



## Preparation of Rubber Particulates for Micro Dust Study using Cryogenic Crushing

Eunji Chae, Chae Eun Son, and Sung-Seen Choi<sup>†</sup>

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

(Received October 31, 2019, Revised November 20, 2019, Accepted November 21, 2019)

**Abstract:** Cryogenic crushing techniques have been employed for recycling waste rubber articles and for extracting residual organic additives present in rubber samples. Rubber particulate derived from tire tread abrasion is one of the key components of road dust. Therefore, in this work, we prepared rubber particulates using a cryogenic crusher and characterized their shapes as well as size distributions according to the type of rubber. The rubber particulates exhibited uneven surfaces with the presence of some small pieces. The order of the particle size distribution was observed to be: NR > BR > SBR. Subsequently, carbon black was added; this led to a decrease in the particle size and the shape becoming rougher. The crushed particulates of the carbon black-filled samples comprised agglomerated shapes of small pieces, which were similar in shape to that of wear debris in tire tread. It was discovered that crosslink density was one of the principal factors that led to the formation of small crushed particulates. The small particulates obtained by cryogenic crushing can be utilized as model rubber particulates for researching micro dust.

**Keywords:** Rubber particulate, Cryogenic crush, Crosslink density, Size distribution, Model dust

### Introduction

자동차는 미세먼지의 주요 배출원 중의 하나이며, 전체 PM(particulate matter)에 50% 이상 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>1</sup> 자동차는 배기기관과 비배기관에서 미세먼지를 배출할 수 있다. 도로 교통과 관련된 배출은 대부분 비배기관에서 발생한다.<sup>2</sup> 비배기관에서 발생하는 먼지는 브레이크 마모, 타이어 마모, 포장 도로의 마모, 그리고 자동차 운행으로 형성되는 난기류에 의해 퇴적된 입자들이 재부유 되는 것을 포함한다. 그 중 미세입자를 직접 방출하는 주요 요인으로 타이어, 브레이크, 도로의 마모를 들고 있다.<sup>3</sup>

타이어의 마모는 도로 표면과 타이어의 접촉으로 인해 발생된다.<sup>3</sup> 방출되는 입자의 양과 크기는 기후, 온도, 타이어의 구성 및 구조, 도로표면, 주행속도 등에 따라 달라진다. 타이어와 노면이 접촉하면 타이어에 열이 발생하고 전단력이 형성되는데, 전단력에 의해 비교적 큰 입자가 만들어진다. 반면 열이 축적되어 휘발성 물질이 증발하는 온도에 도달하면 상대적으로 작은 마이크로미터 이하의 입자가 방출된다. 타이어 마모와 더불어 고무의 전단력과 열로 인해 도로 마모입자가 고무 마모 입자에 달라붙는다.

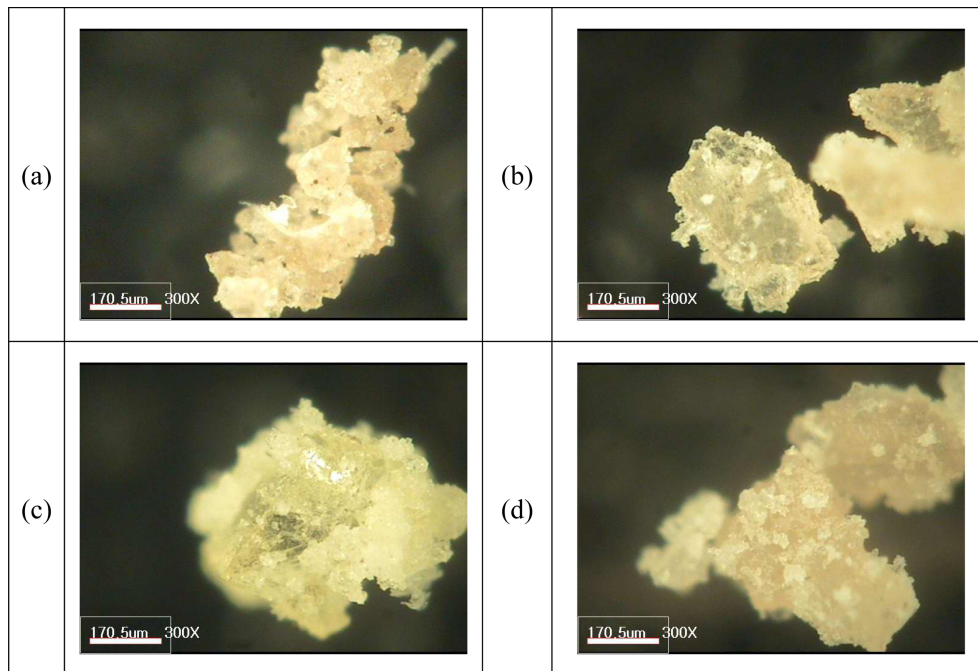
모델 고무입자를 제조하는 방법으로는 마모시험 시뮬레이션을 통한 제조와 극저온 분쇄 방법 등을 들 수 있다. 먼저,

