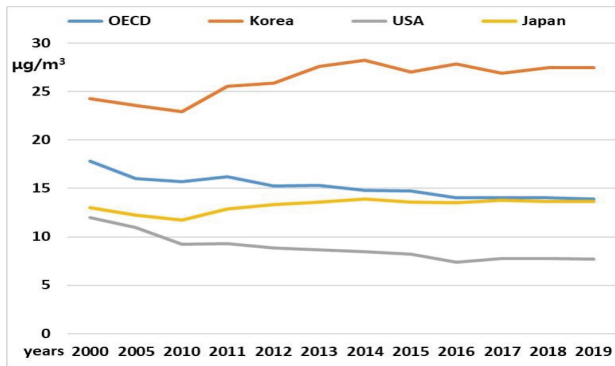


Fig. 2. The average annual concentration of ultra fine dust in the world from 2000 to 2019

일반적으로 미세먼지는 입자의 크기가 10µm이하, 초미세먼지는 2.5µm이하인 물질을 의미하며, 미세먼지는 다양한 성분으로 구성되어 대기 중에서 부유하는 물질을 통칭한다. 이들 대부분은 화석연료의 연소에 의해 발생하며, 일부는 자동차 배기가스와 도로의 먼지를 포함한 이동수단에 의해 발생되기도 한다. 2017년 국내 미세먼지 관리 종합대책 보고서에 의하면, 국외 영향을 제외한 국내 배출 영향의 비율은 계절과 기상조건에 따라 상이하나, 사업장 38%, 건설기계, 선박 16%, 발전소 15%, 경유차 11%, 냉난방 5%, 비산먼지 5% 순으로 나타났다.

그 중에서도 인간의 삶과 밀접한 관련이 있는 비산먼지의 대부분은 도로 및 건설공사장에서 생성된다. 2017년부터 도시 숲 조성, 도로설계기준 변경 및 건설공사장 관리 강화를 통해 비산먼지 또는 재비산먼지를 저감하기 위해 기술 개발과 실증화 연구가 진행되고 있다. 또한 타이어 산업에서도 자동차 주행 중 도로의 표층부 접촉에 의해 생성되는 타이어 마모입자의 비산먼지 발생원 저감을 위한 저마모타이어 제품이 개발되었다.

타이어의 최외각 부위인 트레드 고무의 마모에 의해 생성되는 타이어 마모입자는 도로 상태와 주행 조건, 운전자 습관, 기후, 타이어 패턴 및 구조 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는다(Gow and Ku 2021; Oroumihyeh and Zhu 2021; Jung and Choi 2021). 도로 표층면이 거칠거나 도로 위에 거친 입자 또는 표층면이 불균일하면 타이어의 마모가 촉진되고, 굴곡이 심하거나 경사가 있는 도로에서 마모가 더욱 많이 발생한다. 또한 급발진과 급제동이 빈번할수록 마모율이 증가한다.

일반적으로 도로 또는 도로 주변에서 발생하는 비산먼지 중 하나인 타이어 마모입자(TRWP: Tire and Road Wear Particles)는 자동차의 주행 과정에서 도로의 표층면과 타이어 트레드 고무와의 마찰에 의해, 타이어와 도로의 마모입자가 발생되고, 주위 환경

조성물(mineral) 또는 먼지(dust)를 포함한 혼합물 형태로 생성된다. 생성된 타이어 마모입자의 크기에 따라 일부는 비산되어 대기 중에 존재하고, 대부분은 분산되어 햇빛, 바람, 빗물, 운송 수단 등 다양한 환경 과 조건에 따라 인체 건강의 유해인자로서 직간접적인 영향을 나타낸다(Panko et al. 2013; Panko et al. 2019; Kreider et al. 2010).

2000년부터 전세계적으로 타이어 마모입자에 의한 환경과 인체 건강의 영향성에 대한 관심이 증가되고 있고, 정부기관과 기업, 연구소 등 산학연의 다자간 연구가 본격화되었다. 2005년에는 국내 금호타이어를 포함한 글로벌 11개 사(금호 · 한국 · 미첼린 · 브릿지스톤 · 굿이어 · 콘티넨탈 · 피렐리 · 스미토모 · 요코하마 · 토요 · 쿠퍼)가 공동으로 참여하는 연구 컨소시엄인 타이어 산업 프로젝트(TIP : Tire Industry Projects)가 발족되었다. 컨소시엄의 목표는 타이어 마모입자의 거동에 따른 환경과 인체 건강의 영향성을 연구하는 것이다. 최근 타이어 산업계의 중장기 연구의 방향은 규제기관과 전문연구기관 함께 전과정평가(LCA : Life Cycle Assessment)를 기반으로 타이어 마모입자에 대한 과학적인 분석과 도로 현장에 대한 실제적 연구 방법을 도출하는 것이다.

