

이축 압출기에 의한 분말고무 연속 혼합 공정(I)

방대석 · 계형산 · 조을룡 · 신경철

1. 서 론

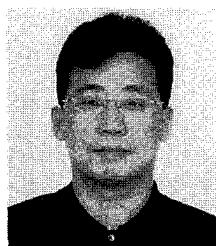
연속 혼합 공정(continuous mixing process)은 고무 산업체에 의해서 아직 불완전한 개발 및 최적 조건 때문에 채택되지는 않고 있지만 적용하고 싶은 기술 중에 하나라고 말할 수 있다. 그러나 최근 보고서에서는¹ 성공적인 대규모 연속 혼합 시스템을 사용한 타이어 회사가 유망한 분야로 발전하기 위해 계속적으로 관심을 가지고 있다. 현재의 일반적인 고무 혼합 방식은 밀폐식 혼합기내에 넝어리 고무(bale rubber)를 투입하여 혼합하는 회분식 기술(batch mixing technology)²이 널리 사용되고 있다. 이런 공정 기술은 컴파운드의 배합 내용, 혼합기내의 혼합 시간과 투입되는 원재료의 형태

에 따라 유연성을 보인다. 또한 회분식 혼합의 다른 장점은 원료 투입 시스템과 수동과 자동이 동시에 가능한 공정 관리와 설비 보전이 잘 되는 기계류들이 해당된다.³ 또한 로터 디자인(rotor design)과 같은 특성에 의한 좋은 혼합 효과도 얻어질 수 있다. 회분식 고무 혼합 기술(batch rubber mixing technology)에 비해 연속 혼합은 설비 측면에서 구별이 되고 이로 인해서 혼합 품질이 일정하면서 양호하며 경제적인 이득과 같은 장점을 가지고 있다. 이런 장점을 나열하면:

- 1) 일정한 전력 공급과 갑작스런 피크(peak) 없는 에너지 소비
- 2) 고른 혼합 상태가 유지되어 제품의 균일한

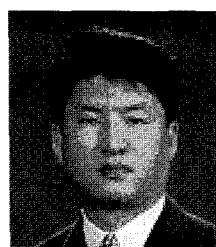
방대석

1987 연세대학교 화학공학과 학사
1989 The Univ. of Detroit, Chemical Engineering MS
1996 The Univ. of Akron, Polymer Engineering Ph.D.
2003~ Georgia Institute of Technology
2004 Visiting Scholar
1996~ 금오공과대학교, 고분자공학전공,
현재 부교수



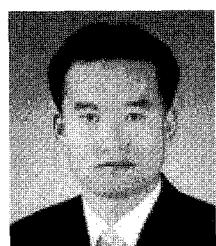
계형산

1985 성균관대학교 화학공학과 학사
1987 성균관대학교 화학공학과 석사
1995 The Univ. of Akron, Polymer Engineering Ph.D.
1995~ 삼양 그룹 중앙연구소
1997 선임연구원
1997~ 목원대학교 디자인소재학과
현재 부교수



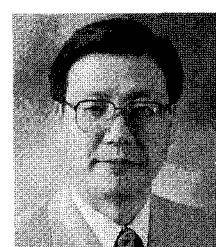
조을룡

1980 경북대학교 고분자공학과 학사
1983 경북대학교 고분자공학과 석사
1992 The Univ. of Akron, Polymer Science Ph.D.
1983~ 금호석유화학(주) 전임연구원
1997 1997~ 한국기술교육대학교
현재 응용화학공학과 교수



신경철

1980 인하대학교 화학공학과 학사
1989 The Univ. of Akron, Polymer Engineering MS
1993 The Univ. of Akron, Polymer Engineering Ph.D.
1980~ 2003 한국타이어(주) 중앙연구소
2003 쟁인연구원
2004~ 국립 충주대학교 고분자공학과
현재 겸임교수



열과 전단 이력 발생

- 3) 기계류와 공정 매개 변수의 정확한 조절과 정밀 조율이 가능하다.
- 4) 대부분 원재료의 계량 차이에 의해 발생되는 뱃치(batch)와 뱃치 간의 편차가 없다.
- 5) 생산 작업 시간이 길어서 에너지 비용이 줄어들어 인건비가 줄어든다.
- 6) 또한 설치비가 회분식 밀폐 혼합기(batch mixer)보다 저렴하다.

