



Analytical Method for Determination of the Content of Tire Wear Particle in Tire and Road Wear Particles

Chae Eun Son and Sung-Seen Choi[†]

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

(Received November 2, 2020, Revised November 5, 2020, Accepted November 13, 2020)

Abstract: Tire and road wear particles (TRWPs) were collected from road dust and thermogravimetric analysis (TGA) was performed to measure the content of tire wear particles (TWPs) in the TRWPs. The TGA thermograms of TRWPs showed two weight loss steps associated with polymer decomposition including weight loss after 480°C which may be due to road wear particles. Different samples gave different TGA thermograms because the types and contents of the road wear particles attached to the TWPs should be different from each other, and each TWP might have different composition. The TGA results of the model asphalt pavement wear particles, with (volatile organics + polymers + carbon black) : ash = 33.5 : 66.5, was applied to the TRWP results, and the TWP contents of TRWPs were found to be 50-65%. The zinc oxide content in the rubber compound was negligible.

Keywords: tire wear particle, tire-road wear particle, TGA, analytical method

Introduction

타이어의 마모특성은 타이어 성능에서 큰 영향을 미치는 요소 중 하나이다. 마모된 타이어는 새 타이어보다 트레드 두께가 얇아지면서 초기보다 제동성능을 충분히 발휘하기 어렵기 때문에 충돌 사고로 이어질 수 있다. 타이어 마모성능을 개선하기 위해 고무 조성, 실란커플링제, 충전제의 비율을 변화시키는 등 다양한 연구가 진행되고 있다.¹ 타이어 마모입자는 타이어의 마모 특성을 판단할 수 있는 지표 중 하나이다. 실제 도로를 주행하는 자동차에서 발생하는 타이어 마모입자는 도로먼지에 포함되어 있다.

도로에서 발생하는 타이어 마모입자는 도로 마모입자를 비롯한 다른 미세 마모입자가 포함되어 타이어-도로 마모입자 (tire and road wear particle, TRWP)라고 하며, TRWP는 미세 플라스틱의 주범 중 하나로 여겨지고 있다.^{2,3} TRWP는 타이어 트레드 표면과 도로 표면과의 마찰에 의해 떨어져나간 타이어 마모입자가 도로 마모입자와 뭉쳐져서 생긴 것으로 대부분 원통의 형상을 가진다. Siegfried가 예측한 미래의 미세 플라스틱 흐름의 주요 성분으로 TRWP를 지목하였으며, 그 양은 전체 미세플라스틱 중 40% 정도일 것으로 보고하였다.⁴

도로먼지에 있는 타이어 마모입자가 더 작은 조각으로 부서져 공기 중으로 부유할 때에는 PM_{2.5}에서 0.8-8.5%, PM₁₀에서는 1-10% 정도 기여한다는 보고도 있다.⁵ 실제 TRWP중 무

기입자의 비율은 대략 50% 정도인 것으로 보고되어 있으나,⁶ 이는 교통량과 기후 등의 영향을 많이 받기 때문에 채취시기와 장소에 따라 크게 달라질 수 있다. 실제 주행에 의해 발생되는 타이어 마모입자(tire wear particle, TWP)의 양을 정확히 측정하기 위해서는 TRWP 중 TWP 함량의 분석이 먼저 이루어져야 한다. 본 연구에서는 도로에서 채취한 TRWP 중 TWP 함량 분석 방법을 열중량분석법(TGA)를 이용하여 개발하였다. TGA를 이용하여 TRWP 중 무기입자와 카본블랙의 비율을 분석하였으며, 모델 아스팔트 마모입자를 제조하여 TGA 분석을 실시하여 보정하였다. 아스팔트 마모입자의 영향과 타이어 트레드 배합물의 구성을 고려하여 TRWP 중 TWP 함량을 결정하는 방법을 제시하였다.

