

자동차 타이어용 고무의 가공 기술

신 경 철

1. 서 론

가장 최초의 성공적인 고무 가공 기술은 Charles Macintosh^{1, 2}가 1820년대에 고안한 것으로 방수 목적으로 휘발성 고무 용액을 만들어서 Textile fabrics에 코팅하는 기술이다. Macintosh는 영국 Manchester에, Thomas Hancock는 London에 처음으로 공장을 건립하였다. 1830년대에 Edwin Chaffee³와 Charle Goodyear^{4, 5}는 mill, calender와 가류용 molding기술을 개발하였다. 이 개발로 하여금 Farrel Foundry & Machinery와 Birmingham Iron Foundry라는 mill과 calender^{6, 7} 제조회사를 만들었고 유럽에 수출되었다.

1870년에 고무와 gutta percha용 screw extruder^{8~10}의 개발로 인하여 Francis Shaw and Compay¹¹란 영국 회사와 John Royal이라는 미국 회사가 설립이 되었고, 독일에서는 Hannover에서 extrusion과 calendering을 위한 고무 가공용 기계 제작소가 번창하게 되었다. 이들 중에서 Paul Troester Maschinenfabrik¹²과 Hermann Berstorff Maschinenfabrik은 19세기말에 설립된 유명한 회사들이다.

20세기는 타이어 산업의 성장과 유기 가류 촉진제의 개발이 자동차 산업의 발전으로 연결이 되어 internal mixer의 개발로 이어졌고 처음으로 Werner & Pfleiderer^{9, 11, 13, 14}회사가 설립되었다. Werner & Pfleiderer는 특히 소송과 관련되어 Birmingham Iron Foundry회사에서 그의 internal mixer개발^{7, 9, 14~16}의 계기가 되었고 1927년에 이 회사는 Birmingham Company로 바뀌었다.

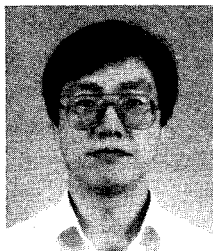
타이어 제조공정의 기본적 골격은 internal mixer, extruder, calender, building machine과 가류 press등인데, 이런 system은 과거 반세기 동안 변함이 없었다. Internal mixer는 많은 발전을 하여 computer control

system과 Francis Shaw & Company¹⁷와 Werner & Pfreiderer Co.¹⁸에서 개발된 intermeshing rotor와 Pomini-Farrel SpA에서 만든 VIC¹⁹(Variable Intermeshing Clearance)Rotor등이 개발되었고 또한 초기에 사용하던 hot-feed extruder는 점차 cold-feed extruder로 교체되면서 정교한 구조로 되어 있는 pin barrel extruder^{20~23}와 computer control system도 채용되고 있다.

본 기고에서는 전반적인 고무 가공 기술(processing technology)의 기본 개념과 고무의 점탄성적 성질(viscoelastic property)과의 관계를 중심으로 각 공정에서의 고무 합성물(rubber compound)의 흐름 거동의 특성과 이들의 특성 해석 방법(characterization)을 타이어 제조 공정과 관련시켜 설명하도록 한다.

2. 고무의 유변학적 성질

여기서는 고무 합성물에 관하여 논하기로 한다. 실험적 연구가 1930년대^{24, 25}부터 시작되었지만 본격적으로는 고무 합성물에서 yield value와 thixotropic 특성이 존재한다고 알려진 것은 1980년대부터이다.



신경철

1980 인하대학교 공과대학
화학공학과(학사)
1986~ Univ. of Akron, 고분자공학과
1989 (석사)
1989~ Univ. of Akron, 고분자공학과
1994 (박사)
1980~ 한국타이어(주) 중앙연구소
현재 (선임연구원)

Rubber Processing Technology of the Tire Industry

한국타이어(주)중앙연구소 재료부(Kyung-Chul Shin, Material Development Department, R & D Center, Hankook Tire Mfg. Co., Ltd.)

1931년, Scott²⁵은 고무-충진제 혼합물에서 충진제 양을 많이 가할 경우 yield value를 발견하고 yield value 이상의 shear stress에서의 shear stress-shear rate behavior를 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\sigma = Y + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

이것은 Dillon과 Johnson²⁴이 capillary rheometer를 이용하여 증명이 되었다. (1)식은 Scott-Herschel-Bulkley²⁶식이라고도 한다.

1962년에 Russia의 Zakharenko²⁷가 rubber-carbon black compound에서 yield value를 발견하였고, 1972년에 Vinogradov²⁸ 역시 비슷한 결과를 얻었다. 비슷한 시기에 Chapman과 Lee²⁹에 의하여 Talc-PP compounds에서, White와 Minagawa³⁰는 TiO_2 -PE compound를 이용하여 yield value의 존재를 발표하였다.

1982년에 White교수는 butadiene-styrene copolymer,^{31~36} polyisoprene,^{32~34, 37} polychloroprene³⁴과 ethylene-propylene ter-polymer^{34, 28} 와의 compound에서도 yield value를 발견하였다. 정형적인 rubber compound의 yield value를 표 1에서 나타내고 있고 White^{33, 34, 39}는 다음 식으로 나타내고 있다.

$$\sigma = Y + \frac{A\dot{\gamma}}{1 + B\dot{\gamma}^{1-n}} \quad (2)$$

일반적으로 yield value를 얻기 위해서는 직경이 작은 충진제는 0.15 volume fraction 이상 요구되는 것으로 밝혀졌다.

Yield value Y와 shear viscosity는 particle loading이 증가하고 particle size가 감소할수록 증가한다. Rubber Compound에 대해서 yield value는 50kPa에서 100kPa이며 power law index는 0.2이다. 최근에 Osanaiye³⁸는 매우 낮은 shear stress에 rubber-carbon black compound로 creep 측정을 하였고 어떤 stress값 이하에서는 flow가 일어나지 않는다는 것을 발견하였다.

한편 rubber-carbon black compound의 transient 거동(behavior)에 대하여 Mullins and Whorlow^{40, 41}가 1950년에 보고한 바에 의하면 gum rubber에서 보이지 않는 time-dependent thixotropic effect가 rubber-carbon black compound에서 나타난다고 발표하였고 만약 gum elastomer에 shear를 가하고 정지한 후 다시 shear를 쬔은 시간 안에 가하면 물질은 초기의 변형 history를 기억하고 초기상태에서 받았던 shear보다도 더 낮은 stress로 응답을 한다. 만약 정지 시간이 1분이상이 되면 과거의 모든 history를 잊어버리고 gum의 stressresponse는 원래의 상태로 된다.

표 1. Parameters Y, A, B, K and n of the Scott-Herschel-Bulkley(Eq. 1) and White et. al.(Eq. 2) Models for Rubber Compounds from Shin et. al.³³

Material	C/B type	Vol. Fraction	Y (kPa.)	K=A/B (kPa. · sec)	A (kPa. · sec)	B (sec ¹⁻ⁿ)	n
NR	N220	0.2	119	134.5	73	0.54	0.21
	N550	0.2	79	105	97	0.93	0.20
	N762	0.2	62	89	1268	1.43	0.20
SBR	N220	0.2	130	200	1770	8.85	0.225
	N550	0.2	82	187	7130	3.82	0.21
	N762	0.2	62	140	12970	92.65	0.255
NR	N330	0.2	63	103	587	5.63	0.175
	N330	0.3	138	104	330	3.17	0.18
	N326	0.2	65	108	4500	41.5	0.2
SBR-1500	N330	0.2	60.3	132	704	5.32	0.22
	N330	0.3	158	141	1030	7.31	0.19
	N362	0.2	13	142	586	41.33	0.195
CR	N330	0.2	56	113	178	15.8	0.22
EPDM	N330	0.2	57.6	176	500	31.3	0.17

한편 compound에서는 끊임없이 structure를 증가시키기 때문에 storage가 길면 길수록 structure를 break-up하고 steady shear flow를 위해서 더 높은 transient stress가 필요하게 된다. Montes³²는 이러한 문제점들을 연구하였는데 전형적으로 storage가 transient stress에 미치는 영향을 나타내는데 storage time이 길어질수록 stress transient overshoot이 더욱 커진다. 충분히 오랜 storage time이면 처음 조건보다 증가된다.

