

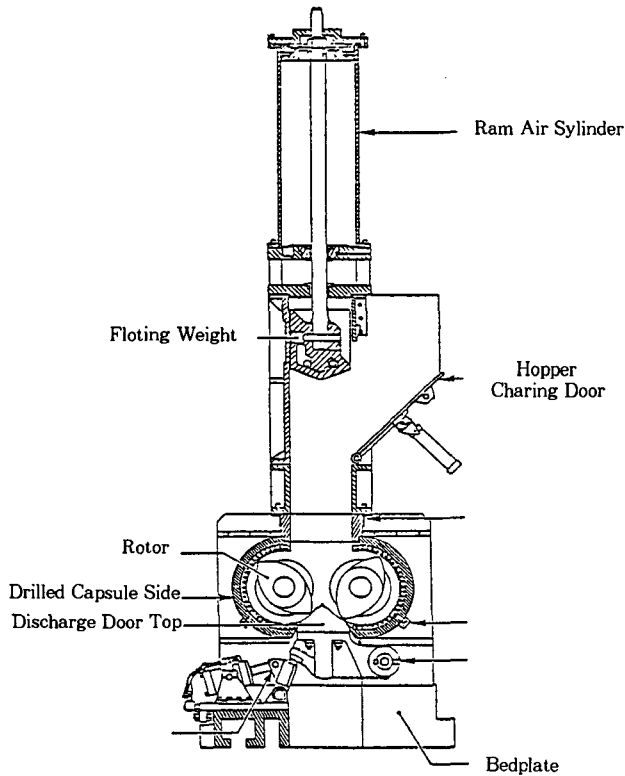
Rubber Compounding in Banbury Mixer

김 철 환



1. Banbury Mixer개요

1.1 구 조



1.2 Banbury Mixer의 장단점(Roll Mill Mixer와의 비교)

	Banbury Mixer	Roll Mill Mixer
특 징	-Specially-shaped Rotor -Rotor와 Wall사이에서 smearing mixing (모든 surface에서 mixing작용) -Rotor와 rotor사이에서 shearing mixing -Chamber내부→internal mixer	-Cylindrical Roll -Bank에서만 mixing 작용 -횡방향의 섞임이 없음 (인위적인 cutting, overlapping이 필요) -Open system(냉각효과大→stiffness유지)
장 점	-재현성 -작업자 의존도가 작다. -대량 mixing에 유리 -비교적 mixing cycle이 짧다. -작업환경이 청결	-High Shear Developed -Massive surface cooling -Stiff compound
단 점	-혼련온도상승이 빠름 -Chamber의 청소시간이 길다. -초기 투자비가 크다.	-Mixing cycle이 길다. -작업자 의존도가 크다. -작업환경이 나쁨 -작업 표준화가 어려움 -Batch간의 균일화가 어려움
	단시간대의 효과적 mixing에 이용	실제 mixing보다는 소련, 성형에 많이 이용

1.3 Mixing Variables

- Batch Size
- Ram Pressure
- Rotor Speed
- Charging Sequence
- Mixer Water Temperature

-Power Input이 크도록 조절
→ Heat로 변환



일정이하의 온도유지

-점도저하 방지(효과적 Mixing)
-열로 인한 부수반응 방지

- Batch Size
Batch Size 계산법
Batch Size(Weight) = D × V × F
D : Compound Density
V : Mixer Volume
F : Fill Factor(통상 0.7~0.8)
적정 Batch Size의 확인

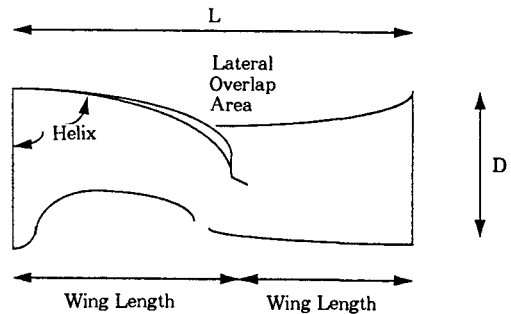
Mixing초기 : Ram이 3~4inch 움직일 정도

Dump직전 : Ram이 0.5inch 움직일 정도

(9호 Banbury 기준)

- Ram Pressure
High Power Mixing 경향으로
Ram Pressure가 점차 커지는 경향
Ram의 Over-Pressure는 Mixing에 불리 (Rotor의 효과적 활동을 제한)
- Rotor Speed
Variable
최적속도
고속 → mixing time단축, batch온도상승