그러나 연속식 고무 혼합 기술도 단점을 가지고 있다. 이런 단점과 요구 사항들은 다음과 같다.

- 1) 연속적으로 원료를 투입하기 위해서 원재료(고무)는 반드시 자유흐름 형태(free flowing form)이어야 한다.
- 2) 정교한 계량과 공급 시스템이 절대적으로 필요하다.
- 3) 공정 관리는 자동적으로 작동될 수 있다.
- 4) 연속식 혼합은 작업 시간이 짧은 경우에는 비효과적이다.
- 5) 만약 한 단계 연속식 혼합 설비를 사용할 경우, 최대 배출시 제품의 온도는 보통 회분식 최종 혼합물의 온도보다 더 높다.
- 6) 고무 배합물내의 중요한 물성적 변화를 위해서는 스크류 디자인 (screw design)의 개조가 요구된다.

최근에 연속식 혼합 공정의 개발이 ‘powder rubber(분말 고무)’라는 새로운 형태의 원료인 과립형 또는 분말형 E-SBR과 NR^{4,5}의 제조 또는 EDPM^{6,7}의 출현으로 말미암아 급속히 진행되고 있다. 이런 분말형 고무의 제조 방법은 고무 라텍스와 비입자형 카본 블랙(carbon black) 혼탁액과의 자발적 응고에 의해서 균일화 반응으로 이루어 진 후 고액 분리(solid/liquid separation)공정과 건조 과정을 걸쳐서 제품이 된다. 자유 흐름 특성 때문에 분말형 고무/카본블랙 뱃치 또는 유전 고무/카본블랙 뱃치는 연속 원료 투입이 가능해져서 연속식 혼합 공정의 기본적인 요구사항을 충족시킬 수 있다. 밀폐식 혼합기(internal mixer)를 이용하여 준비한 E-SBR/CB과 NR/CB 분말 고무 배합물과 이

축 압출기(twin screw extruder, TSE)에 의한 연속식 혼합 공정을 이용한 결과는 모두 좋은 혼합 거동과 양호한 물성을 보여준다.^{4,5, 8-11} TSE에서 배합물의 혼합 거동은 본질적으로 스크류 디자인에 의해 결정된다. 이와 관련된 스크류 요소(element)는 공급부에서 스크류 끝부분까지 길이 방향으로의 많은 혼합 영역과 스크류 구조를 변화시킨다. 그러나 연속식 혼합 공정을 위한 이러한 최적 스크류 조합은 롤밀(roll mill)과 밀폐식 혼합기에 적용되는 원리에 근거해야 한다. 다시 말해서 적절한 압출 개념에 의해 압출기내에서 분말형 고무가 전단력이 높은 영역을 통과하고 오랜 체류 시간이 걸리는 반면에 짧은 체류 시간과 낮은 전단력을 보이는 영역도 통과함을 의미한다. 이는 분산형 혼합 스크류 요소와 분배형 스크류 요소에 의해서 실현된다.

카본블랙 분산도, 무니(Mooney) 점도, 압출물 온도와 체류 시간들은 혼합 품질과 압출기 스크류 디자인에 대한 효율의 척도가 된다. 따라서 압출 공정에서의 스크류 디자인이 이런 물성을 상승시키는데 이용되어야 하고 또한 압축기 냉각 시스템과 스크류 혼합 요소의 효과에도 이용되어야 한다. ‘주문형 스크류 디자인’으로 연속식 혼합 공정을 단순화할 수 있다. 이 연구의 목적은 분말형 고무의 연속식 혼합 공정을 이축 압출기를 이용하여 최적화하는 데 있다. 이는 스크류 요소 배열을 적정하게 하여 압출 출력을 최대화하고 혼합 품질을 우수하게 할 뿐만 아니라 가류물의 물성 또한 양호하게 할 수 있다. 여러 스크류 요소 배열이 압출기 스크류에 따라서 카본블랙 분산도, 무니 점도, 압출물 온도 및 체류 시간에 미치는 영향이 고려되고, 실험실 규모의 압출기와 규모가 더 큰 압출기가 사용된다.