시뮬레이션을 통한 고무입자의 제조는 아스팔트 등의 실제 도로와 같이 포장하여 주행 조건(속도, 온도, 가속, 제동 등)을 변경하여 다양한 고무입자를 얻을 수 있다.<sup>4</sup> 하지만 실험실 내에서 진행하기 때문에 실제 자연환경에 노출되지 않아 입자 표면을 더 매끄럽게 하는 연마효과가 발생할 수 있다. 극저온 분쇄는 액체질소를 사용하여 고무 시험편을 딱딱하게 만들어 진행하며 액체질소 공급 이외에는 추가 장비가 거의 필요하지 않다.<sup>5</sup> 실온에서 분쇄기를 통해 0.3~1.5 mm의 고무입자를 얻을 수 있지만,<sup>6</sup> 액체 질소 등을 이용하여 낮은 온도에서 고무 조각을 극저온 분쇄를 하면 75  $\mu$ m의 작은 입자도 얻을 수 있다.<sup>7</sup> 극저온 분쇄를 통해 얻은 입자는 날카롭고 뚜렷한 가장자리를 갖는다.<sup>8</sup> Kreider 등의 연구에 따르면 고무 입자를 얻기 위해 실제 주행하여 얻은 고무입자의 모양은 길어지고 도로의 광물입자가 포함되며, 시뮬레이션을 통해 얻은 고무 입자도 유사한 모양이다.<sup>4</sup>

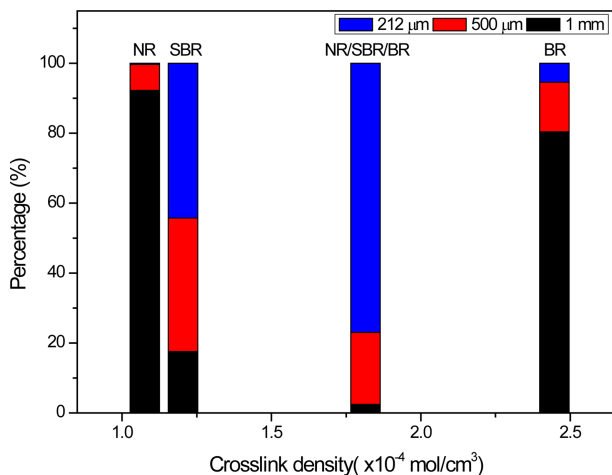
공기, 토양, 퇴적물 등에 존재하는 미세입자들 중 타이어에서 기인하는 고무입자가 차지하는 부분을 알기 위해서는 고무를 특정할 수 있는 화학적 마커가 필요하다. 현재는 열분해-기체크로마토그래피/질량분석법(Py-GC/MS)을 통해 타이어에서 발생하는 고무를 특정한다.<sup>9</sup> 이외에 아연(Zn)과 같은 금속 성분이나 노화방지제 등의 유기화합물을 화학적 마커로 이용하려는 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구를 위해서 다른 미세먼지 입자와 구분 가능한 타이어 고무입자의 특징을 찾

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [sschoi@sejong.ac.kr](mailto:sschoi@sejong.ac.kr)





**Figure 1.** Magnified images ( $\times 300$ ) of particulates ( $\geq 212 \mu\text{m}$ ) of the unfilled rubber vulcanizates obtained by cryogenic crushing. (a) NR sample, (b) SBR sample, (c) BR sample, and (d) NR/SBR/BR sample.