실제 도로 환경에서 타이어 마모입자를 포집할 경우, 타이어 마모입자 뿐만 아니라 주변 환경의 침전물과 먼지가 함께 포집되어 타이어 마모입자를 초점으로 정량화 분석에 어려움이 있다. 또한 다양한 환경 조건으로부터 포집된 물질과 함량 및 구성 성분의 비율의 편차가 발생되어 표준화 또는 기준에 따른 실험이 진행되기 어려운 측면이 있다. 이러한 문제점을 개선하는 방안으로써 도로 시뮬레이터(road simulator) 또는 마모시험기(laboratory tire wear tester)를 이용해 실내 환경에서의 미세먼지 포집과 평가 방법에 대한 연구가 진행되고 있다(Panko et al. 2013; Stalnaker and Turner 2002; Tonegawa and Sasaki 2021). 이러한 실내 환경의 타이어 마모입자 실험 및 평가에서도 실제 도로 환경 대비 가혹한 평가조건으로 인한 마모량 증가, 마모입자의 크기 증가, 타이어의 편마모 발생 및 도로 마모물질(RP: Road wear Particles) 대비 타이어 마모물질(TP: Tire wear Particles)의 함량 증가 등 실험 변수에 대한 오차가 발생된다.

본 연구에서는 타이어 마모성능에 따른 타이어 마모입자의 생성량 변화 측정을 위해, 실내 마모시험기를 이용하여 미세먼지 발생에 대한 포집 및 실험을 진행하여 타이어 마모입자 내 타이어 조성 소재와 도로 성분의 비율 변화에 대한 화학분석을 진행하였다. 이로써 자동차 도로변에 미세먼지 중 타이어 마모입자에 대한 정량화 분석 시험을 수행하고자 한다.

2. 실험 방법

타이어와 도로의 마모입자만으로 구성된 타이어 마모입자를 포 집하고, 성분 분석을 수행하기 위하여 실제 주행 환경을 모사한 실내 마모시험기에서 반제품 고무를 이용하여 실험을 수행하였다.

2.1 실험 재료

본 실험에 사용될 반제품 고무 제조를 위해 고무 소재로서 NR(natural rubber)은 STR-10K 즉, Standard Thai Rubber, TSR Grade 10, Latex 100%(unsmoked sheet 100%)인 유리전이 온도(Tg)가 약 -70°C인 천연고무를 사용하였다. 보강재로 사용되는 CB(carbon black)는 Orion Engineered Carbon사의 CORAX® N-330, 질소흡착표면적 BET(m²/g) 78인 카본블랙을 사용하였다. 가황제는 sulfur powder(sulfur, Daejung), 가황촉진제는 sulpheneamide계 화합물로서 공정 안정성 및 가공성이 우수하고 빠른 가교속도를 갖는 N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide(TBBS, TCI)를 사용하였고, 기타 배합제는 stearic acid(SA, Daejung) 및 zinc oxide(ZnO, Daejung)를 사용하였다.

2.2 배합 및 제조

본 실험에 사용된 반제품 고무의 배합비는 Table 1과 같다. 배합은 천연고무를 믹서(banbury mixer)에 투입하고 1분간 혼련한 후, 카본블랙을 첨가하여 1분 및 산화아연, 스테아르산을 첨가하여 4분간 혼련하였다. 그 후에 마스터배치(master batch) 고무배합물을 24시간 동안 숙성 시킨 뒤 믹서에 가황제와 가황촉진제와 함께 투입하여 3분간 혼련하여 파이널배치(final batch)를 진행하여 배합고무를 제조하였다.

Table 1. Formulation of sulfur/accelerator blends(unit : phr)

Type	Sample	Sulfur/accelerator				
		0.30	0.64	0.95	1.71	3.20
MB	NR	100	100	100	100	100
	CB	50	50	50	50	50
	SA	1	1	1	1	1
	ZnO	3	3	3	3	3
FM	Sulfur	0.8	1.4	1.8	2.4	3.2
	TBBS	2.7	2.2	1.9	1.4	1.0