2. 실험적 접근

2.1 재료와 원료 공급

NR/CB 분말형 고무는 PKU GmbH (Marl, Germany)에서 공급되었다. 과립형(granule) 입자

Table 1. 분말형 고무 컴파운드의 배합표

Ingredients		Phr
Powder Rubber	NR	100
	N234	47
Premix 1	ZnO	4
	Stearic acid	2
	Wax	1
Premix 2	6PPD	1.5
	TMQ	1
	TBBS	1
	Sulphur	1.5
	CTP	0.15

Table 2. 사용된 이축 압출기의 제원 및 공정 변수

Parameter	Farrel FTX-80	Berstorff ZE60-AUTX
Process length	36 L/D	40 L/D
Extruder hole diameter	37 mm	65.5 mm
Screw outer diameter	36.5 mm	64.5 mm
Diameter ratio	1.55	1.46
Max. screw speed	500 min ⁻¹	1,200 min ⁻¹
Max. Power	18.5 kW	440 kW

경은 0.5~2.5 mm이다. 노화방지제와 가류제 등과 같은 화학 약품은 예비 혼합되었고 혼합 공정에서 혼입되었다. 분말형 고무 배합물의 배합시방서는 Table 1에 주어졌다. 중력식 일축 무게 감소 원료 공급기(gravimetric single-screw loss-in weight feeders)를 이용하여 분말형 고무와 예비 혼합물 1(premix 1)을 비례 공급하였고, 이축 무게 감소 원료 공급기(twin-screw loss-in-weight-feeder)는 노화방지제와 가류제를 첨가하기 위해서 사용하였다.(예비 혼합물 2, premix 2)

2.2 이축 압축기와 스크류 요소(screw elements)

기본적인 조사와 예비 실험은 동 회전 TSE Farrel FTX80을 사용하였다. 더 큰 규모의 실험은 동 회전 TSE Berstorff ZE60-A-UTX에 의해 행해졌다. 위의 두 기계에서 얻은 주요 자료는 Table 2에 표기하였다. 실험실 규모의 이축 압축기의 스크류 배열을 최적화하기 위해 여러 가지 스크류

요소와 혼합형 스크류 요소가 이용되었다.^{9,10}:

- 1) 다른 피치(pitch)를 가진 Erdminger 수송용 스크류(conveying screw)
- 2) 니딩 블록(kneading block; KB, D_{외부}=36.5mm)
- 3) 연속식 혼합형 요소(continuous mixing element, Farrel design)
- 4) 다각형 분배 혼합형 스크류 요소
큰 규모의 TSE(ZE60)의 스크류 조합을 위해서 기존 수송형 스크류 요소와 니딩 블록(KB; D_{외부}=64.5mm)이 사용되었다.

2.3 밀폐식 혼합기

베일(Bale)형 천연고무와 분말형 고무로 구성된 배합물은 1.5 L 실험실용 밀폐식 혼합기(Werner & Pfleiderer)를 사용하여 제조하였다. 시험 배합 시방서는 Table 1에 주어졌다. Table 1에 의하면 덩어리 형태 천연고무인 SMR20과 카본블랙 N234(50phr)을 분말형 고무로 대체하였다. 덩어리 형 고무 배합물에 대해서 모든 원료들은 필요한 내림 작업 후 140°C에서 혼합되었고, 반면에 가류제의 투입은 115°C에서 2차 혼합 과정에서 이루어졌다. 분말형 고무 배합물도 비슷한 방법으로 행하여졌지만 내림 작업은 하지 않았고 가류제와 노화방지제는 혼합 2 단계에서 투입되었고 분발형 고무를 10% 증가시켰다.