Rotor Body



■ Rotor Body

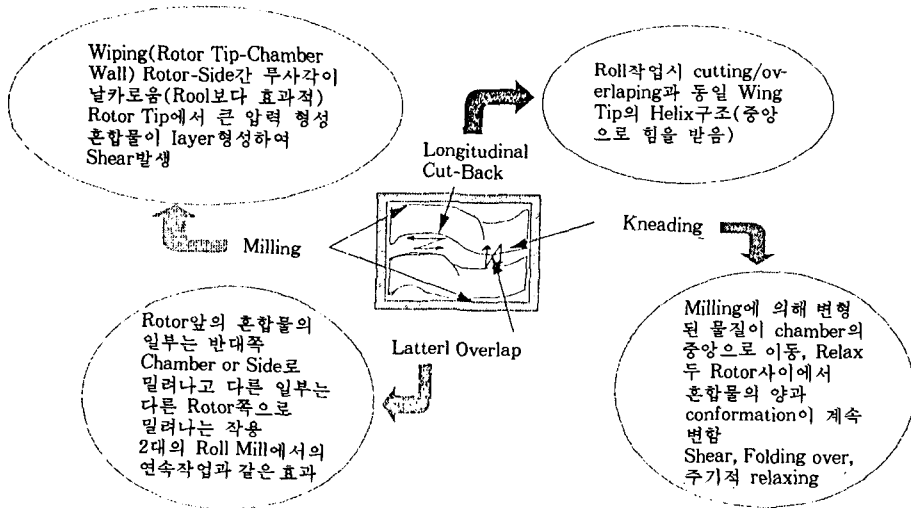
ELEMENT	AFFECT
Helix Angles	Distributive Mixing Material path through mixing chamber
Wing Length	Control of Internal Flow Dispersive Mixing Transfer across mixing chambers
Lateral Overlap	Distributive Mixing Control of Internal Flow Patterns(Distributive Mixing) Transfer from Rotor to Rotor
L/D	Batch Size, Scale up

■ Rotor Cross Section

ELEMENT	AFFECT
Tip Width	Dispersion, Shear, Temperature
Tip Clearance	Dispersion, Shear, Temperature
Leading Angle	Size of Bank, Entry
Trailing Angle	Effects over Tip Relief after Tip, Direction for Distributive Mixing
Waist Diameter	Strength, fill Factor, Flow

2. Mixing Process

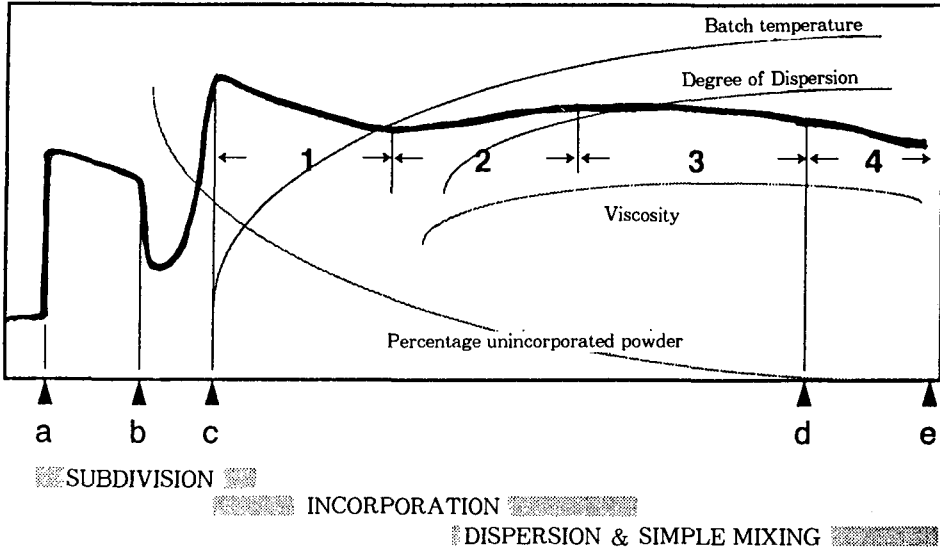
2.1 Mixing Mechanism



2.2 The Nature of Rubber Mixing

Large lump, Aggregates	SUBDIVISION	Smaller ones
Powdered or liquid materials	INCORPORATION	(Suitable for incorporation into rubber)
Reduction of the size of agglomerates	DISPERSION <i>Intensive Mixing</i> (Shear Stress)	into Rubber to form coherent mass to their ultimate size (Primary particles formed)
Moving a particle from one point to another	SIMPLE MIXING <i>Extensive Mixing</i> (Shear Deformation)	without changing its physical shape
Mechanochemical breakdown of the polymer	VISCOSITY REDUCTION	More easily deformable