2.3 배합고무의 적정 가교시간 측정

배합고무의 적정 가교 시간을 측정하기 위하여 ASTM 6204 규정에 따른 MDR-3000(MDR: Moving Die Rheometer)을 이용하여 160°C, 30분 동안 최적 가황시간(t₉₀)을 측정하였고, 가교속도 CRI(Cure Rate Index)는 식 (1)로 계산하였다. 각 배합고무는 2mm 두께를 가지는 몰드를 이용하여 온도 조절이 가능한 압축프레스로 160°C, 10MPa의 압력으로 최적 가황시간 동안 가황하여, 측정을 위한 가류시편을 제조하였다.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (1)$$

2.4 가류시편의 가교밀도 측정

본 시험에서는 배합고무의 가황반응 후 제조된 가류시편의 가교밀도를 측정하기 위하여 동일 무게의 샘플을 준비하였다. pyridine과 acetone 시약을 사용하여 유기물을 추출하고, 추출 용액에 decane과 hexane 시약을 사용하여 가교밀도(crosslinking density)를 측정하였다(McKenna et al, 1990; Hergenrother and Hilton 2003).

2.5 마모성능 측정

본 시험에서는 Fig. 2에서와 같이 ASTM D5963, ISO 4649 규정에 따른 DIN 마모 시험(DIN abrasion tester, Ueshima)과 ASTM D2228, ISO 23794 규정에 따른 PICO 마모 시험(PICO, B.F Goodrich) 및 FPS 마모 시험(Field Performance Simulation wear

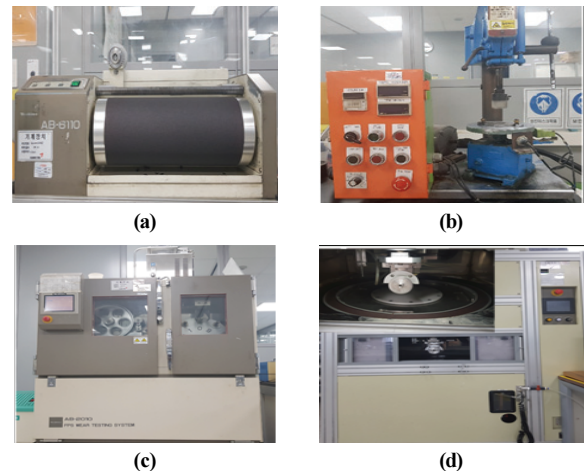


Fig. 3. The pictures of abrasion tester : (a) DIN, (b) PICO, (c) FPS, (d) RTMs

testing system, Ueshima) 방법에 따라 각 장비당 3개의 가류시편을 측정하여 평균값을 도출하였다.

2.6 마모입자 생성량 및 포집량 측정

본 연구에서는 RTMs(Rotational Traction Measuring System) 시험기를 이용하여 타이어 마모입자(TRWP)를 발생시키고 포집하였다. 밀폐된 챔버 안에 원형 트랙의 도로 노면(잔골재 5mm이하와 채움재(모래) 10mm이하 99%, 개질아스팔트 1%, Ueshima)에 원형의 가류시편(직경 80±0.5mm)을 이용하여 온도 26.5°C 조건으로 속도 60km/h, Slip ratio 10%, 1시간 동안 시험을 실시하였다. 이때 발생하는 마모입자를 포집하기 위해 청소기(V11, Dyson)를 이용하였다. 본 시험에서 마모입자의 구성 성분의 정량화 산출을 위해 필요한 시료량을 포집하기 위하여 5주 동안 하루에 1시간씩 5일간 전처리 작업을 수행하였다.

2.7 마모입자 형상 및 성분 분석

본 시험에서는 RTMs에서 포집된 타이어 마모입자의 형상과 마모입자 내 성분 비율 분석을 위해 Fig. 4와 같이 냉동분쇄기(Cryogenic Grinders, Freezer/Mill 6870, SPEX)와 주사전자현미경(SEM, JSM06390LV, JEOL), 에너지 분산 X선 분광장치(EDX: Energy X-ray Spectroscopy, X-max, OXFORD) 및 열중량분석장치(TGA: Thermo Gravimetric Analyzer, TGA/DSC 1, Mettler Toledo)를 사용하였다.

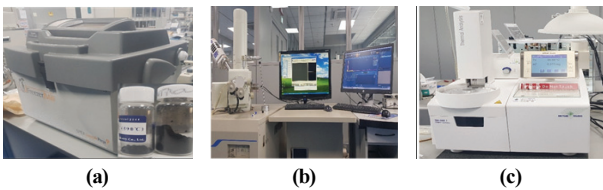


Fig. 4. The pictures of analysis tester : (a) Freezer/Mill, (b) SEM-EDX, (c) TGA/DSC

3. 결과 및 고찰

본 시험 결과에서는 가황제/가황촉진제 사용 비율이 다른 각각의 배합고무 가류시편을 제작하여 가교밀도, 가교밀도에 따른 내마모성능, 내마모성능에 따른 타이어 마모입자 포집량 및 성분 분석을 실시하였다.