Lobe와 White⁴²는 strain을 가하였을 경우의 stress relaxation을 PS-CB compound에서 측정하였고 stress가 zero로 decay하지 않고 yield value와 거의 비슷한 값으로 도달되는데 Monte³² 역시 rubber-CB compound에서 비슷한 현상을 발견하였다.

Rubber-CB Compound에서의 dynamic viscosity $\eta(\omega)$ 와 complex viscosity $\eta^*(\omega)$ 에 대한 많은 연구가 행하여졌는데 Nakajima⁴³는 flexible chain polymer melts에 적용되었던 Cox-Merz rule⁴⁴은 filled polymer나 elastomer에는 더 이상 적용이 안되는 것을 발견하였다. 일반적으로 $\eta^*(\omega) > \eta(\dot{\gamma})$ 의 부등식이 성립되고 complex viscosity가 상당히 크다.

3. Boundary Conditions

Rubber Compound와 steel 표면과의 boundary condition에 관하여 오래 전부터 관심을 보여 왔는데 Mooney⁴⁷가 1928년에 U.S. Rubber Company에서 미가류고무의 가공성을 연구할 때 처음으로 고무와 금속 표면과의 slippage에 관심을 갖기 시작하여 1931년⁴⁶에 발표

한 paper에서는 coaxing cylinder와 capillary rheometer에서 slippage를 결정하는 방법을 발표하였고 1936년에 coaxial cylinder rheometer를 이용하여 천연고무의 shear viscosity를 측정하였다. 이때 Mooney는 cylinder와 rotor 표면에 slippage를 방지하기 위하여 groove를 만들어서 실험을 행하였다.

1950년대에 Mooney와 Black⁴⁷은 slit die를 갖춘 extrusion에서의 slippage를 연구하였고 1954년에 Decker와 Roth⁴⁸는 Mooney shearing disc rheometer에서 여러 가지 실험을 행하였다. 그들은 모두 shear viscosity가 shearing disk에 새겨져 있는 groove의 깊이와 rotor surface에 coating되어 있는 metal의 종류와의 관계를 규명하였고, 다시 Mooney⁴⁶가 serrated rotor와 smooth rotor에서의 slippage를 Mooney viscometer에서 비교 측정하였고 그 결과로서 rubber 특히 SBR에 soap과 같은 물질을 첨가하면 slippage가 발생하는 것을 발견하였다. 또한 rotor에 polytetrafluoroethylene을 coating하면 slippage 때문에 torque가 크게 감소하는 것을 볼 수 있고 1958년에는 slippage를 정량화 하기 위하여 slip velocity⁴⁹를 언급하였다.

Mooney가 retirement한 이후에 20년 동안에는 뚜렷한 업적이 없었고, 1980년에 Avon Rubber의 Turner와 Moore⁵⁰는 Controlled-pressure rotational rheometer를 제작하여 rubber CB compound의 rheological and slip flow characteristics를 연구하였다. 처음에는 butyl rubber를 이용하여 실험을 하였고 이들은 동일 torque rotor speed값이 나타났으나 nitrile rubber와 high loading filler를 첨가한 compound에서 ground rotor와 polished rotor를 비교한 경우에는 torque값이 polished rotor에서 상당히 낮게 나타나 slip이 존재한다는 것을 증명하였다. Slip은 ethylene-propylene terpolymer에 highly loaded filler와 oil이 첨가된 compound에서도 발견되어서 결국에는 가해진 pressure에 의해 slip은 적어지고 온도가 높을수록 커지게 된다.

1988년에 Univ. of Akron의 Montes³²는 Turner와 Moore⁵⁰가 사용하였던 방법으로 multispeed Mooney viscometer를 제작하여 여러 pressure level에서 여러 elastomer rotor speed에 따른 torque의 변화량을 측정하였다. 0.5MPa에서 torque가 갑자기 감소하였는데 이는 slippage때문이라고 생각되며 만약 처음에 low pressure가 가해지고 계속해서 pressure가 가해지면 torque가 갑자기 증가하고 이런 현상은 polymer와 rotor와의 갑작스러운 adhesion의 발생으로 사라지며 만약 pressure를 제거하면 torque가 천천히 decay away한다. slippage가 시작되는 rotor에서 제거된 rubber cap에서 발견될 수 있다. 즉 rotor바깥쪽에서 시작하여 안쪽으로 진행된다. 이런 연구는 Han⁵¹과 White⁵²등에 의해서 발

견이 되었고 이들은 slippage가 시작되는 critical pressure가 PTFE를 제외하고 어떤 종류의 metal과 관계없이 약 0.2MPa 정도인 것으로 추측된다. 그러나 low pressure에서 brass와 copper가 가장 높은 shear stress를 나타내고 그 다음은 aluminum이고 마지막으로 PTFE이다. 일반적으로 slippage는 smooth와 serrated rotor에서는 같은 critical pressure에서 발생되지만 slippage region에서는 serrated rotor에서 높은 shear stress를 나타낸다.

Akron대학의 Dr. Brzoskowski^{53~55}는 porous metal로 만든 die를 통하여 extrusion 실험을 행하였는데 air pressure가 0.2MPa에서 die axis 방향으로 pressure gradient가 갑자기 낮아지는데 이 결과는 slippage development의 증거로 표시되고 있다.

4. Rheological Measurements

A. Parallel Plate and Sandwich Rheometer

개념적으로 가장 간단한 형태의 rheometer로서 material을 두개 또는 세개의 parallel plate 사이에 놓고 중간 plate의 속도 V 가 움직이게 하는 장치로서 Zakharenko²⁷, Middleman⁵⁶, Goldstein⁵⁷, Furuta⁵⁸, Lobe and White⁴², Toki and White³⁵, Montes³², Osanaiye³⁸등 여러사람이 이 장치를 이용하여 rubber-CB compound의 yield value, low shear rate에서의 shear viscosity를 측정하였다. 이 장치에서 계산되는 shear rate와 shear stress는 다음 식으로 계산된다.

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{H} \quad (3)$$

여기서 H 는 plate간의 간격을 나타내고 V 는 moving plate의 속도이다.

$$\sigma_{12} = \frac{F}{2A} = \frac{F}{A_0 - VWt} \quad (4)$$

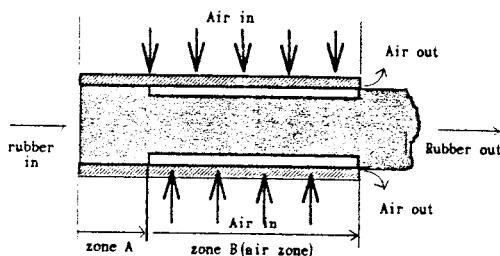


그림. 3.1. Effect for air pressure in porous metal air-lubricated die.

여기서 Vwt 항목은 sandwich surface의 decreasing active surface 면적을 나타내며 W 는 sandwich plate의 폭이고 t 는 experimental time이다.

B. Biconical Rheometer

Cone-plate와 biconical rheometer의 개념은 1940년대에서 시작되었고 cone-plate rheometer는 Freeman과 Weissenberg⁵⁹의 'rheogoniometer'에서 유래되고 normal stress도 측정할 수 있는 장치였다. Biconical rheometer는 Piper와 Scott⁶⁰에 위해서 고안이 되어 rubber에 응용이 되었고 Turner와 Moore⁵⁰, Montes³²등에 의해 유사한 장치들이 만들어졌다. Cone-plate geometry의 최대 장점은 작은 cone 각도이고 cone과 plate간의 gap에서 shear rate가 일정하다는 것이다. Shear rate의 계산은 다음과 같다

$$\gamma = \frac{\Omega}{h(\gamma)} = \frac{\Omega}{\gamma \tan \alpha} = \frac{\Omega}{\tan \alpha} \quad (6)$$

여기서 $h(\gamma)$ 은 cone에서부터 plate까지의 수직거리이고 α 는 cone과 plate간의 각도이다. Shear stress는 Torque M 으로부터 계산되며 다음과 같다.

$$M = \int_0^R 2\pi\gamma \sigma_{12} = \frac{4\pi R^3}{3} \sigma_{12} \quad (7)$$

C. Shearing Disk Viscometer

Shearing disk viscometer는 1943년 Mooney⁶¹에 의해서 고안이 되어 rubber sample의 quality control에 사용되기 시작하여 rubber 산업에 중요한 역할을 하였다.