Experimental

도로먼지에 있는 TRWP를 채취하기 위해 먼저 세종대학교 후문의 버스정류장(위도 37.553371, 경도 127.073137)에서 도로먼지를 채취하였다. 도로먼지는 도로 경계선에 많이 모여 있어서, 도로 경계선에 모여있는 도로먼지를 솔로 쓸어 담아 채취하였다. 채취한 도로먼지는 체진동기(sieve shaker, Octagon 200, Endecotts Co., UK)를 이용하여 크기 별로 분리하여 212-500 μm의 크기를 갖는 먼지입자를 분석에 사용하였다. 도로먼지 중 TRWP는 영상분석기(EGVM 35B, EG Tech, Korea)로 관찰하여 TRWP만 직접 골라 핀셋으로 채취하였다. TRWP 크기가 212 μm보다 작은 경우에는 TGA를 분석

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

하기 위해서는 50개 이상의 입자가 필요하고, 직접 채취하기에는 너무 작아 채취가 곤란하였다. 도로면지 중에는 아스팔트 마모입자 등이 존재하므로 이들과 TRWP의 구별은 검은색과 탄성 여부로 판단하였다. 아스팔트 도로 마모입자에는 역청(bitmen)이 있어서 검정색이므로 TRWP와 색이 유사하여 색깔만으로는 구별하기 곤란하나, 탄성이 없어서 핀셋으로 누르면 다시 회복되지 않기 때문에 TRWP와 구별되었다.

채취한 TRWP는 약 20개씩 한 세트(Sample 1, Sample 2, Sample 3)로 하여, 세 세트에 대해 TGA 분석을 진행하였다. 세 세트의 TRWP의 질량은 각각 0.7080, 0.5769, 0.7879 mg이었다. TGA 분석은 Mettler Toledo사의 TGA/DSC를 사용하여 실시하였다. 분석 온도 범위는 50-900°C이며 승온 속도는 20°C/min이다. 50-700°C 구간은 비활성 조건(고순도 질소)으로 진행하였으며, 700-900°C 구간은 산소 조건(공기)으로 진행하였다. 분위기 기체의 유량은 50 mL/min이었다.

Results and Discussion

Figure 1은 Sample 1의 21개의 TRWP 중 6개의 입자를 100배 확대한 사진이다. TRWP의 크기와 형상이 저마다 각각인 것을 볼 수 있다. 길이가 500 μm 이상인 것은 폭이 500 μm보다 크게 작아 체를 빠져 나온 것이다. Figure 2는 Sample 1의 TGA 분석 결과이다. 저온 영역에서 휘발되는 저분자량 유기물 성분(휘발성유기물), 고무를 포함한 고분자 성분(고분자), 고무 배합물에 함유된 카본블랙을 포함한 비휘발 탄소 성분(카본블랙), 그리고 회분에 대한 성분비는 휘발성유기물 : 고분자 : 카본블랙 : 회분 = 15.3 : 42.7 : 11.1 : 30.9 이다. Figure 3은 Sample 2의 19개의 TRWP 중 6개 입자의 100배 확대 사진이다. Sample 1과는 다른 크기와 형상의 TRWP를 볼 수 있

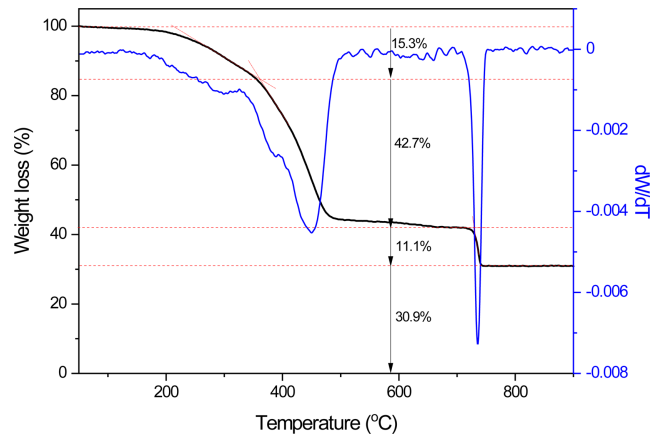


Figure 2. TGA thermogram of Sample 1.