**Figure 2.** Variations of the particle sizes of the unfilled rubber vulcanizates according to the crosslink density.

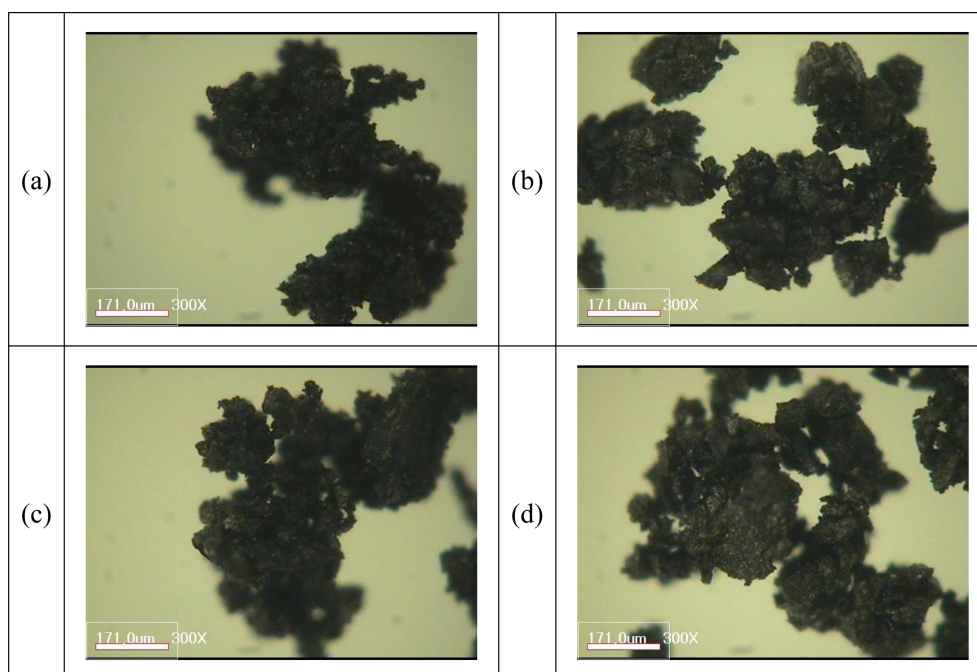
자가 90% 이상 존재하였고, SBR은  $212 \mu\text{m}$  이상의 입자가 고르게 형성되었다. BR은  $212 \mu\text{m}$ 와  $500 \mu\text{m}$  체에 걸리진 입자들이 존재하지만 80% 이상이 1 mm 이상의 큰 입자이었다. NR/SBR/BR 블렌드 고무는  $212 \mu\text{m}$ 와  $500 \mu\text{m}$  체에 걸리진 입자들이 70% 이상을 차지하였다. 이들 4가지 비보강 고무의 가교밀도 순서는  $\text{NR} < \text{SBR} < \text{NR/SBR/BR} < \text{BR}$  이다. BR를 제외하면, 가교밀도가 증가할수록 더 잘게 부서지는 경향을 보였다. BR이 가교밀도가 높음에도 불구하고 잘게 부서지지 않은 것은 낮은 유리전이온도와 높은 반발탄성 때문인 것으로 여겨진다. NR/SBR/BR 블렌드 시험편의 입자가 가장 작은

것은 가교밀도가 비교적 높고 고무 간 상분리가 어느 정도 영향을 주었을 것으로 여겨진다.