2.3 Power Monitoring



- a : 원료고무투입 b : 배합제투입 c : Ram down
- d : Mixing 완료 e : Dump

1. 유도기간 : 원료고무의 분쇄, 분말류 혼입시작(압력감소)
2. 혼련제1기 : 고무간의 접촉압착, 배합제의 Incorporation(압력증가)
3. 혼련제2기 : 배합제의응집, 분쇄/분산, 고무분자의 절단(압력감소)
4. 혼련제3기 : 배합제 분산완료, 점도저하로 가공성 개선효과

3. EPDM의 유변학적 성질과 Banbury 혼련성

3.1 고분자의 유변학적 성질

■ 고분자의 유변학적 특징

Non-Newtonian Behavior
Viscoelastic Behavior

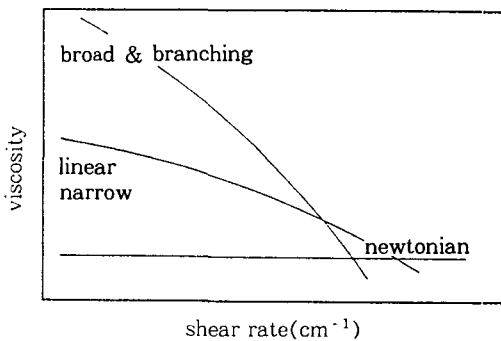
- $G' = G^{\circ} \cos\delta$ (탄성 modulus)
- $G'' = G^{\circ} \sin\delta$ (탄성 modulus)
- $G'' = G^{\circ} \tan\delta$ (loss tangent)

즉, 탄성이 클수록 $\tan\delta$ (loss tangent) ↓

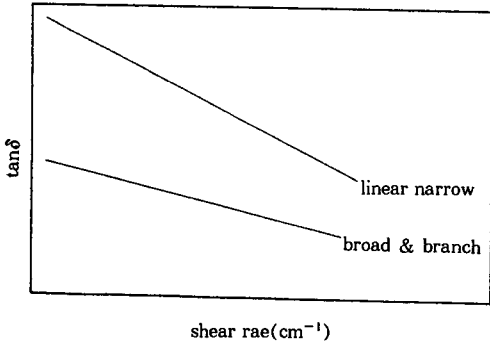
■ 고분자의 탄성과 Non-Newtonian Behavior는

- 분자량이 클수록
- 분자량분포가 넓을수록
- 분지도가 높을수록 커짐

Non-Newtonian Behavior

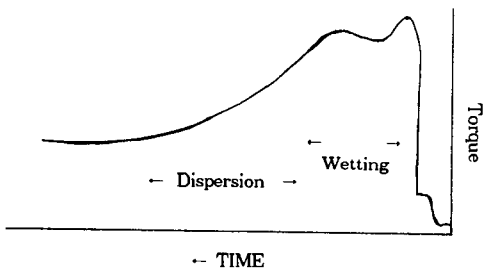


Viscoelastic Behavior



3.2 Banbury 혼련성

Banbury Torque vs. Mixing Time



혼련 과정	Shear Rate	EPDM의 유변학적 성질	EPDM의 구조	
			분자량	↓
Wetting*	Low Shear Rate 영역	점도가 낮고 탄성이 작을수록 유리함	분자량분포	Narrow
			분지도	↓
Dispersion	High Shear Rate 영역	점도가 높을수록 유리함	분자량	↓
			분자량분포	Narrow
			분지도	↓

