

Internal Mixer 에서의 고분자 유동 및 혼합거동에 관한 연구

김진국

경상대학교 고분자공학과
(1990년 4월 6일 접수)

Basic Studies of Polymer Flow and Mixing Behaviour in an internal Mixer

Jin Kuk Kim

Department of Polymer Science and Eng. Gyeongsang National University
(Received April 6, 1990)

요 약

혼합공정은 화학공학, 식품공학, 건축공학 등 여러 가지 산업분야에 걸쳐 이용되는데, 최근 고분자 분야에서도 신소재 개발 또는 제품의 물성을 향상시키기 위하여 이에 대한 연구가 활발해지고 있다. 고분자 가공에서 혼합에 이용되는 대표적인 기계로는 twin screw extruder, internal mixer, two roll mill 등이 있는데 본 연구에서는 internal mixer에서의 고분자 유동 및 혼합거동을 파악하고자 하였다. 실험적으로는 flow visualization 방법을 써서 순환시간을 측정하였고, 시뮬레이션을 통하여 이론적으로 이를 검토하였다. 고분자 거동은 비뉴우톤 유체로서 설명되기 때문에 본 연구에서는 혼합기의 구조적 특성을 고려한 모델로서

$$\eta = \frac{\eta_o}{1 + A [2trd^2]^{\frac{1-n}{2}}}$$

을 사용하였다.

Abstract—Mixing has been applied to many industries; chemical engineering, food engineering, architecture engineering, etc.

Recently many researches in this area have been conducted for the polymer industry to develop new materials and to improve the quality of products.

In general, twin screw extruders, internal mixers, and two roll mills have been used for mixing and compounding.

Flow behavior in the internal mixer was studied to explain the characterization of mixing mechanism in this paper. Experimentally, flow behavior and circulation time were observed through the flow visualization technique.

Theoretically, the problem was approached through the computer simulation using hydrodynamic lubrication theory. Since polymers act as a non-Newtonian fluid, we used a rheological model as follows;

$$\eta = \frac{\eta_o}{1 + A [2trd^2]^{\frac{1-n}{2}}}$$

Keywords: Flow visualization technique, Mixing, Flow, Circulation time, Hydrodynamic lubrication theory, Internal mixer.

1. 서 론

Internal mixer의 개발은 1877년 독일의 Freyburger[1]에 의하여 본격적으로 시도되었는데 20세기 산업의 발달과 더불어 이에 대한 연구가 가속되었다. 특히 1916년[2] Banbury에 의한 발명은 이 분야에 광폭할 만한 발전을 가져왔다. Banbury 이후 많은 발달이 이루어졌으나 100년이 넘도록 internal mixer에 대한 합리적인 연구는 그 구조와 흐름의 복잡성 때문에 매우 미비한 실정이다. 실험적으로 토크(torque)[3]와 압력 변화기[4, 5]를 통한 간접적 방법으로 흐름을 분석하려고 하였으며 최근에 들어와서는 flow visualization technique[6-9]을 사용하여 혼합기 안에서의 흐름을 파악하려는 시도가 많이 되어 왔다. 이론적으로 1950년대에 Prager[10]가 internal mixer의 흐름을 분석하기 위하여 hydrodynamic lubrication approximation을 적용하였으며 Bollen과 Collwell[11]이 2차원적으로 흐름과 혼합에 관한 연구를 하였다. 1970년대에 Tadmor와 그의 연구진[12]이 혼합기 속에서의 분산에 관한 모델을 제시하였다. 최근에는 컴퓨터의 발달로 인해 FEM(Finite Element Method)[13]과 FDM(Finite Difference Method)[14, 15] 방식을 사용하여 복잡한 비뉴우톤 유체 분야에서의 연구가 활발히 진행 중이다.

2. 연구 고찰

2.1. 실험적 고찰

Flow visualization 방법을 사용하여 internal 혼합기에서의 고분자 유동거동을 정확히 파악하고자 Fig. 1과 같은 장치를 하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 고분자 재료는 Styrene Butadiene Rubber (Firestone Duradene 706)이며 이의 특성은 Table 1에 나타내었다. 혼합기로는 Haake Bucher Rheocord 750을 사용하였으며 이 혼합기 총용량은 70 cm³이다. 혼합기 로우터로서 Banbury 모양의 로우터를 사용하였으며, 이 로우터는 2개의 날개를 가졌으며 날개의 각도는 26°, 길이는 각각 2.5cm, 3.4cm이다(Fig. 2). 미끄러짐 현상을 방지하기 위하여 오른쪽 로우터 속도를 5rpm, 온도는 100°C로 유지하였다. 두 로우터의 속도비는 7:6으로서 왼쪽 로우터의 속도가 오른쪽 로우터의 속도보다 빠르게 작동된다. 혼합현상을 규명하기 위하여 고분자 물질이 혼합기 내부를 1바퀴 도는 시간을 측정