으며, 크기가 10배 이상 차이가 나는 것도 볼 수 있다. Figure 4는 Sample 2의 TGA 분석 결과로, 성분비는 휘발성유기물 : 고분자 : 카본블랙 : 회분 = 18.2 : 41.4 : 18.3 : 23.1 이다. Figure 5는 Sample 3의 22개의 TRWP 중 6개 입자의 100배 확대 사진으로, Sample 1과 Sample 2와는 다른 크기와 형상의 TRWP를 볼 수 있다. Figure 6은 Sample 3의 TGA 분석 결과로, 성분비는 휘발성유기물 : 고분자 : 카본블랙 : 회분 = 11.7 : 40.0 : 14.8 : 33.5 이다. 3 세트의 TRWP의 TGA 열분석도를 보면 공통적으로 특이한 현상이 나타난 것을 볼 수 있다. 첫 고분자 분해에 의한 무게 감소 이후 480°C 이상에서 다시 무게 감소가 나타난다는 것이다. 이러한 현상은 Sample 3에서 더 두드러지게 나타났다. 이러한 현상의 원인은 TRWP에 붙어있는 도로 마모입자에 의한 것으로 여겨진다.

3가지 시료들의 TGA 분석 결과를 Table 1에 정리하였다. 시료마다 성분비가 모두 다르게 나타났다. 이는 당연한 결과로

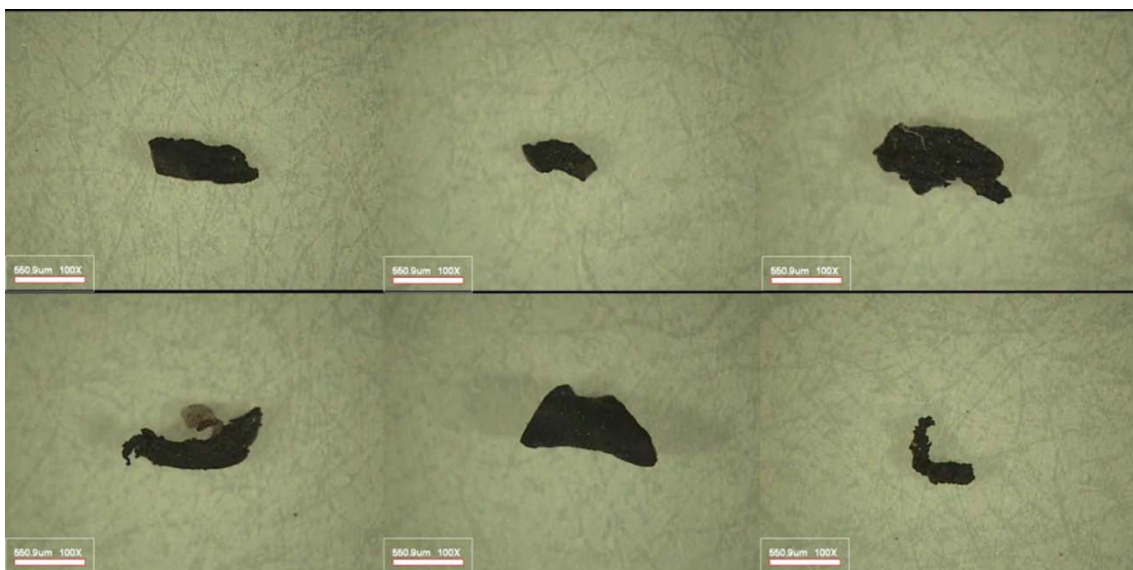


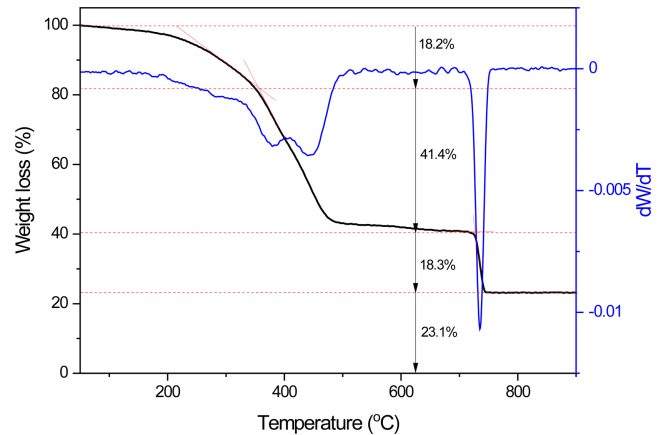
Figure 1. Magnified images (× 100) of TRWPs of Sample 1.