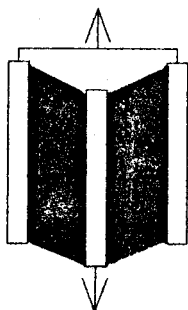


그림. 4.1. Sandwich rheometer.

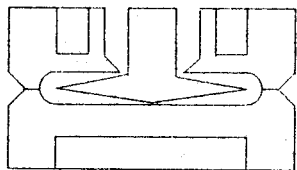


그림. 4.2. Biconical rheometer.

두개의 disk 사이에서의 shear rate는

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r\Omega}{h} \quad (8)$$

여기서 h 는 disk간의 거리이고, Ω 는 disk의 회전속도이다. Torque X 은 다음과 같다.

$$M = \int_0^R 2\pi r^2 \sigma_{12} dr \quad (9)$$

여기서 σ_{12} 는 γ (Radius)에 따라 변한다.

(9)식을 적분하여 R 을 대입하면 다음과 같다.

$$\sigma_{12}(R) = \left(\frac{S+3}{4}\right) \left(\frac{2M}{\pi R^3}\right) \quad (10)$$

여기서 $S = d \log M / d \log \Omega$ 이고 power law fluid에서 $S \sim n$ 이다. Shearing disk viscometer에서 torque M 은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$M = 2 \left[\underbrace{\int_0^R 2\pi r^2 \sigma_{\theta z} dr}_{\text{surface}} + \underbrace{2\pi R^2 H(\sigma_{\theta z})_R}_{\text{periphery}} \right] \quad (11)$$

여기서 F 는 disk의 두께이고 torsional shear stress는 식(10)과 유사하고 다음과 같다.

$$\sigma_{\theta z}(R) = \frac{S+4}{3} \left(\frac{2M}{\pi R^3}\right) F \quad (12)$$

여기서 function F 는 Nakajima와 Harrel⁶²에 의해 결정된 것이다.

이 장치를 이용하여 Mooney⁶³는 elastic recoil을 측정하였고, Bayer AG의 Koopmann and Kramer⁶⁴는 stress relaxation을 측정하는 Mooney viscometer를 개발하였다.

D. Capillary Rheometer

Capillary rheometer는 fluid의 viscosity를 측정하는 가장 오래되고 널리 사용되고 있는 tool로서 1920년대에

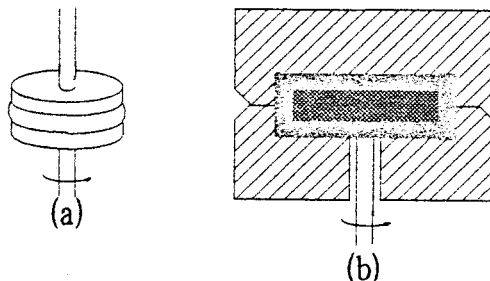


그림. 4.3. Shear disk viscometer : (a)parallel disk and (b) Mooney.

서 1930년대에 근대 유변학을 연구하는 자들에 의해 모든 계층의 complex fluid에 사용되었다.

Capillary rheometer의 기본 개념은 작은 직경의 tube을 통한 압출 공정에서의 압력 손실이 capillary wall에서의 shear stress와 shear rate와의 관계를 나타내는 장치로 die를 통한 총 pressure drop이 die내에서의 pressure drop과 die 양 끝에서의 pressure drop의 합이고 다음 식으로 나타나고 있다.

$$P_T = \Delta P_e + \Delta P_c \quad (13)$$

ΔP 와 wall shear stress와의 관계는 간단한 force balance에 의해서

$$\pi D L (\sigma_{12})_w = \left(\pi D^2 / 4 \right) \quad (14)$$

다시 바꾸어 쓰면

$$(\sigma_{12})_w = D \Delta p / 4L \quad (15a)$$

$$P_T = \Delta P_e / 4(\sigma_{12})_w L / D \quad (15b)$$

Mooney and Black⁴⁷, Bagley⁶⁵가 언급하였듯이 Δp_e 는 Δp 에 비하여 크다. 따라서 L/D 가 다른 여러개의 die를 사용하여 p_T 와 L/D 와의 graph에서 기울기로부터 wall shear stress를 구한다. 이것을 Bagley plot이라고 한다. 식(15)에 대한 discussion은 capillary위에 있는 Barrel의 diameter가 die의 diameter보다 커서 생기는 pressure loss 때문에 고려되어진 것이다.

Capillary wall shear rate는 Weissenberg⁶⁶가 고안한 방법으로 얻을 수 있다. Shear stress는 radius에 linear하게 변화하므로

$$\sigma_{12}(\gamma) = (\sigma_{12})_w (\gamma / R) \quad (16)$$

식(16)을 extrusion rate로 다시 정리하면

$$Q = \int_0^R 2\pi r \gamma_1 dr = \frac{\pi D^3}{(\sigma_{12})_w} \int_0^{(\sigma_{12})_w} Z^2 \left(-\frac{d\gamma_1}{dr} \right) dz \quad (17)$$

식(17)은 $(\sigma_{12})_w$ 에 대해서 $32Q/\pi D^3$ 를 미분하고 Leibnitz rule을 Integral의 differentiation에 이용하여 capillary wall shear rate를 구하면

$$\gamma = \left(-\frac{d\gamma_1}{dr} \right)_w = \left(-\frac{3n+1}{4n} \right) \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (18a)$$

$$\text{여기서 } n = \frac{d \ln(\sigma_{12})_w}{d \ln(32Q/\pi D^3)} \quad (18b)$$

따라서 식(16)과 식(18)로 shear viscosity를 구할 수 있다.

Mooney⁴⁶는 식(17)을 이용하여 slip을 구하고 어떻게 capillary wall에서 slip을 결정할 수 있는지를 계산하였다.

$$Q = \int_0^R 2\pi r \gamma_1 dr$$

$$= \frac{\pi R^2}{4} v_s + \frac{\pi D^3}{8(\sigma_{12})_w} \int_0^{(\sigma_{12})_w} \left(-\frac{d\gamma_1}{dr} \right) dz \quad (19a)$$

또는

$$\frac{8Q}{\pi D^3} = \frac{2v_s}{D} + \frac{1}{(\sigma_{12})_w} \int_0^{(\sigma_{12})_w} Z^2 \left(-\frac{d\gamma_1}{dr} \right) dz \quad (19b)$$

식(19b)에서의 Integral은 die wall shear stress와 관계가 있다.

$$\gamma_s^1 = \left[\frac{\partial(4Q/\pi D^3)}{\partial(1/D)} \right] (\sigma_{12})_w \quad (20)$$

Capillary rheometer는 1920년^{67~73}대 이래로 rubber industry에서 quality control용으로 사용되어졌지만 1970년대말에 Monsanto에서 제창하였듯이 viscosity가 상대적으로 molecular weight와 molecular weight distribution에 insensitive한 high shear rate에서의 값을 얻기 때문에 이것이 major problem으로 밝혀지고 있다. 게다가 gum elastomer는 unstable flow region이 발생되곤 한다.

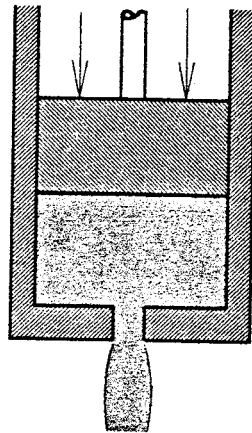


그림. 4.4. Capillary rheometer.