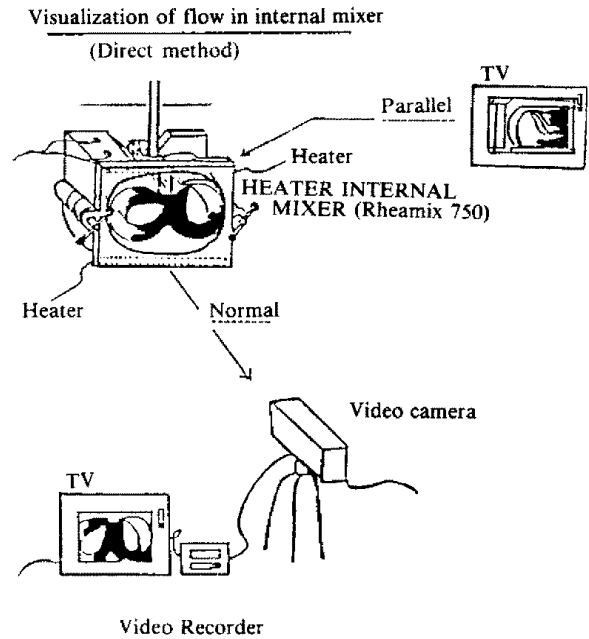


Fig. 1. The schematic view of the system for flow visualization in an internal mixer

Table 1. Characteristics of elastomers used in this study

Source of material and commercial designation	Firestone Duradene 706
Material microstructure	23.5 % Styrene 76.5 % Butadiene
Mooney viscosity (ML 1+4; 100°C)	55

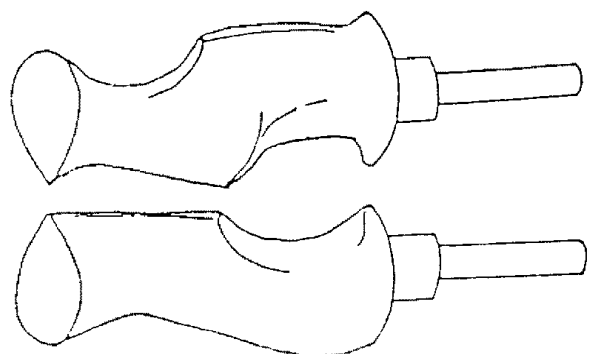


Fig. 2. Double flighted design used in this study

하였는데 실험 절차는 다음과 같이 행하였다.

SBR 706와 0.5phr 붉은색 안료를 혼합기 안에서 충분히 혼합한 다음 100°C에서 10분 동안 압축성형을 하여 조그만 직육면체 모양의 마아커(marker)를 만들었

다. 안료볼 섞지않은 SBR 을 2분 동안 예비혼합을 한 후 혼합기 작동을 멈추고 준비된 마아커를 왼쪽 로우터 앞쪽에 넣는다. 그 때의 시간을 초기 시간으로 하여 flow visualization 방법을 통하여 그 마아커가 다시 그 지점에 도달할 때까지의 시간을 측정한다. 순환시간은 이미지 프로세싱 (image processing)을 통하여 초기 시간부터 마아커의 붉은색이 감지되는 시간까지로 규정하고, 실험결과를 녹화 재생을 여러번 되풀이하여 순환시간을 평균화하였다. 또한 이 실험은 fill factor 를 변화 시켜 기며 여러번 수행하였다. 여기서 fill factor 는 혼합기의 총용량에 대한 실제 사용한 고분자 물질의 부피를 나타내는 것이다.

2.2. 이론적 고찰

혼합기 구조의 복잡성 때문에 이론적 분석의 어려움이 있는데 본문에서는 Fig.3 과 같이 혼합기 내부 구조를 평면으로 펴서 유동현상을 해석하였다. 고분자를 비뉴우톤 유체로 생각하고 전단응력 (shear stress)만 존재한다고 가정함으로써 법응력 (normal stress)를 무시하고 hydrodynamic lubrication theory 를 적용하였다. 위와 같은 가정하에 운동방정식 (Eq. of Motion)을 쓰면 다음과 같다.