Table 1. TGA Analysis Results of the TRWPs

Sample No.	Component ratio (%)			
	Volatile component	Polymer	Carbon black	Ash
1	15.3	42.7	11.1	30.9
2	18.2	41.4	18.3	23.1
3	11.7	40.0	14.8	33.5

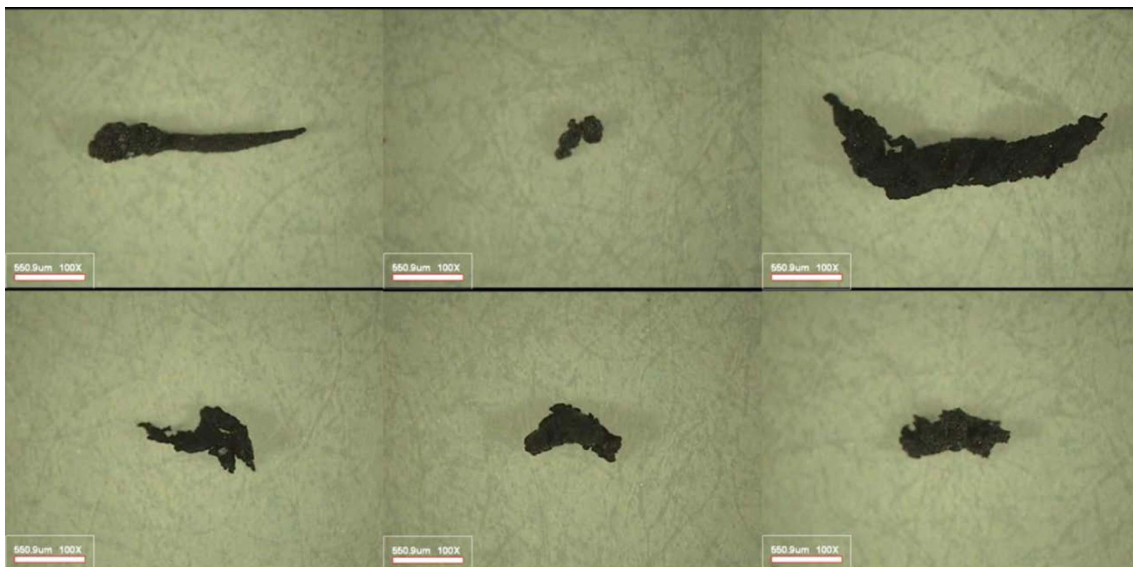
타이어 트레드 마모입자마다 조성비가 다를 것이고 타이어 마모입자에 묻은 도로 마모입자의 종류와 함량도 다르기 때문에 나타난 결과이다. 개개의 TRWP의 질량이 너무 작아 개별 TGA 분석이 곤란하지만, 개개의 TRWP를 TGA 분석하면 그 결과는 서로 다르게 나타날 것이다. TRWP에는 타이어 마모입자(TWP) 이외에 도로 마모입자가 묻어 있을 것이다. 아스팔트 포장도로의 주성분은 골재이지만 바인더로 역청(bitumen)이 사용되고 있다. 따라서 TRWP의 TGA 분석 결과에는 모든 구성 성분 함량에 도로 마모입자가 영향을 줄 것으로 예상할 수 있다.

Figure 7은 아스팔트 포장도로 마모입자의 TGA 분석 결과로, 성분비는 휘발성유기물 : 고분자 : 카본블랙 : 회분 = 4.7 : 11.5 : 17.3 : 66.5로 나타났다. 하지만 고분자 분해가 400-500°C 구간과 600-730°C 구간에서 각각 3.9%와 7.6% 무게 감소가 나타났다. 600-730°C 구간의 무게 감소는 고분자의 분해와 카본블랙과 유사한 화학종 혹은 다른 화학종의 분해에 의한 것일 수도 있다. 모델 아스팔트 포장도로 제조에는 유기물(역청과 개질제) 6%, 굵은 골재 66%, 부순 모래 20%, 그리고 채움재(탄산칼슘, CaCO₃) 8%를 사용하였다. 모델 아스팔트 포장도로의 배합사양과 TGA 결과가 매우 다르게 나타났다. 특히, 단순 계산으로 모델 아스팔트 포장도로에는 회분에