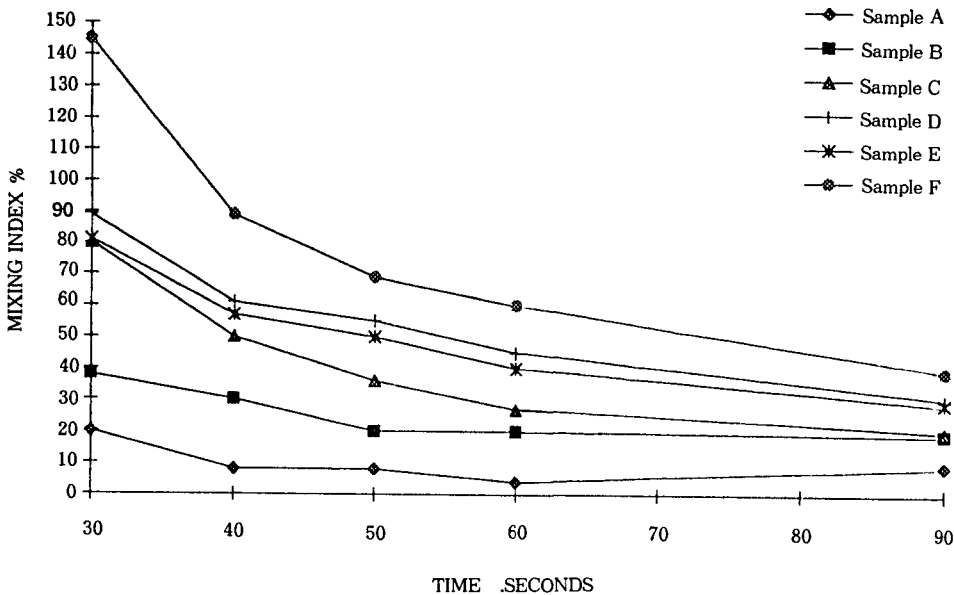
*Wetting : C/B incorporation process

3.3 실험결과

Sample	A	B	C	D	E	F
ML1 + 4, 100°C	52	57	52	63	60	44
E/P Ratio	57/43	55/45	58/42	52/48	54/46	58/42
ENB%	0	0	1.6	1.7	0	0
DCPD%	0	0	0	0	2.8	1.2
Mw (× 10 ⁵)	5.10	7.33	5.57	5.67	4.43	4.43
Mn (× 10 ⁵)	1.47	1.52	1.85	1.52	1.41	0.93
MWD	3.48	4.38	3.02	3.72	3.15	4.75
η ^o 135°C (MPa, sec)	0.387	2.45	6.88	15.7	33.0	23.5
Branching Index*	-0.27	0.10	0.96	1.23	2.12	1.97
η ^o , 100rps, 90°C						
Pa, sec	6129	5601	5208	5588	4497	3629

*Branching index = log[(η^o of sample)/(η^o of linear EMP)]

$$MI(\text{Mixing Index, \%}) = 100 \frac{[ML1 + 4]_{\text{min}}(ml1 + 4)_{\text{8min}}}{(ML1 + 4)_{\text{8min}}}$$



Mixing time에 따른 Mixing Index(MI)의 변화

3. Carbon Black 분산도 평가

3.1 C/B 분산불량의 영향

일반적으로 C/B은 Particle size가 작을수록, Structure 형성이 낮을수록 분산에 불리함.

분 류	영 향
가 공 성	압출시 발열 → Scorch 발생 Die Swell, Shrinkage 변화 大 → 반제품 발생 압출량 감소 접착력 감소 및 제품표면 불량
가 황 물 성	인장강도, 신장율, 인열강도 저하 피로수명, Resilience, 내마모성, 내열노화성 크게 감소 계면접착력 감소로 계면간 분리발생

생 산 성 저 하

3.2 C/B분산불량의 요인

분 류	요 인
Mixing Procedure	Mixing time이 짧고, Process oil의 투입시간이 적절치 못한 경우 Dump 온도가 너무 높거나 낮은 경우 Rubber의 Break down이 충분치 못한 경우 (Friable or Crumb Type EPDM 사용) Fill factor(충진율)가 너무 크거나 작은 경우 혼합물의 투입순서가 적절치 못한 경우
장 비	Ram 압력이 충분하지 못한 경우 Rotor와 Chamber간의 Clearance가 큰 경우 Mixer의 Cooling효과가 떨어지는 경우
원 료	Gel이 형성된 Polymer를 사용할 경우 수분이 함유된 Filler를 사용할 경우 입자경과 Structure가 낮은 C/B을 사용한 경우 충분히 소련하지 않은 NR을 사용할 경우
Compound Design	점도차이가 큰 두 Polymer를 Blend할 경우 녹는점이 높은 Polymer를 사용할 경우 Filler와 Oil을 과도하게 사용할 경우