2.4 측정

이축 압축기에서 물질의 체류 시간을 측정하기 위해서 간단하고 민을 만한 자외선(UV) 방법을 채택하였다. UV 방사에 대한 최소한의 흡수를 할 수 있는 백색 지시제(작은 종이 스트립)를 압축기의 첫 번째 계량 영역에 투입한다. 동시에 UV 램프(파장 226nm)를 고무 혼합물의 체류 시간을 측정하기 위해서 TSE의 개방된 배럴(barrel)에 위치시킨다. 이렇게 함으로써 백색 지시제는 압축 공정 중 물질 흐름에 의해서 압축기 스크류를 따라 수송이 되면서 UV를 흡수하여 카본블랙 배합물의 표면에 파란색을 반사시킨다. 회분식 혼합과 연속식 혼합에 의해서 제조된 물질들은 70°C에서 간격이 4 mm인 반죽 롤(roll-mill)을 이용하여 쇠트(sheets)

형태로 만들어진다. 가류작업은 온도는 150°C, 압력은 200 bar인 프레스(press) 내에서 수행되고, 2 mm 두께의 가황 쉬트(sheet)가 만들어진다. 가류 시간은 rheometer(가황측정기)의 곡선을 이용하여 t_{90} 에 해당하는 시간으로 정하였다. 카본블랙 분산도는 “DIK 방법”에 의해서 칼날로 자른 배합물에 빛을 반사시켜 측정하는 방법으로 결정하였다.⁸ 무니 점도는 가공 거동을 평가하기 위해서 측정한다. 또한 용력-변형률 측정은 아령형 시험편(DIN)을 이용하여 가류물의 인장강도, 신장율과 경도를 결정하였다.

3. 실험적 결과의 평가

3.1 압출시 분말형 고무의 물성 향상

NR과 47 phr CB(N234)으로 컴파운딩(compounding)된 분말 고무(다른 화학약품이 없는 경우)에 대해서 카본블랙의 분산도, 무니 점도, 압출물 온도, 압출기 스크류의 체류시간 등이 FTX-60 TSE의 여러 스크류 요소 배열을 달리하여 측정되었다. 이 압출기의 압출 조건은 원료 공급 속도는 25 kg/hr, 전체 스크류 길이는 36 L/D, 압출 온도 구배는 첫째 바렐(barrel 1)의 온도는 80°C로 정하고,

2~8번째 바렐(Barrel 2~8)의 온도는 20°C로 정했다. Figure 1은 이런 전반적인 실험에 대한 조건 및 측정 항목을 설명하였다. 압출 작업이 진행되는 동안 원료가 혼합형 스크류 요소를 통과한 후에는 다른 형태의 스크류 요소로 진입하고, 이 때 상기의 물성을 측정했다. 물질의 온도는 내장된 온도계를 사용하여 직접 측정하였고, 압출기내 물질의 체류시간 측정은 UV 램프를 사용하여 백색 지시제에 의한 반사율을 검출하였다. Table 2에서 최적화된 스크류 배열을 표시하였고 이로 인해서 얻어진 물성 데이터를 표시하였다. 스크류 디자인의 구성은 대부분 수송용 요소(conveying element)로 구성되어 있다. 첫 번째 가소화 영역에서는 정-역 펌핑(pumping)형 니딩 블록(kneading blocks)으로 이루어졌다. 이런 엇갈린 배열의 결과로 혼합 온도가 높고, 분산도가 양호하며, 분말형 고무/카본 블랙 뱃지의 무니 점도가 낮다. 이런 결과는 충분한 내림 작업과 이 영역에서 분말형 고무의 오랜 체류 시간과 높은 전단 용력에 의해서 야기된 분산형 혼합에 기인한다. 스크류 중간 영역에서 CME(continuous mixing elements, 연속 혼합형 요소)의 사용으로 인하여 약간의 카본 블랙 분산도가 향상되었고, 점도가 저하하였다. 반면에 압출물의 온도