**Figure 4.** TGA thermogram of Sample 2.

해당하는 굵은 골재, 부순 모래, 그리고 탄산칼슘이 총 94% 이나, TGA 분석 결과에서 회분은 66.5%로 매우 낮게 나타났다. TGA 분석 결과는 고무 배합물의 열분해 거동을 기준하여 보았을 때, 고분자와 카본블랙 구간의 무게 감소분이 높게 나타났다. 고분자와 카본블랙 구간의 무게 감소분의 합은 28.8%이다.

탄산칼슘은 700°C 이후에서 분해하여 무게 감소가 나타나므로 TGA 분석에서는 카본블랙 함량에 포함되어 나타날 것이다. 골재에는 산화금속 이외에 다양한 금속-유기물 복합체로 존재하는 성분들이 존재할 수 있다. 예를 들면, 금속 옥살산(CaC₂O₄·H₂O, SrC₂O₄·H₂O, BaC₂O₄·H₂O 등)은 200°C 이전에는 탈수에 의해 무게 감소가 나타나고, 350°C 이후에는 식(1)과 같은 분해 반응에 의해 일산화탄소가 방출되고 탄산염(MCO₃)이 되면서 무게 감소가 나타나는데, 이는 고분자의 분해에 의한 무게 감소와 겹쳐 나타나게 된다. 700°C 이후에는

**Figure 3.** Magnified images (× 100) of TRWPs of Sample 2.

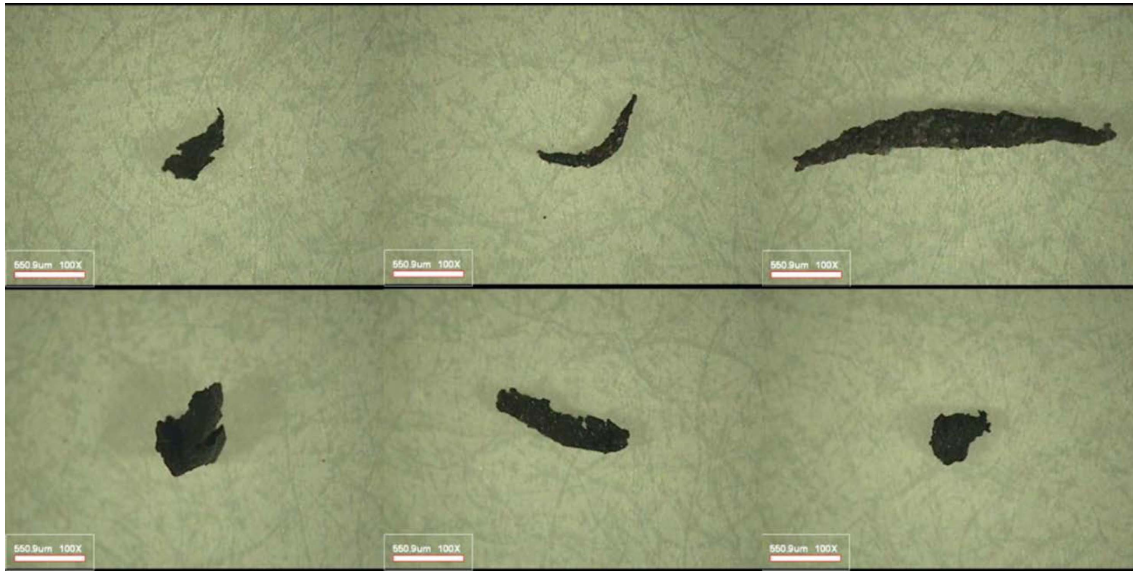


Figure 5. Magnified images (× 100) of TRWPs of Sample 3.