E. Compression Rheometer

Compression rheometer는 Scott²⁵에 의하여 power law fluid에 응용이 되고 기본적으로 laminar shearing flow이고 fluid가 disk 바깥쪽으로 움직인다. 기본적인 식은

$$\pi r^2 \left(-\frac{dH}{dt} \right) = \int_0^H 2\pi r v_r(z) dz \quad (21)$$

두개의 disk 사이에 작용되는 pressure field는 중심에서 최대이고 pressure gradient는 shear stress와 관계가 있고 다음과 같다.

$$\sigma_{rz}(r) = \left(z - \frac{H}{2} \right) \frac{\partial p}{\partial r} \quad (22)$$

Scott의 model에서는 power law fluid로 가정하였을 경우

$$K \left(-\frac{dv_r}{dz} \right)^n = \left(z - \frac{H}{2} \right) \frac{\partial p}{\partial r} \quad (23)$$

식(23)에서 velocity field $v_r(z)$ 가 결정된다. Compression force F 와 $d(\gamma)$ 의 관계로부터

$$F = - \int_0^R 2\pi r p(r) dr \quad (24)$$

식(24)는 다음과 같이 된다.

$$F = 2\pi \left(\frac{2n+1}{n} \right)^n K \frac{R^{n+3}}{n+3} \frac{1}{H^{2n+1}} \left(-\frac{dH}{dt} \right)^n \quad (25)$$

Shear rate와 shear stress는 다음과 같다.

$$\dot{\gamma}(R) = -\frac{dv_z}{dz} = \left[\frac{2n+1}{n} \right] \left(\frac{R}{H} \right) \left(-\frac{1}{H} \frac{dH}{dt} \right) \quad (26)$$

$$\sigma_{12}(R) = \sigma_{rz}(R) = \frac{n+3}{4} \left(\frac{H}{R} \right) \frac{F}{\pi R^2} \quad (27)$$

Compression rheometer는 William³⁶, Van Rossem and van der Meijden⁷⁴에 의하여 연구되기 시작하여 1920년대에 Firestone Tire and Rubber Company³⁶와 B.F. Goodrich Company^{75, 76}에서 quality control용으로 compression plastomer를 사용하다가 1930년대에 Baader^{77~83} and Continental Gummiwerke에서 'Defo'라고 부르는 비슷한 기기를 고안하였다. 이 기기는 제2차 세계대전중에 I.G. Farbenindustrie에서 Buna S.

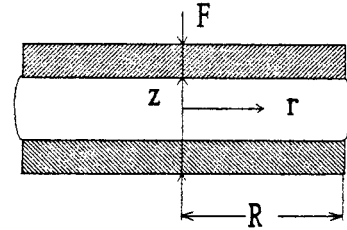


그림. 4.5. Compression rheometer.

합성고무를 시험하기 위해서 사용되어졌다. 전쟁후에 Defo에 대한 관심이 없어지고 Mooney viscometer가 그 자리를 차지하게 되었다. Bayer AG의 Koopermann^{64, 84~86}은 매우 정교하고 수준급의 Defo를 Haake Messtechnik으로 하여금 제작토록하여 현재 사용하고 있다.

F. elongational Rheometer

최초의 elongational rheometer는 Ballman에 의해서 고안되었으며 수직으로 specimen을 부착하고 그 시료를 cross-head speed로 잡아당기도록 되어 있다. 그 stretch ratio는

$$\dot{\gamma}_E = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} \quad (28)$$

여기서 L 은 sample의 길이이다. 만약 시간이 constant 이면 $L(t)$ 는 반드시 식(29)처럼 증가하게 된다.

$$L(t) = L(0)e^{\int E^t} \quad (29)$$

Stress는 다음과 같다.

$$\sigma = F(t)/\pi R^2(t) \quad (30)$$

여기서 R 은 sample radius이다.

Cotton과 Thiele⁸⁷은 elastomer에 대해서 uniaxial elongational flow를 연구하였다.

5. Processing Technology

A. Mixing Technology

타이어 제조 과정에서 처음 과정으로 '정련공정'이라고 부르고 rubber compound의 각종 ingredients를 mixing device를 이용하여 혼합시키는 과정이다. 이 과정은 제조 공정상 가장 중요한 과정이고 이 공정이 잘못되어 생산된 rubber compound는 차후에 이어지는 공정에서 모두 불량 발생하게 된다. 이 부분에서는 mixing device와 mixing mechanism, process 등을 중심으로 설명하기로 한다.

A.1 Mixer

Mixer의 구조는 두개의 counter-rotation rotor를 포함한 mixing chamber와 이 chamber 위 쪽으로 shaft (Ram)가 있어서 mixing이 시작될 때 ingredient를 chamber 안으로 밀어넣고 mixing중에도 chamber내의 ingredients를 계속 보존하는 역할을 한다. Mixing chamber 아래쪽에는 cycle이 끝날 때 열리는 drop door가 있고 mixed compound를 mixer 아래에 자리잡고 있는 two roll mill로 내려 보내준다.

Mixer에서 가장 중요한 부분은 rotor이다. Rotor의 origin은 Banbury^{15, 16}가 design한 것으로 이것은 non-intermeshing rotor이고 두개의 curved flight가 존재하여 chamber안의 rubber compound를 반대방향으로 pumping하는 역할을 하여 ingredient가 잘 혼합이 되도록 설계가 되어있다. 그 후에 internal mixer의 rotor design의 발전에 여러 사람들이 노력을 아끼지 않았는데 그 중에서 Werner & Pfleiderer의 Lasch and Frei⁸⁸, Goodyear의 Tyson and Comper⁸⁹, Bridgestone/Kobe Steel의 Sato et. al.⁹⁰등은 네개의 flight를 가진 rotor를 설계하였다. 이것은 two-flight rotor보다 dispersive mixing이 향상되어 요즈음의 Tangential type의 mixer는 대부분 four-flight rotor가 채용되고 있다.

또 다른 형태의 mixing chamber로 제작된 internal mixer가 Francis Shaw and Company의 Cooke¹⁷(Figure 5-3)와 Werner & Pfleiderer Co.의 Lasch and Stromer¹⁸에 의해서 고안되었다. 이들이 만든 internal mixer는 intermeshing rotor를 구비하고 이들 rotor는 같은 속도로 회전하도록 설계되어 있다. 한편 Italy의 Pomini Co.의 Passoni¹⁹도 intermeshing rotor를 개발하였는데 interrotor clearance를 control할 수 있도록 rotor축이 움직일수 있게 설계되어 있다.

전반적으로 internal mixer manufacturer를 살펴보면 tangential rotor internal mixer는 미국의 Farrel Corp., 일본의 Kobe Steel의 자회사인 미국의 Kobelco-Stewart Bolling Co., 독일의 Werner & Pfleiderer Gummitechnik(최근에는 Krupp Co.에서 거의 소유)과 이태리의 Pomini Co.이다. 일본에서는 Werner & Pfleiderer Gummitechnik의 license를 갖고 있는 미쓰비시중공업과 Kobe Steel Co.가 생산하고 있다. Intermeshing rotor internal mixer는 영국의 Francis Shaw and Company, 독일의 Werner & Pfleiderer Gummitechnik과 그의 license를 갖고 있는 일본의 미쓰비시중공업, 이태리의 Pomini Co.의 VIC(variable-intermeshing clearance) rotor와 Kobe Steel Co.가 있다.

A.2 Mixing에 관한 기본적인 연구

최근까지 internal mixer에 대한 basic study가 많지

않았다. 1979년에 Freakley and Wan Idris⁹¹가 최초로 non-intermeshing internal mixer에 투명한 유리를 장착하여 chamber내의 고무의 흐름을 볼 수 있는 'flow visualization'기법을 개발하였다. 후에 Bridgestone⁹²가 Kobe Steel Co.⁹⁰에서 rotor design을 최적화하는 목적으로 mixing에 대하여 연구를 하였고 이때는 투명한 polycarbonate chamber를 사용하였다. 최근에 Univ of Akron에서 Drs. Min and White^{93, 94}, Morikawa^{95, 96, 97}와 Drs. Kim and White^{98~100} 등이 Freakley and Wan Idris⁹¹와 유사한 장치를 이용하여 internal mixer내의 material motion뿐만 아니라 여러 종류의 elastomer와 mixing cycle을 비교 연구하였다.