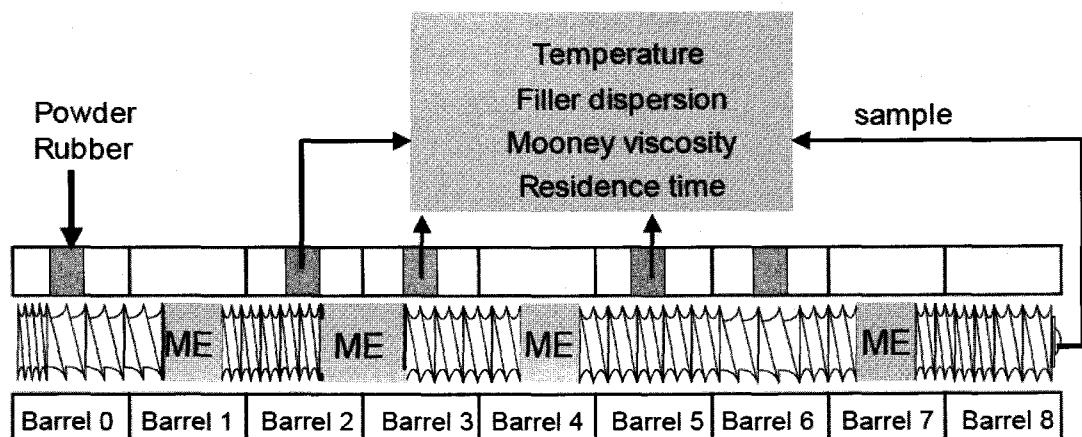


Figure 1. 압출기 스크류에서 가공된 물질의 물성이 어떻게 변해가는 가를 확인하기 위한 실험적 확인 설명도(분말형 천연고무/N234 컴파운드; 원료 공급 속도: 25 kg/hr, 스크류 길이: 36 L/D, : ME=스크류 혼합형 요소).

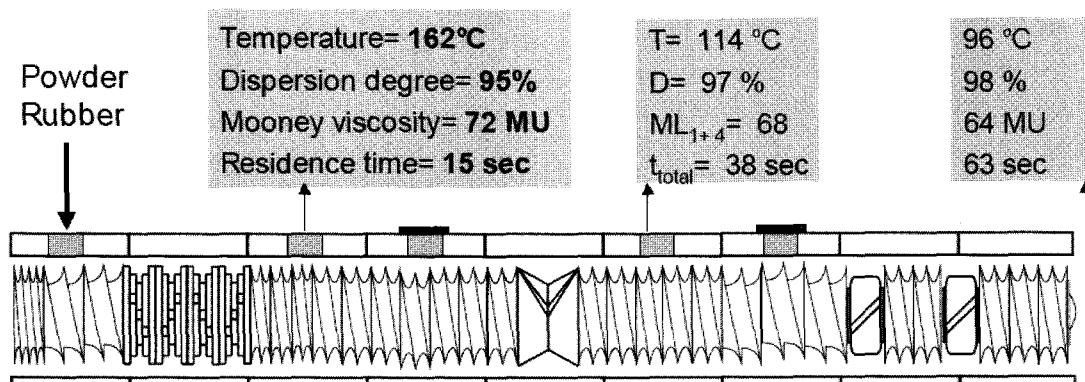


Figure 2. 최적화된 스크류 요소 배열과 물질의 물성인 분산도, 압출물 온도, 점도와 체류 시간 등에 미치는 영향.

는 상대적으로 KB을 지난 후에는 조금 낮아지는 경향이다. 또한 체류 시간은 분명히 길어졌다. 이런 결과는 스크류의 특수한 디자인에 기인하며 CME의 기능적인 원리에 의해서 체류 시간은 길어지고 발열은 저하된다. 다각형 낮은 전단 분배형 혼합 스크류 요소는 가류제 혼합에 적합하며 압출물의 물성을 향상시킨다. 측정된 전반적인 결과에 대해서 스크류 요소에 대한 형태, 위치와 엇갈린 배열들이 서로 다른 전단 속도와 체류 시간을 가져온다. 이러한 결과로서 혼합 품질과 압출물 온도에 영향을 준다. 그러나 목표하였던 물질의 물성은 주로 첫 번째 혼합 영역에서 결정되고, 그곳에서의 혼합형 스크류 요소는 분말형 고무 혼합을 최적화하는 데 사용된다.