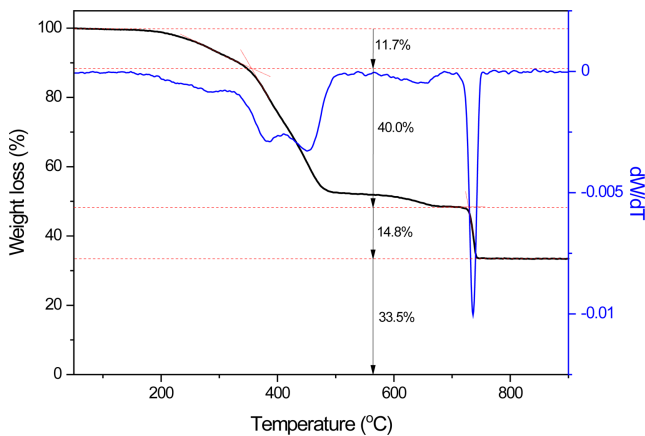


Figure 6. TGA thermogram of Sample 3.

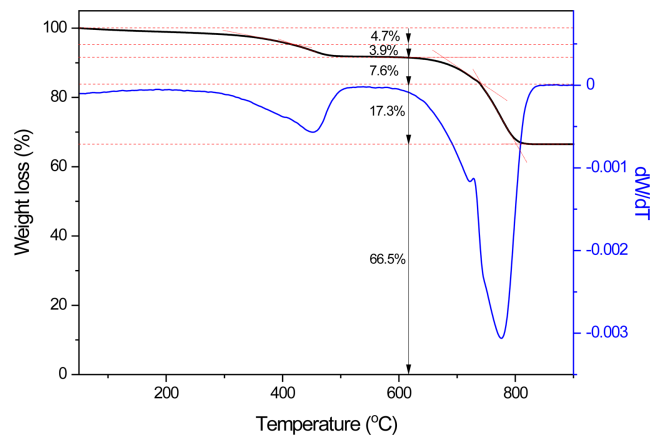


Figure 7. TGA thermogram of the asphalt pavement wear particles.

식 (2)와 같은 분해 반응에 의해 이산화탄소가 방출되고 산화 금속(MO)이 되면서 무게 감소가 나타나는데, 이는 고분자의 분해나 카본블랙의 연소에 의한 무게 감소와 일부 겹쳐 나타나게 된다.⁷



따라서 골재와 탄산칼슘의 분해에 의해 TRWP의 TGA의 열분석도에서 고분자와 카본블랙 성분의 분해 온도 영역에서 무게 감소를 발생시키므로 이를 보정해야 한다.

모델 아스팔트 포장재 마모입자의 TGA 열분석도에서 (유기물 + 고분자 + 카본블랙) : 회분 = 33.5 : 66.5로, TRWP의 TGA 열분석도에서 ‘유기물 + 고분자 + 카본블랙’ 무게 감소 구간에서의 기여도는 회분 함량의 50% 정도라 할 수 있다. 타

이어 트레드의 고무배합물의 총 중량을 180-200 phr 정도라 하고 고무배합물 중 산화아연의 함량은 2-5 phr 정도이므로 산화아연의 기여도는 2% 정도이다. TRWP의 TGA 열분석도에서 고무배합물 중 산화아연이 회분 함량에 미치는 영향을 무시하면, TGA 열분석도에 나타난 ‘유기물 + 고분자 + 카본블랙’ 함량 중 타이어 트레드 마모입자의 기여에 의한 무게 감소분(W_{tire})은 식 (3)에 의해 구할 수 있다.

Table 2. Estimated TWP Contents of the TRWPs

Sample No.	TWP content of TRWP (%)
1	53.7
2	65.4
3	49.8

$$W_{\text{tire}} = W_{\text{TGA_TO}} - 0.5 \times W_{\text{TGA_ash}} \quad (3)$$

여기서 $W_{\text{TGA_TO}}$ 는 TRWP의 TGA 열분석도에서 유기물과 고분자와 카본블랙 성분을 모두 더한 총유기물성분(total organic components) 함량이며 $W_{\text{TGA_ash}}$ 는 회분 함량이다.