3.1 배합고무의 적정 가교시간 측정 결과

점성 성질을 갖는 배합고무에 탄성 성질을 부여하기 위해 가황 반응은 필수적이며, 산화아연과 스테아린 산, 가황제, 가황촉진제를 원료로 사용한다. 배합고무의 가황제 및 가황촉진제 비율에 따라 적정 가교시간을 산출하기 위해 최저토크(ML), 최대토크(MH), 가교도(MH-ML), 스코치(scorch)시간(t_2), 적정 가교시간(t_{90}), 가교속도지수(CRI)를 Table 2에 정리하였다. 가교도(ΔM)의 경우 가황제/가황촉진제의 사용비가 증가할수록 감소하는 모습을 볼 수 있다. 이는 과량의 가황제(sulfur)에 소량의 가황촉진제를 사용하기 때문에 다중결합(-S_x-)이 많이 형성되며, 반대로 소량의 가황제에 과량의 촉진제를 사용하면 단일(-S-) 및 이중(-S-S-)결합을 상대적으로 많이 형성하기 때문이다(Joseph et al. 2016; Boonkerd et al. 2016). 또한, 가황제 대비 가황촉진제의 함량이 증가할수록 가교속도지수는 빨라지는 것을 보여준다. 이는 촉진제, 산화아연, 스테아린 산에 의해 형성된 착화합물과 황 성분 반응으로 황 농도의 감소와 형성된 착물에서는 반응 활성화 에너지가 낮아지고, 가교 반응 속도가 증가하는 현상을 의미한다.

Table 2. Curing characteristics of sulfur/accelerator blends

Type	Sulfur/accelerator				
	0.3	0.64	0.95	1.71	3.2
MH(dNm)	26.94	25.57	25.15	24.68	23.45
ML(dNm)	6.03	5.60	5.48	5.24	5.11
ΔM (dNm)	20.91	19.97	19.67	19.44	18.34
t_2 (min)	0.39	0.97	1.48	1.93	3.84
t_{90} (min)	6.72	7.26	7.69	7.98	9.80
CRI(min ⁻¹)	15.81	15.89	16.12	16.52	16.79

3.2 가류시편의 가교밀도 측정 결과

가교시간 및 가황제/가황촉진제 사용 비율이 다른 각각의 가류시편을 제조하고 가교밀도 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 가황제/가황촉진제 사용비가 증가할수록 다중결합(poly-)이 증가하고, 상대적으로 가황제 대비 가황촉진제의 사용량이 증가할수록 단일결합(mono-), 이중결합(di-)이 증가하였다. 즉, 가황촉진제 대비 가황제 사용량이 증가할수록 다중결합량이 증가하여 가류 후 배합 고무의 가교밀도가 하락됨을 확인할 수 있다.

3.3 마모성능 측정 결과

가류시편을 이용하여 배합고무의 가교밀도 차이에 따른 마모성

Table 3. Measurement result of the crosslinking density of sulfur/accelerator blends

Type	Sulfur/accelerator				
	0.3	0.64	0.95	1.71	3.2
mono	2.887×10^{-5}	2.109×10^{-5}	1.631×10^{-5}	1.128×10^{-5}	0.621×10^{-5}
di	1.466×10^{-5}	0.615×10^{-5}	0.296×10^{-5}	0.185×10^{-5}	0.096×10^{-5}
poly	4.207×10^{-5}	5.420×10^{-5}	6.082×10^{-5}	6.525×10^{-5}	6.917×10^{-5}
Total	8.560×10^{-5}	8.144×10^{-5}	8.009×10^{-5}	7.838×10^{-5}	7.634×10^{-5}

능을 측정하기 위하여 상온 26.5°C의 실내에서 DIN과 PICO, FPS 마모 전처리 작업을 진행하였다. 5개의 시편에 대한 마모량 측정 은 식(2)로 계산하였고, 그 평균값의 결과를 Table 4에 나타내었다 (Ulfah et al. 2015; Kim and Jeon 2000). ΔM 는 마모 시험 후 시험 가류시편의 상대적인 질량 손실(g), ΔM_{const} 는 시험 가류시편의 시험 전 질량(g), ΔM_i 는 시험 가류시편의 시험 후 질량(g)을 의미한다.

$$\Delta M = M_{const} - M_i \quad (2)$$

가황제/가황촉진제 사용비가 증가할수록 다중결합 증가와 가교밀도 감소에 따라 가황제가 많이 사용될수록 마모성능은 저하되는 현상을 나타내었다.