TSE에서 별도의 첨가제가 없는 분말형 고무의 가공 거동은 기본적으로 가공 매개 변수에 여러 가지 영향을 미친다. Table 3에서는 원료 공급 속도와 비에너지 입력, 출력 온도, 카본블랙 분산도와 무니 점도와의 관계를 설명하였다. Table 3에 의하면 비에너지 입력은 상당히 저하되고 방출온도는 1차적으로 원료 공급 속도에 비례한다. 반대로 토출량을 증가하면 카본블랙 분산도가 약간 저하한다. 반면 무니 점도는 원료 공급 속도를 증가 시킴으로써 증가한다. 이런 결과는 혼합 품질의 점도가 크게 향상되는 것이 원료 공급 속도에 의해서 상당히 영향을 받는다고 말할 수는 없다. 그러나

Table 3. 연속식 혼합과 회분식 혼합에 의해서 제조된 천연 고무 배합물의 성질

Rubber	Bale	Powder
Mixing time	mastic+6min	50 sec
Dispersion degree (%)	96	98
Mooney viscosity (ML ₁₊₄)	50	48
Vulcam. torque S' _{max} -S' _{min} (dNm)	15	14.5
Scorch time (min)	5.5	4.5
Tensile strength, σ _{max} (MPa)	31	30.5
Elongation at break, ε _b (%)	520	530
200% modulus (MPa)	8.0	8.0
Hardness (shore A)	64	64

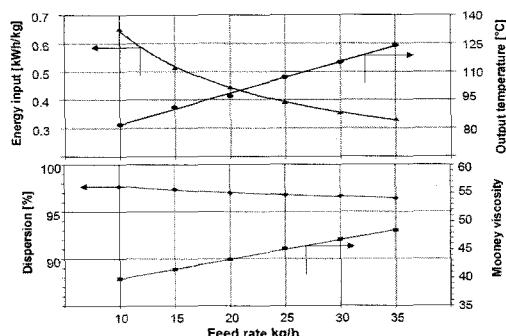


Figure 3. 분말형 고무의 압출기 투입 속도의 변화가 공정과 물성에 미치는 영향 ; 비에너지 입력, 출력 온도, 카본블랙 분산도와 무니 점도.

이러한 결과로 인하여 발생한 토출 온도의 상승은 최적 스크류 배열에서의 배기 부분과 냉각 영역을

설정함으로써 해결할 수 있다.

3.2 고무 혼합과 물질의 성질

최적 스크류 배열(Table 2)은 실험실용 TSE에서 연속식 컴파운딩 실험의 수행을 위하여 사용된다. 분말형 고무와 예비 혼합물 1(premix 1)은 압출기 내 제1 계량 영역(배럴 0)으로 공급된다. 이 스크류 디자인에서 가장 효율적인 압출기 영역인 배럴 1에서는 공급된 원료가 완전히 스크류 안에 채워져야 하고 가소화하여 분말형 고무/카본블랙 뱃지의 집중적인 혼합이 이루어져야 한다. 가장 먼저 존재하는 스크류 혼합 영역에서는 스크류내에 원료의 충진 정도가 커지고 전단력이 크며 체류 시간이 긴 특징을 가지고 있다. 결론적으로 높은 압력과 온도가 검출된다. 니팅 블록은 정-역 펌핑 단위로 구성되어 있고 80°C 온도를 유지하는 제 1 혼합 영역에 위치한다. 그 다음 영역은 혼합 공정 중에 발생하는 증발열을 제거하는 배기구를 가지고 있는 냉각 영역이다. 또한 수송용 스크류 요소는 분산 혼합을 필요로 하면 한 개의 CME와 함께 위치하고 마지막 단계에서 가류제를 투입할 필요가 있을 때는 다각형 스크류 요소와 함께 사용한다. 이러한 분배형 혼합 영역은 상대적으로 낮은 전단응력과 짧은 체류시간과 적당한 온도로 특징지어진다.