3.3 C/B분산도 측정방법

분 류	측 정 방 법
Compound 점도 측정	동일배합에서 Mooney 점도가 낮을수록 C/B분산 우수 Mooney 점도가 낮을수록 Mixer의 순간 Torque나 순간적력이 낮으므로 이를 대신 사용 가능 C/B분산차이가 미세할 경우 정확하게 측정불가능
압출 Defect 측정	T-Die로 압출후 표면의 Defect수를 Count ×50배율로 사진촬영후 Defect크기 및 수를 Count → 표준 Reference 필요(사진참조) Defect가 Polymer, White Filler분산불량으로도 발생
기계적 물성 측정	미가황고무 Green Strength 측정 → C/B분산 좋을수록 Green Elongation이 커짐 가황고무 인장강도, 신장율 측정 → C/B분산에 비례 분산이 일정수준 넘으면 감지 불능
전기저항 측정	Rubber는 절연체, C/B는 Semi-conductive물질이므로 두 전극을 Compound 양쪽에 고정시키고 Electric field를 걸어 전기저항을 측정 $\rho = R \cdot A / L$ $R = \text{Resistance}, A = \text{Cross-sectional area}, L = \text{Length}$ C/B분산이 좋을수록 전기저항이 커짐 분산수준을 정확하게 평가

분 류	측 정 방 법
Microscopy 이용	Cabot Method Rubber compound Microtom으로 얇게 잘라 광학현미경(×100배율)으로 관찰하여 표준 Reference와 비교(사진참조)
	Dispergrader Cabot Method의 표준 Reference와 Sample의 단면을 한 Monitor에서 서로 비교분석하는 방법
	ASTM(D2663)Method Method A : Visual inspection 날카로운 칼이나 면도칼로 단면을 잘라 ×10배율로 확대해서 보고 이를 ASTM에서 제시한 표준 Reference와 비교(사진참조) Method B : Agglomerate Count Microtome을 사용하여 단면을 잘라 광학현미경으로 확대(×10~×100)하여 Agglomerate(>5μm)를 Count 분산수준을 정확하게 평가할 수 있으나 고가의 장비를 필요로하며 특히 단면의 절단이 매우 중요함

5. EPDM의 Mixing방법과 예

Upside-down mixing	Filler → Polymer	High Loading
Incremental mixing	특정시간에 Filler 투입	Special Purpose
Modified mixing	Filler를 분할 투입	Low Viscosity

1st stage mixing

2nd stage mixing

Mixer내에서의 Scorch 방지

Rubber-Filler-Curative의 분산이 좋다.

Mooney Viscosity의 control이 좋다.

※ Filler의 투입회수는 줄일수록 유리
(Ram up을 가능한 적게)

※ High Ethylene Grade는
→ Prewarm the Polymer
→ Friable Bale

5.1 실험방법

(1) 배 합

No.	배 합	PHR
1	S 505	80
2	S 606	40
3	ZnO	5
4	S/t acid	2
5	FEF black	80
6	경탄	40
7	고점도 P-oil	45
	Total	292

계산비중 : 1.17

Batch size	× 4.0	1168g	1000cc
	× 4.4	1285g	1100cc
	× 4.8	1402g	1200cc

(2) 혼련조건

(a) Banbury mixer(BR type)

Capa. : 1.7L

Mixing조건 : Ram압력 = 3kg/cm²

초기온도 : 70℃

Rotar 회전수 : 68/75rpm

냉각 : Water cooling

(b) Roll조건(10" roll)

온도 : Water cooling

Roll gap : 5mm

Back roll에 분인후 좌우 각각 2회 2/3cutting 후 Ribbon 형태로 cutting.

(3) 평가항목

(a) 압출평가

-압출조건

45mmφ, L/D=16 압출기
 2×20mm Ribbon die
 온도 : Die80℃, Cylinder40℃~70℃
 Screw 회전수 : 40rpm

-평가

압출표면(Carbon black분산) : O, X평가
 압출속도
 Die swell
 (b) Mooney점도 : ML1+4, 100℃

분할투입시 Carbon Black의 Wetting시간

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의 충진상태	Dump 온도 ℃	C/B분산	ML1+4 100℃	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
4			○	125	△	43.0	204	0.64
5			○	125	○	41.0	210	0.62
6			XX	109	X	-	-	-

Up-Side Down과 표준방법(일괄투입/분할투입)

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의 충진상태	Dump 온도 ℃	C/B분산	ML1+4 100℃	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
1			○	127	X	39.0	186	0.62
2			○	128	XX	40.5	190	0.64