식 (3)에 의해 구한 TRWP 중 TWP 함량을 Table 2에 정리하였다. TRWP 중 TWP 함량이 50-65%이므로, TRWP 중 아스팔트 도로 마모입자 함량은 35-50%이며 타이어 트레드 마모입자에 아스팔트 도로 마모입자는 타이어 마모입자 무게 대비 50-100% 정도 묻어 있다고 할 수 있다. 이는 212-500 μm 크기의 TRWP에 해당하는 것으로, TRWP 크기가 달라지면 TRWP 중 TWP 함량이 달라질 수 있을 것이다. 또한, TRWP의 TGA 분석은 TRWP 19-22개를 모아 분석한 평균 값으로 개개의 TRWP에 대해서는 각기 다른 TWP 함량을 보일 것이다. TRWP 입자 별 TWP 함량의 폭은 더 넓을 것이며 분석 결과인 TRWP 중 TWP 함량 50-65%의 분포 차이인 15%를 단순 적용하면 TRWP 개별 입자에 대한 TWP 함량은 35-80%라 예상할 수 있다. 달리 얘기하면 타이어 트레드 마모입자에 붙은 아스팔트 도로 마모입자는 타이어 트레드 마모입자 무게 대비 최소 25%, 최대 185%일 것으로 예상할 수 있다.

Conclusions

채취한 TRWP의 형상은 매우 다양하였다. 20개 정도의 TRWP를 한 세트르 하여 TGA 분석한 결과, 열분석도에는 첫 고분자 분해에 의한 무게 감소 이후 480°C 이상에서 다시 무게 감소가 나타났으며, 이는 TRWP에 있는 도로 마모입자에 의한 것으로 해석하였다. 시료마다 성분비가 모두 다르게 나타났다. 이는 타이어 트레드 마모입자마다 조성비가 다르고 타이어 마모입자에 묻은 도로 마모입자의 종류와 함량도 다르기 때문에 나타난 결과이다. 모델 아스팔트 포장도로 마모입자의 TGA 분석 결과는 (휘발성유기물 + 고분자 + 카본블랙) : 회분 = 33.5 : 66.5로 나타났으며, 이를 TRWP의 TGA 열분석도에 적용하여 휘발성유기물과 고분자 성분 그리고 카본블랙 영역에 더해진 도로 마모입자 기여도를 보정하여 TRWP 중 TWP의 함량을 구하였다. TRWP에는 회분 함량이 높고 도로 마모입자 유래 성분도 비교적 높아 타이어 트레드 고무배합물 중 산화아연이 회분 함량에 미치는 영향을 무시하여 TRWP 중 TWP의 함량을 구하였다. TRWP 중 TWP 함

량은 50-65%이었다. TRWP 입자 한 개를 분석하면, 개별 TRWP 중 TWP 함량은 이 범위보다 더 넓을 것이므로 개별 TRWP 중 TWP 함량이 50% 미만인 것도 있을 것으로 예상된다.

Acknowledgements

이 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구(과제번호 20010851)이며, 모델 아스팔트 도로는 (주)한수도로산업에서 제공받았으며 이에 대해 감사드린다.

References

1. I. M. Awang, A. R. AbuBaker, B. A. Ghani, R. A. Rhaman, and M. Z. M. Zain, "Complex eigenvalue analysis of windscreen wiper chatter noise and its suppression by structural modifications", *Int. J. Vehicle Struct. Sys.*, **1**, 24 (2009).
2. Z. Akdogan and B. Guven, "Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs", *Env. Pollut.*, **254**, 113011 (2019).
3. F. Sommer, V. Dietze, A. Baum, J. Sauer, S. Gilge, C. Maschowski, and R. Giere, "Tire abrasion as a major source of microplastics in the environment", *Aerosol Air Qual. Res.*, **18**, 2014 (2018).
4. M. Siegfried, A. A. Koelmans, E. Besseling, and C. Kroeze, "Export of microplastics from land to sea. A modelling approach", *Water Res.*, **127**, 249 (2017).
5. 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).
6. B. Baensch-Baltruschat, B. Kocher, F. Stock, and G. Reifferscheid, "Tyre and road wear particles (TRWP) - A review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment", *Sci. Total Environ.*, **733**, 137823 (2020).
7. D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis", 7th Ed. p. 823, Cengage Learning, Boston, 2017.