예비 컴파운딩 압출 실험은 25 kg/hr의 원료 공급 속도에서 행하며 비교를 위해서 연속식과 회분식 혼합 물질을 이용하여 실험을 수행하였다. Table

3에서 분말형과 배일형 고무 배합물과 가류물의 유변학적 성질과 물리적 성질에 대한 자료를 비교하였다. 분명한 것은 분말형 고무와 배일형 고무 배합물의 물성들은 절대적으로 비교할 만하다. 연속식 혼합 방식에 의해서 혼합된 배합물의 혼합 품질은 밀폐식 혼합기에서 수행된 배합물의 혼합 품질보다 혼합 시간의 큰 차이를 보임에도 불구하고 약간 양호한 결과를 갖는다. 실험용 이축 압출기를 이용하여 원료 공급 속도(Table 1에 표기된 배합표)를 50 kg/hr로 변화시켰다. 그러나 토출량의 점차적인 증가는 이축 압출기의 상한 토크를 유지하면서 스크류 회전수를 동시에 증가시킬 수 있다. 결론적으로 실제 온도계에서 측정된 압출물의 온도 역시 110°C 까지 상승한다. 이 압출물의 온도는 분명히 상한 허용 온도(125°C~130°C) 아래이고 아마도 최대 스크류 회전수를 넘어서면 압출물의 온도 또한 증가할 수 있다.

3.3 큰 규모 이축 압출기를 사용한 연속식 혼합

실험실 규모의 이축 압출기에 의해서 기본적인 실험을 바탕으로 최적화된 연속식 혼합 공정은 지금 기준의 생산 조건에서 더 높은 토출량이 가능한지를 비교하였다. ZE-60-A-UTX 이축 압출기를 이용하여 큰 규모 형태의 컴파운딩을 동일한 원료로서 실시하였다. 그러나 전에 실시했던 최적 스크류 디자인을 다시 이용할 수 없는 이유는 특히 관련 때문이었다. 결론적으로 스크류 조합은 특허화

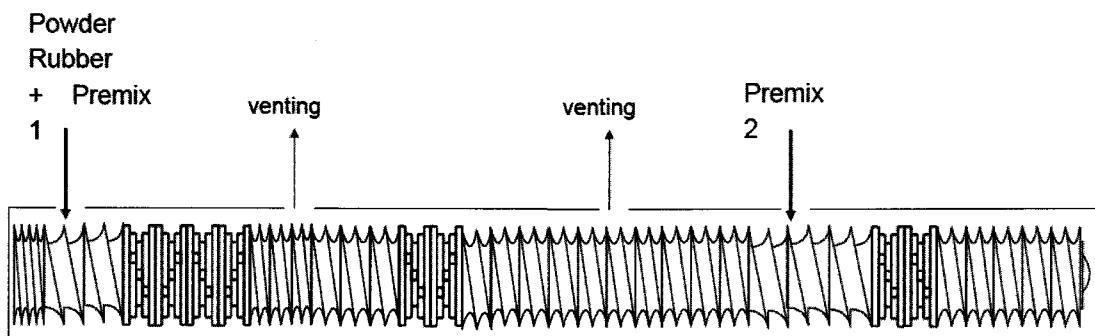


Figure 4. 분말형 고무 컴파운드의 큰 규모 이축 압출 작업에 사용된 스크류 요소 배열.