1,2 : Polymer 3,4 : ZnO, St/A 5 : Carbon Black 6 : Filler 7 : Softner

Rubber Compounding in Banbury Mixer

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의 머진상태	Dump 온도 °C	C/B분산	ML1+4 100°C	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
3	<p>(OO후 일괄부임)</p>		○	127	X	41.6	184	0.64
4	<p>(OO후 분할부임)</p>		○	125	△	43.0	204	0.64

분할투입량 변경시 Carbon Black Wetting시간

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의 머진상태	Dump 온도 °C	C/B분산	ML1+4 100°C	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
5			○	125	○	41.0	210	0.62
7			○	124	○	38.5	204	0.63
8			○	122	○	41.0	204	0.63
9			○	120	△	41.5	206	0.62

1,2 : Polymer

3,4 : ZnO, St/A

5 : Carbon Black

6 : Filler

7 : Softner

경탄의 첨가순서 변경

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의 무 쳐진상태	Dump 온도 °C	C/B분산	ML1+4 100°C	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
7			○	124	△	38.5	204	0.63
10	 (경탄의 첨가순서 변경)		○	122	△	40.0	204	0.63

분할투입시 투입량 변경

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의 무 쳐진상태	Dump 온도 °C	C/B분산	ML1+4 100°C	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
5			○	125	○	41.0	210	0.62
7			○	124	△	38.5	204	0.63
11	 (C/B, oil 첨가순서)		○	124	△	41.0	204	0.63
12	 (C/B, oil 첨가순서)		△~○	127	○	40.0	200	0.62

1,2 : Polymer

3,4 : ZnO, St/A

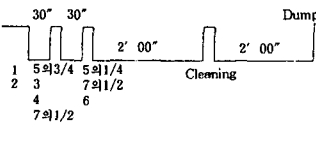
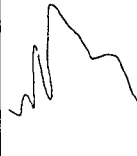
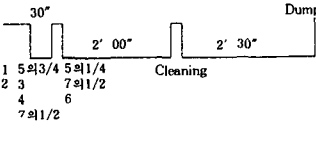

5 : Carbon Black

6 : Filler

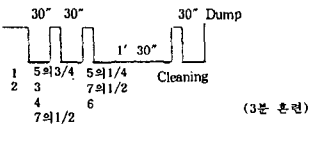
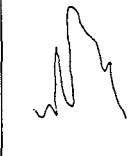
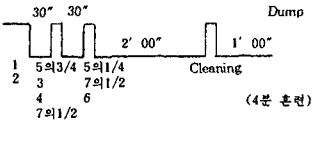
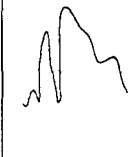
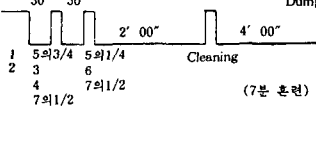

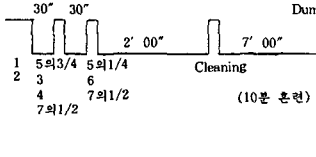

7 : Softner

Rubber Compounding in Banbury Mixer

Polymer와 충전제 일부 함께 투입

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의 무 쳐진상태	Dump 온도 °C	C/B분산	ML1+4 100°C	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
7	 <p>1 5의3/4 5의1/4 2 3 7의1/2 4 6 7의1/2</p> <p>Cleaning</p> <p>Dump</p>		○	124	△	38.5	204	0.63
13	 <p>1 5의3/4 5의1/4 2 3 7의1/2 4 6 7의1/2</p> <p>Cleaning</p> <p>Dump</p>		○	125	△	39.0	204	0.65

혼련시간의 변경

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의 무 쳐진상태	Dump 온도 °C	C/B분산	ML1+4 100°C	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
14	 <p>1 5의3/4 5의1/4 2 3 7의1/2 4 6 7의1/2</p> <p>Cleaning</p> <p>Dump</p> <p>(3분 혼련)</p>		○	121	△	41.5	204	0.65
15	 <p>1 5의3/4 5의1/4 2 3 7의1/2 4 6 7의1/2</p> <p>Cleaning</p> <p>Dump</p> <p>(4분 혼련)</p>		○	124	△	38.5	202	0.65
16	 <p>1 5의3/4 5의1/4 2 3 6 4 7의1/2</p> <p>Cleaning</p> <p>Dump</p> <p>(7분 혼련)</p>		○	126	△	37.5	206	0.63
17	 <p>1 5의3/4 5의1/4 2 3 6 4 7의1/2</p> <p>Cleaning</p> <p>Dump</p> <p>(10분 혼련)</p>		○	127	△	37.5	206	0.63