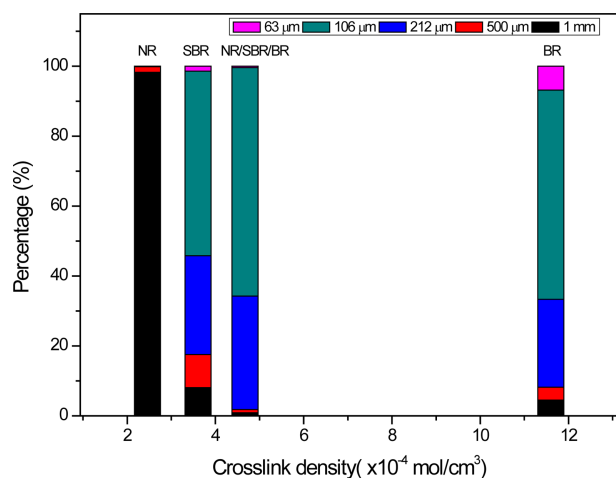
Figure 3은 카본블랙-보강 시험편을 냉동 분쇄하여 얻은 입자 중  $212 \mu\text{m}$  체에 걸려져 남은 입자를 확대한 사진이다. 비보강 시험편의 입자에서 관찰할 수 있던 큰 덩어리 형태의 입자는 보이지 않으며, 작은 알갱이들이 뭉쳐진 모습을 확인할 수 있었다. NR 시험편은 다른 시험편보다 입자를 구성하는 알갱이의 크기가 더 작은 것을 관찰할 수 있다. 카본블랙-보강 시험편에서는 결합 고무(bound rubber)가 형성되어 카본블랙을 중심으로 단단히 뭉쳐 있는 고무 부위가 있으므로, 비결합 고무 영역의 고무가 끊어져 작은 조각으로 형성될 수 있다. 하지만 작은 입자 간의 연결 부위가 완전히 끊어지지 않았거나 떨어진 조각들이 다시 뭉치면 Figure 3과 같은 작은 조각들이 뭉쳐진 구조를 가질 것이다. 분쇄 입자를 구성하는 작은 조각들의 크기는 NR이 가장 작고 SBR이 가장 큰 편이다. 실내 마모시험기에서 발생한 타이어 트레드 마모 입자나 도로에서 마모된 타이어 트레드 입자의 형상도 대부분 작은 알갱이들이 뭉쳐진 형태를 취하고 있으며, 약간 길쭉한 형상이 주를 이루고 있으나 매우 다양한 형상을 보여주고 있으며 그 수십~수백  $\mu\text{m}$ 로 다양하다.<sup>4,12,13</sup> 따라서, 냉동 분쇄하여 얻은 고무 입자를 타이어 마모 입자로 사용할 수 있다.

Figure 4는 카본블랙-보강 고무의 가교밀도에 따른 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. NR 시험편은 1 mm 이상의 입자가 95% 이상이 분포해있다. SBR 시험편은  $63 \mu\text{m}$  체에 걸려져 남은 입자가 약 1.4% 정도이었고,  $106 \mu\text{m}$  체에 걸려져 남





**Figure 3.** Magnified images ( $\times 300$ ) of particulates ( $\geq 212 \mu\text{m}$ ) of the unfilled rubber vulcanizates obtained by cryogenic crushing. (a) NR sample, (b) SBR sample, (c) BR sample, and (d) NR/SBR/BR sample.



**Figure 4.** Variations of the particle sizes of the carbon black-filled rubber vulcanizates according to the crosslink density.

은 입자가 50% 이상을 차지하였다. BR 시험편이 가장 작은 입자를 잘 형성하였으며, 63  $\mu\text{m}$  체에 걸려져 남은 입자가 약 7%로 가장 작은 입자의 분포도 가장 높았다. NR은 가교밀도도 낮고 점착 특성이 높아 잘게 부서지지 않은 것으로 여겨진다. NR/SBR/BR 블렌드 고무 시험편은 단일고무 시험편보다 1 mm 이상의 큰 입자는 적지만, 106  $\mu\text{m}$ 은 양이 가장 많으나 63  $\mu\text{m}$ 은 거의 없었다. 100  $\mu\text{m}$  이하의 작은 입자 분포는 BR 시험편에서 월등히 많았다. 전반적으로 가교밀도가 높을수록 분쇄된 입자의 크기는 작아지는 경향을 보였다. 특히, 가교밀도가 증가할수록 가장 작은 크기인 63  $\mu\text{m}$ 의 입자 생성

이 잘 되었다. 실험 결과, 고무 자체의 특성도 분쇄 입자 크기에 영향을 주지만, 가교밀도도 큰 영향을 주는 것을 발견하였다. 특히, 작은 입자의 형성에 가교밀도가 큰 영향을 준다고 할 수 있다.