Table 4. Wear performance of sulfur/accelerator blends

Loss weight(g)	Sulfur/accelerator				
	0.3	0.64	0.95	1.71	3.2
DIN Abrasion	0.105	0.118	0.127	0.134	0.142
PICO	0.051	0.054	0.058	0.061	0.064
CUT/CHIP	2.248	2.358	2.464	2.727	4.184

3.4 마모입자 생성량 및 포집량 측정 결과

본 시험에서 자동차 운전자의 습관, 날씨, 도로 형상, 도로에 존재하는 환경 물질 및 먼지 등 외적 환경 변수를 배제하고 타이어 성분과 도로 성분으로 발생하는 마모입자 포집에 초점을 맞추었다. 타이어 마모입자 내 타이어 소재와 도로 성분 비율 변화를 확인하기 위하여 RTMs 장비를 사용하였다. 타이어의 마모성능이 다른 각각의 가류시편을 기준 시편으로 제작된 도로 노면에서 평가하였고 그 결과는 Table 5와 같다.

밀폐된 RTMs 시험 장치로부터 타이어 고무와 도로 노면 간 마찰력에 의해 손실된 타이어 고무를 무게 측정 결과, 가황제/가황촉진제의 사용비가 증가할수록 타이어 고무를 손실량은 증가하였다. 또한, 타이어 고무를 손실량 100% 대비 포집된 마모입자의 무게는 84~86%, 그 중 분산되어 도로 또는 도로 주변에 존재하는 마모입자는 96.4~97.7% 및 비산되어 시험 장치의 천장이나 내벽에 존재하는 마모입자는 2.3~3.6%로 측정되었다.

3.5 마모입자 형상 및 성분 분석 결과

포집된 타이어 마모입자는 냉동분쇄기를 이용하여 입경 500µm 이하의 균일한 타이어 마모입자로 제조하였다. 제조된 타이어 마모입자의 형상 분석을 위해 Fig. 5와 같이 주사전자현미경으로 관찰하였다. 타이어 마모입자(TRWP)는 지우개 가루(migwish)처럼 타이어 마모물질(TP: Tire wear Particles)과 도로 마모물질(RP: Road wear Particles)이 혼합되어 말린 형태로 관찰되었다.

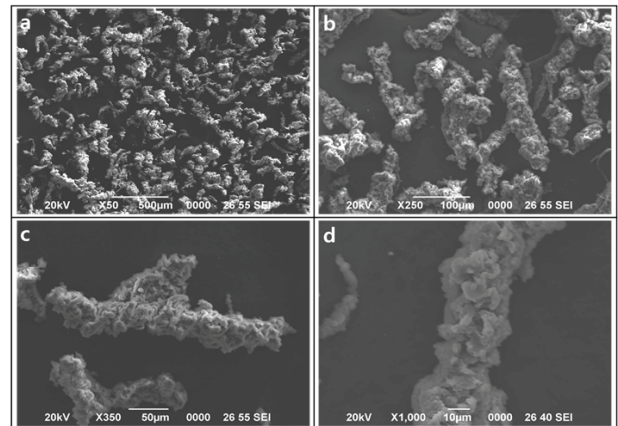


Fig. 5. The pictures of TRWP by the SEM measurement : (a) X50, (b) X250, (c) X350, (d) X1,000

열중량분석장치(TGA)와 에너지 분산 X선 분광장치(EDX)를 이용하여 분석한 결과는 Table 6과 같다. 타이어와 도로 시편의 표준 샘플에 대한 TGA 실험한 결과, 타이어 마모물질은 Polymer, Carbon black 및 도로 마모물질은 실리카, 알루미늄 및 기타 무기물로 구성된 Ash(회분)가 주요 구성 성분으로 분석되었다. EDX 분석으로부터 Zn은 타이어 마모물질이며 Al, Fe은 도로 마모물질에만 존재하는 것으로 분석되었다. 포집된 타이어 마모입자에 대한 EDX 분석 결과로부터 가교밀도가 감소(가황제/가황촉진제 사용비 증가)할수록 타이어 마모입자 내 타이어 마모물질에만 존재하는 Zn의 함량이 증가하고, 도로 마모물질에만 존재하는 Al, Fe