보다 최근에 P.S. Kim and White¹⁰¹는 Cooke¹⁷의 intermeshing rotor와 기존의 nonintermeshing rotor를 비교 평가를 하였는데 bale homogenization, black incorporation과 oil absorption time이 nonintermeshing rotor에 비하여 intermeshing rotor internal mixer가 훨씬 빠르다는 결과를 발표하였다.

A.3 Mixing Operation

기본적으로 네가지 process로 구성되어 있는데 incorporation, dispersion, distribution과 plasticization 또는 viscosity reduction이다. Incorporation은 각각의 ingredient들이 cohesive mass를 형성하게 되는 step으로 Cotten¹⁰²은 incorporation step을 rubber와 carbon black이 서로 wetting이 된다고 정의하고 이 step에 의해 ingredient 사이에 있던 air가 빠져나간다고 표현하였고 또한 Nakajima^{103~106}는 이 step에서 rubber는 large deformation이 되고 breaking strain을 초과하여 이 step에서는 고무의 flow보다는 failure가 더욱 중요하다고 밝혔다. Nakajima는 또한 incorporation step은 두가지 병행된 mechanism으로 되어 있는데 첫째는 elastomer의 deformation이 carbon black의 agglomerate와 혼합이 되는 충분한 표면적을 제공하고 따라서 elastomer가 carbon black agglomerate를 감싸버린다. 두번째는 elastomer가 breaking strain을 지나쳐 fracture하게 된다. 이 상태에서 filler agglomerate와 혼합이 된다. 이러한 현상들은 internal mixer에서는 rotor의 design에 따라 다르겠지만 rotor사이, rotor tip과 chamber wall 사이에서 주로 일어난다고 보여주고 있다. Cotten¹⁰⁷은 elastomer의 crumbling(작은 조각으로 부수짐)과 tearing(찢겨짐)은 internal mixer내에서의 extensional flow region에서 rubber가 failure함에 따라 야기되고 rotor의 앞부분에서 발생한다고 주장하였다. 또한 extensional flow가 같은 small deformation rate에서는 shear flow보다 rigid한 agglomerate를 breaking up할 때나 incorporation에서는 보다 효과적이라고 언급하였다. 그러나 internal mixer는 high shear rate re-

gion을 제공하기 때문에 extensional flow는 실제로 mixing으로 인해 소요된 총 에너지의 일부분 밖에는 차지하지 못한다. Freakley and Wan Idris⁹¹는 low elongation을 가진 material은, 특히 mixer내의 volume fraction이 작은 경우에 Cotten이 말하는 crumbling과 tearing은 주로 rotor 뒤쪽에서 형성되는 빈 공간(void)에서 발생할 수 있다고 제안하였다. 분명한 것은 mixing process의 어떠한 model이라도 extensional flow와 shear flow를 함께 설명하여 주어야 한다.

Incorporation step에서 carbon black은 상대적으로 큰 agglomerate(10~100 μ m)를 형성하고 있지만, dispersion step에서 이 agglomerate들이 깨어져 1 μ m 이하로 부숩니다. Cotten은 carbon black의 final 분산도는 carbon black의 비교특성(morphology, surface activity 등)뿐만 아니라 mixing 조건(시간, 온도, total shear strain)에 따라 다르고 또한 rubber property (MWD, chemical structure)에 따라 다르다.

Dispersion step은 incorporation step보다는 higher shear stress와 energy input이 요구되고, 이 step에서 mixture의 physical property가 변화된다. 전형적인 rubber mix에서의 power consumption의 변화는 process의 step의 표시이고 end-product 물성의 변화와도 관계가 있다.

Cotten¹⁰⁸이 발표한 paper에 의하면 power consumption과 mixing stage의 관계의 복잡성을 표현했는데 power consumption chart에서 첫번째 peak는 elastomer의 투입과 ram의 down을 의미하며 두번째 peak는 elastomer의 wetting(incorporation)과 carbon black agglomerate의 break down dispersion과의 balance에 기인된다. 이것은 incorporation이 진행될 때 대부분의 carbon black이 large agglomerate로 존재하고 각 agglomerate 사이에 rubber가 occlude된 채로, 이 rubber/black agglomerate가 large filler particle로 작용을 하고 particle 내부의 rubber와 particle과 particle 사이에 높여있는 rubber 때문에 이것의 effective volume이 carbon black 자체의 것보다 크다. 이런 effective volume의 증가가 rubber mix의 viscosity를 증가시켜 준다. Carbon black이 잘 분산됨에 따라 occluded rubber의 volume이 작아지고 이런 action이 viscosity를 감소시켜준다. Distributive step은 dispersive step과 동시에 발생되며 black agglomerate의 작은 조각들을 골고루 분리하여주는 역할을 한다.

A.4 Operating Variables

Operating variable은 degree of mixing에 커다란 영향을 미치고 차후의 공정과도 관계가 있다. Operating variable에는 rotor speed, ram pressure와 chamber loading등이 있으며, 부수적으로 발생하는 temperature

control과 mixing cycle등이 있다.

Rotor speed는 total shear strain에 직접적으로 영향을 미치고, 실제로는 생산성을 고려하여 high rotor speed이면 dissipative heat에 의한 shear stress와 viscosity가 감소된다. 따라서 aggregate를 분산시키기 위하여 minimum shear force가 필요하기 때문에 온도상승은 rate of dispersive mixing을 감소시킨다.

Ram pressure는 ingredient를 mixing chamber내에 잘 보존시키는 역할을 한다. Ram pressure가 증가하면 mix내의 void가 줄어들고, rubber와 rotor surface간의 slippage가 감소하고 contact force가 증가하여 flow가 low temperature에서도 가능하다.

Chamber loading도 역시 최적화되어야 한다. 만약 overload되면 good dispersion을 얻기 위해서 mixing time이 더 필요하게 되고 이것은 temperature를 상승시켜 physical property에 영향을 미치게 한다. optimum chamber loading은 rubber의 종류와 type에 따라 다르고 filler, plasticizer도 변수이다. 따라서 Farrel Co.는 mixing 정도의 지침으로서 ram attitude recorder를 설치하기도 하였다.

B. Screw Extrusion Technology

이 과정은 타이어 공정에서 tread, sidewall, bead filler 등 tire component에서 shape을 요하는 반제품을 만드는데 사용되고, 여기서는 screw extruder의 발달 역사, basic research와 performance parameter등을 설명하겠다.

B.1 Screw Extruder

Screw extruder는 19세기말에 Francis Shaw, John Royle과 Payk Troester에 의해서 rubber industry에 소개되었고 원래의 rubber extruder는 hot-feed screw extruder였다. 이것은 two-roll mill에서 미리 예열된 strip으로 된 rubber compound를 extruder에 feeding하고 방식이고 screw 형태는 깊은 channel depth와 짧은 길이/직경비를 갖고 있었다.

1930년대에 Paul Troester Maschinenfabrik¹² Cold-feed screw extruder를 소개하였고 이는 예열하지 않은 rubber compound strip을 extruder에 feeding하는 방식이다. 이 extruder는 screw channel이 낮고 길이/직경비가 hot-feed screw extruder보다 길다. 최초의 cold-feed extruder로 생산된 extrudate(압출물)은 온도 분포의 차가 심하고 die로부터 빠져나왔을 때 distortion이 심하였다. Cold-feed screw extruder에서의 중요한 관건은 extrudate의 균일한 모양과 열적균형을 갖는 압출물을 생산하는 것이었다 1960년대에 cold-feed extruder의 quality를 향상시키려는 여러가지 시도가 있었다. 첫 번째로 Mailefer¹⁰⁹(Uniroyal Co.)는 barrier screw design을 소개하였다. 이것은 쉽게 flow되지 않는 materi-

al를 고립시키는 제2의 screw flight를 만들어서 이 material이 soften 할 때까지 screw에 남아 있도록 설계되어 있다. 이것이 미국의 NRM Co.(그 당시 Uniroyal의 license를 갖고 있음.)에 의해서 상품화하였고 'Plastiscrow'라 하였다. 원래의 목적은 Maillefer에 의해 thermoplastic의 solid bed의 melting을 목적으로 설계되었고 Geyer에 의해서 scorch된 고무를 분리하기 위해서 고안된 것이었는데 이것을 cold-feed screw extruder에 응용한 경우에는 extrudate의 distortion은 발생하지 않았지만 상대적으로 높은 온도의 extruder를 생산하였다. 계속해서 cold-feed screw extruder의 screw design에 대한 연구가 활발히 진행되어 Troester의 shear screw와 Lehnen and Menges^{111, 112}의 여러가지 모양의 screw들은 향상된 특성을 보여 주었다.