Table 4. 실험실용과 큰 규모의 연속식 혼합 압출 공정 간의 공정 변수 비교

Twin-screw extruder	FTX-80 (D=37 mm)	ZE60-A-UTX (D=65 mm)
Throughput (kg/h)	50	200
Screw speed (1/min)	480	150
Discharge temperature (°C)	111	123
Specific energy input (kWh/kg)	0.28	0.27
Mixing time (sec)	25	65
Dispersion degree (%)	96	95
Mooney viscosity (ML ₁₊₄ @100°C)	48	48
Vulc. Torque S _{max} -S _{min} (dNm)	14	13.5
Scorch time (min)	3.9	3.6

된 스크류 혼합 요소를 사용하지 않는 이축 압출기를 사용하여 실험을 수행하였다. Figure 4에서 큰 규모 컴파운딩 실험을 수행하는데 사용한 스크류 배열을 설명하고 있다. 이 결과에 의하면 실험실용 TSE에서 사용했던 배기구 다음에 위치했던 특수한 혼합형 스크류 요소는 재래식 정-역 펌핑 니팅 블록으로 대체하였다. 반면에 낮은 전단 정-펌핑 KB는 가류제와의 혼합에 사용되었다. 큰 규모 압출 공정의 데이터와 중요한 매개 변수는 배출 온도에서 토출된 배합물에 대해서 결정되고 Table 4에서는 가장 높은 토출량을 기록했던 실험실용 압출 실험과 큰 규모용 압출 실험 내용을 비교하였다. 분말형 고무 배합물의 가공에는 큰 규모 이축 압출이 적절하다. 실험실용 이축 압출에서는 낮은 토출량과 알맞은 방출 온도를 나타내지만 큰 규모 이축 압출에서는 200 kg/hr의 큰 토출량과 약 120°C의 압출물 온도를 유지하고 낮은 비에너지 입력을 기록하고 있다. 또한 이 데이터는 기존의 스크류 혼합 요소와 공정 거동 개념에 근거를 두어서 매우 추천할 만한 결과를 보인다. 분명한 것은 두 가지 압출 공정으로 수행된 배합물의 혼합 품질은 대체로 비슷하고 이 결과들은 스콧치(scotch) 안정성도 보이고 있다.

4. 결 론

분말형 고무 배합물의 이축 압출기를 이용한 연속식 혼합 공정의 개발로 인하여 여러 가지 상호간의 목적인 좋은 품질, 낮은 온도에서의 최대의 토출량 등의 결과를 얻는 데 있다. 이 공정의 기초적인 것은 스크류 내의 다른 지점에 위치한 혼합형 스크류 요소를 포함하는 최적 스크류 배열이다. 분말형 고무는 초기부터 카본 블랙 분산도가 양호해지므로 적절한 스크류 요소를 포함하는 혼합 영역을 만들어서 원하는 압출물 물성을 얻을 수 있다. 화학 배합제의 혼합과 관련하여 낮은 전단 혼합 영역이 필요하다. 스크류 회전수의 증가는 토출 속도의 상승을 얻을 수 있다. 분말형 고무 컴파운드의 큰 규모의 이축 압출 공정은 좋은 결과를 제공한다.

참 고 문 헌

- D. Shaw, *European Rubber Journal*, **184**, 30 (2002).
- R. F. Grossman (ed.), "The Mixing of Rubber", Chapman & Hall, London, (1997).
- F. Borzenski, *Rubber World*, **224**, 45 (2001).
- U. Gorl, K. H. Nordsiek, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **51**, 250 (1998).
- U. Gorl, M. Schmitt, A. Amash, M. Bogun, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **55**, 23 (2002).
- E. T. Italiaander, *Rubber Technology International*, **96**, 26 (1996).
- W. A. Ploski, P. K. Williams, *Rubber World*, **225**, 23 (2002).
- R. Uphus, O. Skibba, R. H. Schuster, U. Gorl, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **53**, 279 (200).
- A. Amash, M. Bogun et. al., *Plastic Rubber Composites*, **30**, 401 (2001).
- A. Amash, M. Bogun, R. H. Schuster, U. Gorl, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **55**, 367 (2002).
- A. Amash, M. Bogun, R. H. Schuster, U. Gorl, *Rubber World*, **226**, 19 (2002).