비보강 시험편과 카본블랙-보강 시험편의 분쇄 입자 크기를 비교한 결과, 카본블랙-보강 시험편의 분쇄 입자가 월등히 작은 것을 알 수 있다. 특히, 비보강 시험편의 분쇄 입자에서는 200  $\mu\text{m}$  이하의 작은 입자는 거의 생성되지 않았으나, 카본블랙-보강 시험편에서는 NR 시험편을 제외하곤 200  $\mu\text{m}$  이하의 작은 입자가 50%가 넘었다. 카본블랙-보강 시험편의 분쇄 입자가 비보강 시험편에 비해 월등히 작은 이유는 높은 가교밀도와 결합 고무의 형성으로 유동성이 감소하였기 때문으로 여겨진다.

## Conclusions

냉동 분쇄한 고무 입자의 형상을 비교한 결과, 비보강 고무 시험편은 하나의 덩어리에 작은 알갱이가 달라붙은 형태였고, 카본블랙-보강 고무 시험편은 작은 알갱이들이 뭉쳐진 형태였다. 비보강 NR 시험편의 경우, 1 mm 이상의 입자가 주를 이루었으며 다른 고무에 비해서 작은 알갱이들이 더 많이 붙어 있는 것으로 보이는데 이는 NR의 끈적함에 의한 것이라 할 수 있다. 이러한 경향은 카본블랙-보강 NR 시험편을 분쇄하여 얻은 입자에서도 동일하게 나타났다. 시험편의 가교밀도가 증가할수록 전반적으로 분쇄 입자의 크기가 작아지는 경

향을 보였다. 특히, 카본블랙-보강 시험편에서 작은 입자의 형성에 가교밀도가 큰 영향을 주었다. 카본블랙-보강 시험편의 분쇄 입자가 비보강 시험편의 입자보다 월등히 작았는데, 그 이유는 높은 가교밀도와 결합 고무의 형성으로 유동성이 감소하였기 때문으로 여겨진다. 냉동 분쇄로 100  $\mu\text{m}$  이하의 고무 입자를 얻을 수 있었으며 그 형상이 도로에서 발생한 타이어 마모 입자나 마모시험기에서 얻은 입자와 유사하므로, 이를 모델 타이어 마모 입자로 사용할 수 있다.

## Acknowledgements

본 연구는 산업통상자원부 지원 비배기관미세먼지저감사업(과제번호: 20003587)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. "Air quality criteria for particulate matter", *U. S. EPA document*, EPA/600/P-99/002aF (2004).
2. F. Amato, M. Pandolfi, T. Moreno, M. Furger, J. Pey, A. Alastuey, N. Bukowiecki, A. S. H. Prevot, U. Baltensperger, and X. Querol, "Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities", *Atmos. Environ.*, **45**, 6777 (2011).
3. T. Grigoratos and G. Martini, "Non-exhaust traffic related emissions. Brake and tyre wear PM", *EC Research Report*, EUR 26648 EN, ISBN 978-92-79-38302-1 (2014).
4. M. L. Kreider, J. M. Panko, B. L. McAtee, L. I. Sweet, and B. L. Finley, "Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies", *Sci. Total Environ.*, **408**, 652 (2010).
5. M. Wilczek, J. Bertling, and D. Hintemann, "Optimised technologies for cryogenic grinding", *Int. J. Miner. Proc.*, **74S**, S425 (2004).
6. W. Xu, J. Kong, and C. Liu, "Development and application of fine rubber powder production technology", *Appl. Mech. Mater.*, **709**, 380 (2015).
7. S. B. Liang and Y. C. Hao, "A novel cryogenic grinding system for recycling scrap tire peels", *Adv. Powder Technol.*, **11**, 187 (2000).
8. S. Wagner, T. Huffer, 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", *Water Res.*, **139**, 83 (2018).
9. K. M. Unice, M. L. Kreider, and J. M. Panko, "Use of deuterated internal standard with pyrolysis-GC/MS dimeric marker analysis to quantify tire tread particles in the environment", *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **9**, 4033 (2012).
10. 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).
11. P. J. Flory, "Statistical mechanics of swelling of network structures", *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950).
12. 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).
13. M. Camatini, G. F. Crosta, T. Dolukhanyan, C. Sung, G. Giuliani, G. M. Corbetta, S. Cencetti, and C. Regazzoni, "Microcharacterization and identification of tire debris in heterogeneous laboratory and environmental specimens", *Mater. Char.*, **46**, 271 (2001).