1970년대에 Institut für Kunststoff-verarbeitung과 Uniroyal의 Menges and Harms^{21~23}는 pin barrel cold-feed extruder의 사용을 제한하였는데 이것으로 extrudate의 열적 균일성(Uniformity) 및 dimension stability가 매우 향상되었다. 이 기계는 처음에는 Paul Troester Maschinenfabrik license를 갖고 생산하고 후에 독일의 Hermann Berstorff Maschinenbau와 Krupp Gummitechnik, Italy의 Pomini SpA, 일본의 Nakkatazoki의 미국의 Farrel Co. 등에서 제작 판매하고 있다.

B.2 Basic Studies

Screw extruder에서의 elastomer flow를 연구한 것은 Vila¹¹² and Pigot¹⁰³에 의해서 부터이다. Flow 특성과 Starvation에 관하여 Brzoskowski¹¹⁴와 Vergnes¹¹⁵가 devolatilizing screw extruder를 이용하여 관찰을 하였고, cold-feed extruder에서의 starvation study가 Kubota¹¹⁶에 의하여 행하여졌다. 그는 rubber compound의 screw에 채워지는 정도가 die pressure에 비례한다는 것을 밝혔다.

Rubber compound의 flow marker experiment가 Menges and Lehnen에 의하여 여러가지 screw type에 따라서 mixing과 homogenization characteristics를 평가하였다.

유사한 flow marker experiment가 cold feed rubber pin barrel extruder를 이용하여 Menges and Harms²³에 의해서 또한 최근에는 Yabushita¹¹⁷, Shin and White¹¹⁸에 의해서 보고되었는데 일반적으로 pin barrel section은 normal screw section에 비하여 mixing capability가 월등히 좋다고 한다. 또한 Shin and White¹¹⁸는 세가지 rubber compound로서 pin effect를 조사하였는데 pin의 사용으로 항상 homogenization은 향상하지만 그 정도는 사용된 rubber compound에 따라서 다른것을 밝혔다. 확실히 homogenizing character는 large extrud-

er에서는 temperature field와 관계가 있고 이것으로 pin barrel extruder가 thermally uniform한 extrudate를 생산하고 output 또한 향상시킬 수 있게 하였다.

B.3 Extruder Operating Characteristics의 조절과 결정

Screw extruder의 material flow는 네가지 flow mechanism이 있다. 그들 중의 두개는 drag flow와 transverse flow인데 drag flow는 screw rotational velocity, V 의 longitudinal component($V\cos\phi$)로서 screw flight와 평행한 방향이고, transverse flow는 transverse component($V\sin\phi$)로서 screw flight와 직각인 방향이다. Drag flow는 die쪽으로 흘러가는 material 때문에 발생이 되고 transverse flow는 heat transfer와 mixing에 중요한 circulatory flow 때문인데 이것은 extruder output에 큰 영향을 미치지 못한다.

Die와 screw geometry에 의해서 flow restriction이 발생하는데 이것은 screw channel을 따라서 발생하는 pressure gradient에 기인된 것이다. Maximum pressure는 die 근처에서 발생하고, 이것은 drag flow의 방향과 반대 방향으로 pressure flow 때문에 발생된다. Pressure flow는 barrel과 screw flight 사이의 clearance에서 leakage flow 때문에도 발생된다. 따라서 extruder의 volumetric output Q 는 다음과 같다.

$$Q = Q_D - Q_P - Q_L \quad (31)$$

여기서 D , P 와 L 은 drag, pressure와 leakage를 의미한다.

Leakage flow의 양은 주로 barrel과 screw flight 사이의 clearance에 따라 변하고 screw나 barrel surface의 마멸이 발생하면 더욱 커지는데, 다음 세가지 경우 때문에 바람직하지 못하다.

1. 식 (31)에서 처럼 output이 줄어든다.
2. 바람직하지 못한 작업 특성 곡선(operating characteristic curve)을 제공할 수 있다.
3. Extruder내의 material residence time을 길게하여 scorch의 위험을 증가시킬 수 있다.

항목 1과 2는 서로 연관이 되어 있고 screw 표면 마멸로 인한 leakage flow가 증가되면 screw speed를 증가시켜서 output 감소되는 것을 보상하여야 한다. 따라서 extruder power가 증가되고 material temperature가 상승한다.

Extruder의 pumping characteristics를 정기적으로 check하여 extruder performance와 die design이 서로 잘 match가 되는지 screw characteristic curve와 die characteristic curve를 작성하여 확인하도록 하여야 한다.

Rubber compound에 따른 shrinkage 문제도 processing에 대한 중요한 사항이다. Shin and White³⁴는 Carbon black의 particle size에 따른 tread shrinkage extension ration을 측정하였는데 black particle size가 작을수록, high loading일수록 tread shrinkage extension ratio가 작아져서 dimension stability가 안정이 된다. 또한 practical한 면에선 rubber compound의 viscosity와 extrudate의 온도 변화와 상관관계가 깊은데 일정한 screw speed에서 rubber compound의 viscosity가 높을수록 식(31)에 의하여 constant total volumetric flow를 유지하기 위해서는 pressure flow내의 pressure drop이 상승(die 압력이 증가)하게 되어 energy balance에 의해 extrudate의 온도가 상승하게 된다. 따라서 rubber compound의 viscosity uniformity는 extrusion processing parameter에 많은 영향을 미치게 된다.

C. Calendering Technology

‘압연작업’이라고도 하며 shaping operation이다. 이 작업은 tire의 carcass와 belt component를 제작하는 공정으로 steel wire, fabric cord와 rubber compound가 roll nip 사이를 지나가면서 topping하는 작업이다.

C.1 Calender의 이용

Calender는 여러 두께를 갖는 rubber compound sheet나 fabric coating, steel wire topping등에 사용되는 기계이다.

일반적으로 rubber compound는 매우 viscous해서 calendering process에서 roll 사이에서 높은 separating force를 발생시킨다. Separating force는 rubber compound의 viscosity와 sheet 두께와 관계가 있고 보통 그 크기는 2,000~10,000N/cm이다.

Calendering process 동안에 rolling bank가 roll nip에서 형성되는데 이때에 air가 rubber compound내에 포함된다.(그림 5-1) 이런 air는 material이 roll gap 사이로 milling이 될때만이 제거될 수 있다. 이러한 관찰로 air가 포함되어 있지 않는 sheet를 표준 calender line에서 생산하고 maximum 2mm 두께까지 가능하다(그림 5-2).

C.2 Calender의 종류

Calender는 일반적으로 calender frame에 설치되어 있는 roll수와 roll의 구조적 배열에 의해 구분된다. Rubber compound processing에서는 둘에서 네개의 roll을 갖는 calender가 널리 사용하고 있다. 즉 여러가지 roll arrangement에 따라서 calender의 이름을 달리 부르고 있다.

Calender roll은 전형적으로 face length가 225mm (lab. 용)이고 rubber industry에서는 1700mm (steel cord calender), 2100mm(textile cord calender)등이 사용된다. 그림 5-3중에서 S-type calender는 rubber

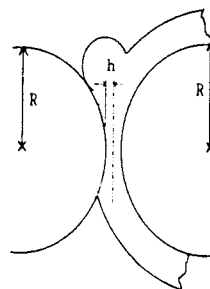


그림. 5.1 Band formation on a two-roll mill in the calender.