Table 5. Result of the RTMs evaluation

	Speed (km/h)	Slip ratio (%)	Run time (h)	Sulfur/accelerator																			
				0.3			0.64			0.95			1.71			3.20							
				Weight loss(g)	Collected weight(g)		Weight loss(g)	Collected weight(g)		Weight loss(g)	Collected weight(g)		Weight loss(g)	Collected weight(g)		Weight loss(g)	Collected weight(g)						
	Ground	Ceiling	Total		Ground	Ceiling	Total		Ground	Ceiling	Total		Ground	Ceiling	Total		Ground	Ceiling	Total				
Day 1	60	10	1	0.572	0.463	0.018	0.481	0.617	0.506	0.014	0.52	0.703	0.578	0.016	0.594	0.753	0.632	0.014	0.646	0.897	0.75	0.022	0.772
Day 2	60	10	1	0.561	0.453	0.018	0.471	0.603	0.495	0.013	0.508	0.693	0.571	0.017	0.588	0.745	0.624	0.014	0.638	0.896	0.749	0.023	0.772
Day 3	60	10	1	0.559	0.453	0.017	0.47	0.596	0.489	0.014	0.503	0.684	0.575	0.017	0.592	0.741	0.621	0.015	0.636	0.887	0.738	0.026	0.764
Day 4	60	10	1	0.552	0.446	0.017	0.463	0.595	0.488	0.013	0.501	0.68	0.564	0.014	0.578	0.735	0.616	0.016	0.632	0.875	0.724	0.027	0.751
Day 5	60	10	1	0.55	0.447	0.015	0.462	0.594	0.485	0.016	0.501	0.68	0.569	0.013	0.582	0.733	0.615	0.014	0.629	0.873	0.725	0.024	0.749
Total				2.794	2.262	0.085	2.347	3.005	2.463	0.07	2.533	3.44	2.857	0.077	2.934	3.707	3.108	0.073	3.181	4.428	3.686	0.122	3.808

Table 6. Result of component of the collected TRWP, TP, RP by using the TGA and EDX analysis equipments

Sulfur/accelerator		Standard samples		Collected TRWP samples				
		TP	RP	0.3	0.64	0.95	1.71	3.2
TGA	Organic(%)	4.3	1.6	4.1	4.6	4.8	4.9	5.1
	Polymer(%)	61.8	4.1	42.8	46.4	47.1	50.4	51.1
	Carbon black(%)	30.4	3.6	20.9	22.9	23.3	24.9	25.4
	Ash(%)	3.5	90.7	32.2	26.1	24.8	19.8	18.4
EDX	O(%)	22.3	49.3	42.6	40.6	40.8	39	28.8
	Si(%)	0.6	24.2	20.9	20.3	19.9	18.9	11.9
	Al(%)		6.3	5.4	5.4	5.3	5	3.3
	Fe(%)		4.5	3.5	3.6	3.3	3.1	2
	Zn(%)	72		11.4	14.8	14.6	18.6	39.2
	Ca(%)	1.3	9.8	8.2	7.8	7.8	7	4.7
	S(%)	1.4	0.5	2.1	1.6	2	2	1.5
	K(%)	1.5	2.3	2	2	2.1	2.1	1.6
	Na(%)		1.3	2	1.8	2.4	2.6	5.3
	Mg(%)		1.5	1.4	1.5	1.4	1.4	1.2
	Ti(%)		0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.5
	P(%)	0.9		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Table 7. Calculation result of component of the collected TRWP, TP, RP by using the Equation (3), (4)

Type	Standard		Sulfur/accelerator									
			0.3		0.64		0.95		1.71		3.2	
	TP	RP	Tire	Road	Tire	Road	Tire	Road	Tire	Road	Tire	Road
Organic(%)	0.73	0.27	2.99	1.11	3.35	1.25	3.50	1.30	3.57	1.33	3.72	1.38
Polymer(%)	0.94	0.06	40.14	2.66	43.51	2.89	44.17	2.93	47.26	3.14	47.92	3.18
Carbon black(%)	0.89	0.11	18.69	2.21	20.48	2.42	20.83	2.47	22.26	2.64	22.71	2.69
Ash(%)	0.04	0.96	1.20	31.00	0.97	25.13	0.92	23.88	0.74	19.06	0.68	17.72
Total(%)			63.01	36.99	68.31	31.69	69.42	30.58	73.83	26.17	75.03	24.97

의 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 또한 TGA 분석 시 표준 샘플 분석 결과를 근거로 하여 식 (3), (4)에 따라 타이어 마모입자의 성분 정량화 계산을 수행하여 분석 결과를 Table 7에 나타내었다.