1,2 : Polymer

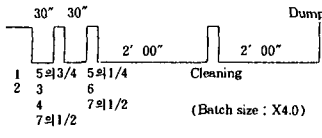
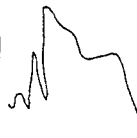
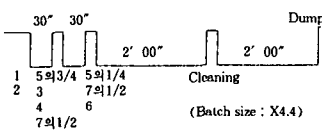

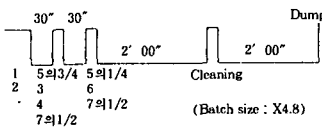
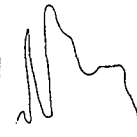
3,4 : ZnO, St/A

5 : Carbon Black

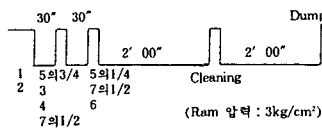
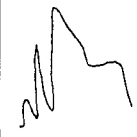
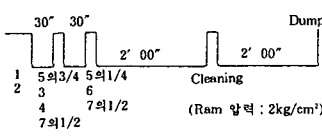
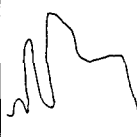
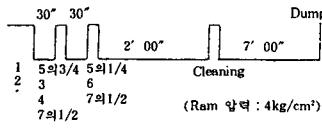
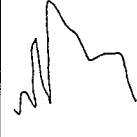
6 : Filler

7 : Softner

Fill Factor변경

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의용 처진상태	Dump 온도 °C	C/B분산	ML1+4 100°C	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
18			○	117	△	38.5	208	0.64
7			○	124	△	38.5	204	0.63
19			○	130	△	42.0	190	0.64

Ram 입력의 변경

No.	Mixing 순서	전력곡선	Dump의용 처진상태	Dump 온도 °C	C/B분산	ML1+4 100°C	압출속도 (g/min)	Swell (g/cm)
7			○	124	△	38.5	204	0.63
20			○	123	△	41.0	206	0.64
21			○	123	△	41.0	200	0.63

1,2 : Polymer

3,4 : ZnO, St/A

5 : Carbon Black

6 : Filler

7 : Softner

5.2 결과요약

- (1) No.5의 mixing순서가 carbon black분산에 가장 양호함.
Polymer에 Carbon black의 적절히 분산, Wet-ting이 이루어진후에 Oil을 첨가한다. Polymer에 Carbon black의 분산이 지나치게 진행된 후에 Oil 첨가하면 Rotor의 slippage가 발생됨(No.6)
- (2) Up side down, 표준혼련방법에서도 일괄투입방법은 Carbon black의 분산불량을 일으키기 쉬움.(No.1, 2, 3)
- (3) 분할 투입
Carbon black, Oil등을 분할투입할 경우 투입시기에 따라 Carbon black분산성이 차이가 남.(No.7, 8, 9, 10, 11, 12)
- (4) Polymer의 素練
Polymer의 素練은 Carbon black 분산개량에 약간의 효과가 있음
- (5) Mixing시간
Mixing시간을 길게하면 Mooney점도, swell이 저하되고 안정화를 이룰수 있음 Carbon black의 분

산은 혼련시간을 길게하여도 거의 개선이 되지 않음.

혼련No.	혼련시간 (분)	ML1+4, 100℃	Swell (g/cm)	Carbon 분산
14	3	41.5	0.65	△
15	4	38.5	0.65	△
7	5	38.5	0.63	△
16	7	37.5	0.63	△
17	10	37.5	0.63	△

(6) 혼련량(Batch size)

Batch size ×4.0~×4.8(1000~1200cc)사이에서 Carbon black의 분산성은 큰 차이가 없음. Mooney점도는 Batch size가 클수록 커짐

혼련No.	혼련시간 (분)	ML1+4, 100℃	Swell (g/cm)	Carbon 분산
18	×4.0	38.5	0.64	△
7	×4.4	38.5	0.63	△
19	×4.8	42.0	0.64	△

(7) Ram 압력

2~4kg/cm²의 범위에서는 큰 차이가 없음.
(No.7, 20, 21)