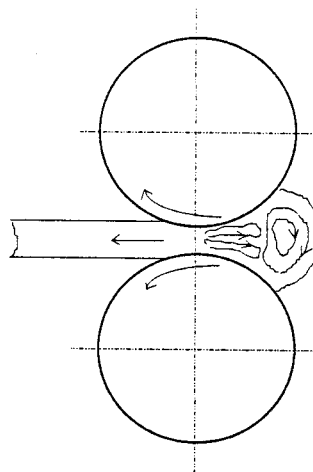


그림. 5.2 Rolling bank in the roll nip.

compound와 fabric cord의 double sided coating용으로 사용되고 Z-type calender에 비하여 매우 compact하다. 또한 1, 3번 roll 사이로 쉽게 Feeding이 되는 이점이 있고 보조 장치를 설치할 수 있는 충분한 공간이 있다.

C.3 Calender Roll

Calender 작업은 실재는 calender roll에 의해서 이루어진다. 다음과 같은 요구 조건이 있다.

1. 작업 온도에서의 shape의 정확성과 concentricity (동원성)
2. 고품질의 표면처리 및 고정도
3. rubber compound에 의해 발생하는 deformation과 deflection 방지
4. Cooling/heating agent의 불투과성

Calendering performance는 여러 인자에 의해 좌우하는데 먼저 feedstock temperature, roll nip에서의 bank의 크기, roll profile, roll-bending device와 cross-axis device roll temperature과 wind-off tension등이다.

rubber compound 측면에서는 deformation rate에 따른 viscoelastic property를 평가하여야 하고 특히 stress relaxation test가 적당하다.

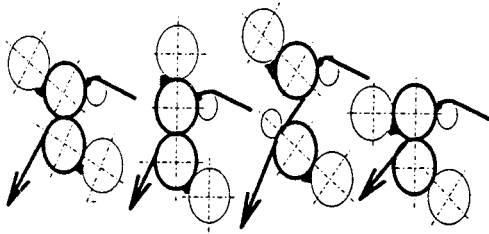


그림. 5.3 Roll arrangement of calendar for steel cord coating.

D. Vulcanization Technology

Vulcanization process는 두가지 group으로 나누어진다. 첫번째는 molding method이고 이것은 cross-linking이 시작하기 앞서 행해지는 일련의 모든 shaping operation이다. 두번째는 assembly한 green tire를 curing하기 위해서 사용하는 모든 technique이다. Vulcanization 동안에 외부에서 공급한 heat은 열매체체의 열전달 효율과 rubber의 열전달성질에 의한 조절 속도에 따라 rubber로 전달된다. Rubber에서 conductive heat transfer에 의해 생기는 온도 구배는 external heat source의 온도, heating시간, 가류되는 material의 모양과 크기와 이 물질의 초기 온도에 따라 변한다. Rubber product내부의 온도가 변화되면 가류정도가 non-uniform하여지고 rubber product의 외부와 내의 physical property를 다르게 만든다. 따라서 vulcanization process의 optimization과 어떠한 공정 방법을 선택하는 것은 uniform한 cure state를 얻는 목적이라고 할 수 있다.

D.1 Compression Molding

Compression molding은 rubber compound를 가열된 원형 mold에 넣고 일정시간 동안 가압 가온하여 cross-linking이 일어나도록 하여 solid product로 변형되게 하는 공정이다. 온도는 rubber compound에 따라 140℃에서 200℃로 변화하며 압력은 2MPa에서 70MPa까지, 시간도 달라진다. Vulcanization reaction은 mold내에서 일어나고 부산물로 얻어지는 gas를 회수하는 venting operation을 필요로 한다.

Compression molding press는 원형의 two piece mold로 press의 위와 아래에 붙어 있다.

Dome type과 platen type으로 구분되는데 Dome type은 대형 size에 적합하고 매 cycle마다 dome내의 steam이 blow되어서 steam 소모량이 많다. 그러나 platen type은 소형 size에 적합하고 platen내에 한상 steam이 차 있어서 steam의 소모량이 적다.

Tire mold는 재래식으로 two piece mold를 사용하나 요즘은 sectional mold로 교체해 가고 있다. 재질은

steel과 aluminum를 사용하는데 aluminum은 열전도가 좋고 가공성이 좋으며 가벼운 장점이 있지만 cost가 높고 mold 수명이 짧으며 대형 size에는 채용이 곤란하다.

6. 맺 음 말

이상이 같이 rubber processing technology에 관하여 논하였다. 가공 공정 측면에서 판단해 볼때 tire component의 재료 구성이 아무리 훌륭하더라도 processing 상태에 따라서 물성의 변화가 심하여 질 가능성이 높기 때문에 각 공정에서 요구되는 원하는 반제품을 얻기 위해서는 정밀 기계의 사용이 최우선이고 uniformity를 고려하여 기계의 의존율을 높히는 것이 바람직하다. 지면 관계로 아쉬운 부분도 있지만 세부적으로 기술할 수 있는 기회가 오리라 생각하고 가공 공정 개발 및 연구에 열심히 노력하여 세계에서 가장 우수한 가공 기술의 보유국이 되도록 최선을 다할 것이다.

참 고 문 헌

1. C. Macintoshi, English Patnet 4804(1823)
2. J. L. White, J. Inst. Rubber Ind. (Rubber Ind.) 8(4), 148 (1974)
3. E. M. Chaffee, U. S. Patent 16. (1836)
4. C. Goodyear, U. S. Patent 3633, (1844)
5. C. Goodyear, U. S. Patent 5536, (1848)
6. J. L. White, Int. Polym. Process, 7, 2 (1992)
7. J. L. White, Rubber Chem Technol., 65, 527 (1992)
8. M. Gary, British Patent, 5,056 (1879)
9. H. Herrmann, "Schenckenmaschinen in der Verfahrenstechnik", Springer, Berlin, 1972.
10. G. Schenkel, "Kunststoffe Extruder Technik", hanse, Munich, 1963.
11. J. L. White, Int. Polym. Process, 7, 290 (1992)
12. J. L. White, Int. Polym. Process, 7, 110 (1992)
13. J. L. White, Int. Polym. Process, 8, 2 (1993)
14. D. h. Killeffer, "Banbury, The master Mixer", Palmerton, New York, (1962)
15. F. H. Banbury, U. S. Patent, 1,200,070 (1976)
16. F. H. Banbury, U. S. Patent, 1,227,522 (1916)
17. R. T. Cooke, British Patent 431, 012 (1935)
18. A. Lasch and E. Stromer, German Patent 641, 685(1937)
19. G. Passomi, U. S. Patnet 4,775,240 (1988)
20. H. J. Gohlisch, W. May, F. Ramm, and W. Ruger, Extrusion of elastomers, in "Pastics Extrusion Technology" (F. Hensen, Ed.) Hanser, Munich, 1988
21. E. G. Harms, Eur. Rubber J., 6, 23 (1978); Kunststoffe 74, 33 (1984)
22. E. G. Harms, G. Menges, and R. Hegele, German Offenlegungsschrift 2,235,784 (1974); U. S. Patent 4,178, 104 (1979), U. S. Patent 4,199,263 (1980)