T_i는 타이어 마모입자 내 타이어 성분의 추정 비율, R_i는 도로 성분의 추정 비율, CR_i는 타이어 표준 샘플의 해당 구성 성분의 값, CR_r는 도로 표준 샘플의 해당 구성분의 값, TRWP_i는 타이어 마모

입자 내 구성분에 대한 타이어 성분 비율 값, $TRWP_r$ 은 도로 성분 비율 값, CR_{TRWP} 는 포집된 타이어 마모입자 샘플에 대한 해당 구성분의 값을 의미한다.

$$T_r = \frac{CR_t}{CR_t + CR_r} (R_r = 1 - T_r) \quad (3)$$

$$TRWP_t = T_r \times CR_{TRWP} \quad (TRWP_r = R_r \times CR_{TRWP}) \quad (4)$$

TGA 분석 및 정량화 계산으로부터 가교밀도가 감소(가황제/가황촉진제 사용비 증가)할수록 타이어 마모입자 내 타이어 마모물질은 증가(63 → 75%)하고, 도로 마모물질은 감소(37 → 25%)하였다. 즉, 타이어 고무의 가교밀도가 증가할수록 타이어 마모성능은 향상되고, 타이어 마모입자 생성량도 감소함에 따라 미세먼지 저감에 효과적일 것으로 예측된다.

4. 결론

본 연구에서는 타이어 마모성능에 따른 타이어 마모입자 생성량 및 도로변 미세먼지 물질로써 타이어 소재와 도로 포장체 구성성분의 정량화 분석을 위한 기초적 연구로부터 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 가교밀도 분석을 통해 타이어 고무배합물에 가황제/가황촉진제 사용비가 증가할수록 가황반응 동안 단결합(mono-)과 이중결합(di-) 보다 다중결합(polysulfide) 생성량이 증가하여 가교밀도는 감소하였다.
2. 타이어 고무배합물의 가교밀도가 감소할수록 실내 마모시험기 평가 결과 타이어 마모입자 생성량은 증가하였다.
3. 생성된 타이어 마모입자로부터 84~86%의 타이어 마모입자를 포집할 수 있었고, 포집된 타이어 마모입자에서는 96.4~97.7% 분산 및 2.3~3.6% 비산되는 것으로 관찰되었다.
4. 타이어 마모입자의 형상은 타이어 마모물질(TP)과 도로 마모물질(RP)이 혼합되어 지우개 가루(migwish)처럼 말린 형태로 관찰되었다.
5. 타이어 마모입자와 타이어 마모물질, 도로 마모물질에 대한 EDX 분석 결과 Zn은 타이어 소재이고 Al, Fe는 도로 포장체에 서만 분석됨을 확인하였다. 즉, 타이어 마모성능이 불리할수록 생성된 타이어 마모입자 내 Zn의 함량이 증가하고, Al, Fe의 함량은 감소되는 특성을 나타내었다.

6. TGA 성분 분석 결과를 이용한 정량화 계산을 통해 타이어 마모성능이 불리할수록 타이어 마모입자 내 타이어 마모물질과 도로 마모물질의 구성 성분 비율(63 : 37 → 75 : 25)의 변화 양상을 확인할 수 있었다.

추후 실제 도로 환경에서 완제품 타이어와 실제 차량을 이용하여 자동차 도로변 미세먼지 저감을 위한 실증화 연구 방법을 도출할 계획이다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 2021년도 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 연구비 지원으로 수행되었습니다. (과제번호 : 21POQW-B152342-03)

References

Boonkerd, K., Deeprasertkul, C., Boonsomwong, K. (2016). Effect of sulfur to accelerator ratio on crosslink structure, reversion, and strength in natural rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, **89(3)**, 450-464.

Gow, J.Y.E., Ku, P.X. (2021). The analysis of stone trapping in tire tread for various road conditions, *MATEC Web of Conferences*, **335**, 03003.

Hergenrother, W.L., Hilton, A.S. (2003). Use of x as a function of volume fraction of rubber to determine crosslink density by swelling, *Rubber Chemistry and Technology*, **76(4)**, 832-845.

Jang, A.S. (2014). Impact of particulate matter on health, *Journal of the Korean Medical Association*, **57(9)**, 763-768.

Joseph, A.M., George, B., KN,M., Alex, R. (2016). Effect of devulcanization on crosslink density and crosslink distribution of carbon black filled natural rubber vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, **89(4)**, 653-670.

Jung, U.Y., Choi, S.S. (2021). A variety of particles including tire wear particles produced on the road, *Elastomers and Composites*, **56(2)**, 85-91.

Kim, H.J., Jeon, I.H. (2000). Wear and frictional behavior of tire

- rubber, *Polymer Science and Technology*, **11(5)**, 592–602.
- Kreider, M.L., Panko, J.M., McAtee, B.L., Sweet, L. I., & Finley, B. L. (2010). Physical and chemical characterization of tire related particles: comparison of particles generated using different methodologies, *Science of The Total Environment*, **408(3)**, 652–659.
- McKenna, G.B., Flynn, K.M., Chen, Y. (1990). Swelling in crosslinked natural rubber: experimental evidence of the crosslink density dependence of χ , *Polymer*, **31(10)**, 1937–1945.
- NIES. (2019). Air Environment Annual Report [in Korean].
- Oroumihyeh, F., Zhu, Y. (2021). Brake and tire particles measured from on-road vehicles: effects of vehicle mass and braking intensity, *Atmospheric Environment: X*, **12**, 100121.
- Panko, J.M., Chu, J., Kreider, M.L., Unice, K.M. (2013). Measurement of airborne concentrations of tire and road wear particles in urban and rural areas of France, Japan, and the United States, *Atmospheric Environment*, **72**, 192–199.
- Panko, J.M., Hitchcock, K.M., Fuller, G.W., Green, D. (2019). Evaluation of tire wear contribution to PM_{2.5} in urban environments, *Atmosphere*, **10(2)**, 99.
- Panko, J.M., Kreider, M.L., McAtee, B.L., Marwood, C. (2013). Chronic toxicity of tire and road wear particles to water- and sediment- dwelling organisms, *Ecotoxicology*, **22(1)**, 13–21.
- Shin, D.C. (2007). Health effects of ambient particulate matter, *Journal of the Korean Medical Association*, **50(2)**, 175–182.
- Stalnaker, D.O., Turner, J.L. (2002). Vehicle and course characterization process for indoor tire wear simulation, *Tire Science and Technology*, **30(2)**, 100–121.
- Tian, S., Liang, T., Li, K. (2019). Fine road dust contamination in a mining area presents a likely air pollution hotspot and threat to human health, *Environment International*, **128**, 201–209.
- Tonegawa, Y., Sasaki, S. (2021). Development of tire wear particle emission measurements for passenger vehicles, *Emission Control Science and Technology*, **7(1)**, 56–62.
- Ulfah, I.M., Fidyarningsih, R., Rahayu, S., Fitriani, D.A., Saputra, D.A., Winarto, D.A., Wisojodharmo, L.A. (2015). Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound, *Procedia Chemistry*, **16**, 258–264.
- Yeo, M.J., Kim, Y.P. (2019). Trends of the PM₁₀ concentrations and high PM₁₀ concentration cases in Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **35(2)**, 249–264.

타이어 마모성능 차이에 의한 타이어 마모입자 생성에 관한 기초 연구

본 연구에서는 타이어 마모성능에 따른 타이어 마모입자 생성량 및 도로변 미세먼지 물질로써 타이어 소재와 도로 포장체 구성 성분의 정량화 분석을 위한 기초적 연구를 수행하였다. 이에, 타이어 트레드 부위 고무의 가황제/가황촉진제의 사용비를 달리하여 고무배합물을 제조하였다. 제조된 고무배합물의 물성 평가 결과 가황제/가황촉진제의 사용비가 증가할수록 가교밀도는 감소하여 마모성능이 불리한 조건임을 확인하였다. 밀폐된 실내 마모시험기에서도 가교밀도가 감소할수록 타이어 마모입자 생성량은 증가하였고, 손실량 100% 대비 84~86%의 타이어 마모입자를 포집할 수 있었다. 타이어 마모입자 중, 96.4~97.7% 분산, 2.3~3.6% 비산되는 것으로 평가되었다. 포집된 타이어 마모입자의 화학분석 결과, 타이어의 마모성능에 따라 타이어 마모입자 내 타이어와 도로 구성 성분 비율(63 : 37 → 75 : 25)이 변화됨을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서는 타이어 마모성능에 따라 타이어 마모입자 발생에 대한 영향성을 관찰하기 위하여 실제 도로 현장의 조건 대비 가혹한 실내 마모 환경으로부터 실험을 수행하였다. 이에 타이어 마모입자 발생이 도로 포장체 성분보다 더 높은 함량으로 분석되었다. 추후 실제 도로 환경에서 완제품 타이어와 실제 차량을 이용하여 자동차 도로변 미세먼지 저감을 위한 실증화 연구 방법을 도출할 계획이다.