23. G. Menges and E. G. Harms, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **25**, 469 (1972); **27**, 187 (1974)
24. J. H. Dillon and N. Johnson, *Physics*, **4**, 225 (1933)
25. J. R. Scott, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **7**, 169 (1931)
26. W. h. herschel and R. S. Bulkley, *Proc. ASTM* **26**(II), 62 (1926)
27. N. V. Zakharenko, F. S. Tolstukhina and G. M. Bartenev, *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 326 (1962)
28. G. V. Vinogradov, A. Y. Malkin, E. P. Plo -tnikova, O. Y. Sabsai and N. E. Nikolayava, *Int. J. Polym. mater.*, **2**, 1 (1972)
29. F. M. Chapman and S. L. Lee, *Soc. Plast. Eng. J.*, **26**(1), 37 (1970)
30. N. Minagawa and J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 501 (1976)
31. C. Y. Ma, J. L. White, F. C. Weissert, A. I. Isayev, N. Nakajima, and K. Min, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 815 (1985)
32. S. Montes, J. L. White and N. Nakajima, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **28**, 183 (1988)
33. H. J. Song, J. L. White, k. Min, N. Nakajima, and F. C. Weissert, *Adv. Polym. Technol.*, **8**, 43 (1988)
34. K. C. Shin, J. L. White, R. Brzoskowski and N. Nakajima, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **43**, 181 (1990)
35. S. Toki and J. Appl. Polym. Sci., **10**, 1011 (1966)
36. I. Williams, *ind. Eng. Chem.*, **10**, 324 (1923)
37. S. Montes and J. L. White, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 1354 (1982)
38. G. Osanaiye, A. I. Leonov and J. L. White, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **49**, 87 (1993)
39. J. L. White, Y. Wang, A. I. Isayev, N. Nakajima, F. C. Weissert, and K. Min, *Rubber Chem., Technol.*, **60**, 337 (1987)
40. L. Mullins, *J. phys. Colloid Chem.*, **54**, 239 (1950)
41. L. Mullins and R. W. Whorlow, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **27**, 55 (1951)
42. V. M. Lobe and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 617 (1979)
43. N. Nakajima, H. H. Bowerman and E. A. Collins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3063 (1977)
44. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958)
45. M. Mooney, *Proc. Int. Rubber Conf.*, (Washington), p. 368(1958)
46. M. Mooney, *J. Rheo.*, **2**, 210 (1931)
47. M. Mooney and S. A. Black, *J. Colloid Sci.*, **7**, 204 (1952)
48. G. E. Decker and F. L. Ruth, *India Rubber World*, **128**, 339 (1953)
49. M. Mooney, in "Rheology" (F. R. Eirich, Ed.), Vol. 2, Academic Press, New York, 1958
50. D. M. Turner and M. D. Moore, *Plastic Rubber Proc.*, (Sept./Dec.), **81** (1980)
51. M. H. Han, J. L. White, N. nakajima and R. Brzoskowski, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **43**, 1960 (1990)
52. J. L. White, M. H. Han, N. Nakajima and R. Brzoskowski, *J. Rheol.*, **35**, 167 (1991)
53. R. Brzoskowski, S. Montes, J. L. White and N. Nakajima, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **31**, 43 (1989)
54. R. Brzoskowski, J. L. White and B. Kalvani, *Kunststoffe*, **80**, 922 (1990)
55. R. Brzoskowski, J. L. White, W. Szydlowski, F. C. Weissert, N. Nakajima, and k. Min, *Rubber Chem Technol.*, **60**, 945 (1987)
56. S. Middleman, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 125 (1969)
57. C. Goldstein, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 357 (1974)
58. I. Furuta, V. M. Lobe and J. L. White, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **1**, 207 (1976)
59. S. M. Feeman and K. Weissenburg, *Nature* **161**, 324 (1948)
60. G. H. Piper and J. R. Scott, *J. Sci. Inst.*, **22**, 206 (1945)
61. M. Mooney, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 147 (1934)
62. N. Nakajima and E. R. Harrel, *Rubber Che. Technol.*, **52**, 962 (1979)
63. M. Mooney, *J. Colloid Sci.*, **2**, 69(1947)
64. R. Koopmann and H. Kramer, *J. Testing Eval. ASTM* **12**, 407 (1984)
65. E. B. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957)
66. R. Eisenschitz, B. Rabinowitsch and K. Weissenberg, *Mitt. Deutsch. Materialpruf. Sonderh.*, **9**, 9 (1929)
67. J. H. Dillon, *Physics(NY)*, **7**, 731955)
68. J. H. Dillon, and L. V. Cooper, *Rubber Age (NY)*, 1306 (1937)
69. R. W. Griffith, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **1**, 308 (1926)
70. B. Marzetti, *India Rubber World*, **68**, 776 (1923)
71. B. Marzetti, *Chem. Ind. Appl.*, **5**, 342 (1923)
72. B. Marzetti, *Atti Della Reale Acad. Naz Lincei* **32**, 399 (1923); *Rubber Age* **19**, 454 (1924)
73. B. Marzetti, *Rubber Age*, **20**, 139 (1925)
74. A. van Rossem and H. van der Meijden, *Kautschuk*, **3**, 369 (1927); *Rubber Age (NY)* **23**, 443 (1928)
75. E. Karrer, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **1**, 158 (1929); *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 770 (1929)
76. E. Karrer, J. M. Davies and E. O. Dieterich, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **2**, 96, (1930)
77. Th. Baader, *kautchuk* **14**, 223 (1938)
78. Th. Baader, *kautch, Gummi*, **3**, 159 (1950)
79. Th. Baader, *kautch, Gummi*, **3**, 205 (1950)
80. Th. Baader, *kautch, Gummi*, **3**, 245 (1950)
81. Th. Baader, *kautch, Gummi*, **3**, 279 (1950)
82. Th. Baader, *kautch, Gummi*, **3**, 323 (1950)
83. Th. Baader, *kautch, Gummi*, **3**, 361 (1950)
84. R. Koopermann, *Polym. Testing.*, **5**, 341 (1985)
85. R. Koopermann, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **38**, 281 (1985)
86. R. Koopermann and J. Schnetger, *kautsch. Fummi Kunstst.*, **39**, 131 (1986)
87. G. Cotton and J. L. Thiele, *Rubber Chem. Techno.*, **51**, 749 (1978)
88. A. Lasch and K. Frei, *German Patent* 738,787 (1943)
89. D. Tyson and L. Comper, *U. S. Patent* 3,230,581 (1966)
90. N. Sato, M. Miyaoka, S. Tamasaki, K. Inoue, A. Koriyama, T. Fukui, T. Asai, K. Nakagawa and Masaki U. S. Patnet 4,284,356(1981); U. S. Patnet 4,300,838 (1981)
91. P. K. Freakley and N. Y. Wan Idris, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 134 (1979)
92. T. Asai, T. Fukui, K. Inoue and M. Kuriyama, paper III-4 presented at international Rubber Conference, Paris, June 1982
93. K. Min and J. L. White, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 1024 (1985)

94. K. Min and J. L. White, Rubber Chem. Technol., **60**, 361 (1987)
95. A. Morikawa, K. Min and J. L. White, Adv. Polym. Technol., **8**, 383 (1988)
96. A. Morikawa, J. L. White and K. Min, Kautsch. Gummi Kunstst., **4**, 23 (1980)
98. J.K. Kim, International Seminar on Elastomers, J. Appl. polym. Sci., Appl. Polym. Symp., **50**, 145(1992)
99. J.K. Kim and J.L. White, Nihom Reoroji Gakkaishi, **17**, 203(1989)
100. J.L. White and J.K. Kim, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., **49**, 59(1989)
101. P.S. Kim and J.L. White, Paper presented at International Seminar on Elastomers, Akron, OH, July, 1993
102. G.R. Cotten, Rubber Chem. Technol., **58**, 774(1985)
103. N. Nakajima, Rubber Chem. Technol., **58**, 1088(1985)
104. N. Nakajima, Polym. Eng. Sci., **19**, 215(1979)
105. N. Nakajima, Rubber Chem. Technol., **54**, 266(1981)
106. N. Nakajima, Rubber Chem. Technol., **55**, 931(1982)
107. G.R. Cotten, Rubber Chem. Technol., **54**, 61(1981)
108. G.R. Cotten, Rubber Chem. Technol., **57**, 118(1984)
109. C. Maillefer, Swiss Patent 363, 149(1962)
110. P. Geyer, U.S. Patent 3,375,549(1968)
111. J.P. Lehnen, Kunststofftechnik, **9**, 3, 90, 114, 198,352 (1970)
112. G.R. Vila, Ind. Eng. Chem., **35**, 1113(1944)
113. W.T. Pigott, Trans. ASME **73**, 947(1951)
114. R. Brzoskowski, J.L. White, F.C. Weissert, N. Nakajima and K. Min, Rubber Chem. Technol., **59**, 634(1986)
115. B. Vergnes, N. Bennani and C. Guichard Int. Polym. Proces., **1**, 19(1986)
116. K. Kubota, R. Brzoskowski, J.L. White, F.C. Weissert, N. Nakajima and K. Min., Rubber chem. Technol., **60**, 924(1987)
117. Y. Yabushita, R. Brzoskowski, J.L. White and N. Nakajima, Int. Polym. Process, **6**, 219(1989)
118. K.C. Shin, J.L. White, Rubber chemr. Technol., **66**, 121 (1993)