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial X_1} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial X_2} = -\frac{\partial P}{\partial X_1} + \frac{\partial}{\partial X_2} \left(\eta \frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right) \quad (1a)$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial X_3} + \frac{\partial \sigma_{32}}{\partial X_2} = -\frac{\partial P}{\partial X_3} + \frac{\partial}{\partial X_2} \left(\eta \frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right) \quad (1b)$$

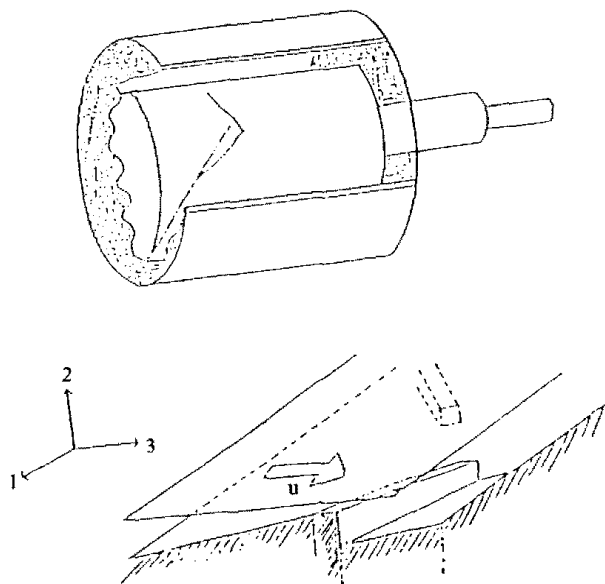


Fig. 3. Flow geometry for double flighted rotor

비뉴우톤 유체에서 점도 η 는 second invariant $\text{tr}d^2$ 의 함수이며 $\text{tr}d^2$ 는 deformation tensor 의 함수로 표현된다. 고분자의 점도는 매우 크기 때문에 (10^3 - 10^6 Pa·S) 이에 따른 여러 가지 실험적인 관계식들이 제안되었으나, 그 중에서 가장 많이 쓰이고 있는 것이 power-law 모델이다.

3차원적인 power-law 모델로 점도를 표시하면,

$$\eta = K (2\text{tr}d^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (2)$$

그러나 이 식은 전단응력이 큰 영역에서만 잘 맞는다는 제한이 있다. 그러나 혼합기에서는 로우터와 챔버 사이의 전단속도 (shear rate)가 높은 영역과 로우터와 로우터 사이의 전단속도가 낮은 영역이 동시에 존재하기 때문에 (Fig.4) 다음과 같은 모델을 사용하였다.

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + A (2\text{tr}d^2)^{\frac{1-n}{2}}} \quad (3)$$

여기서 η_0 는 zero shear viscosity 이며 η 은 power 지수 A 는 실험상수이다. 식 (3)의 점도 함수는 Cross 와 그 연구진[16]에 의하여 사용되었다. 이 논문에서는 η_0 와 A, n 은 실험치로서 $\eta_0 = 10^5$ Pa·S, A=3.5, n=0.3 을 사용하여 점도를 계산하였다. 식 (3)는 전단속도는 높은 영역에서는 $1 \ll 2 \text{tr}d^2$ 이므로 다음과 같은 모양으로 표현된다.

$$\eta = \left(\frac{\eta_0}{A} \right) (2\text{tr}d^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (4)$$

식 (4)의 $\frac{\eta_0}{A}$ 는 식 (2)의 K와 같이 생각하면 power-law 모델로 된다. 혼합기 안에서 V_1 과 V_3 components 에 대해서 생각하면 deformation tensor d 는 $\frac{\partial V_1}{\partial x_2}$ 과 $\frac{\partial V_3}{\partial x_2}$ 의 함수로 표현할 수 있다.

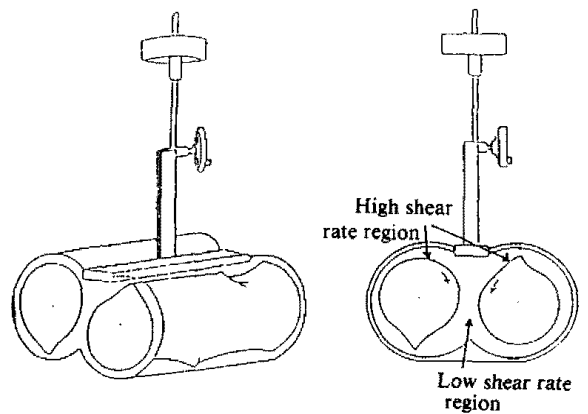


Fig. 4. Laboratory internal mixer

$$2\text{trd}^2 = \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)^2 \right] \quad (5)$$

따라서 점도 함수는 식 (3)와 (5)에서

$$\eta \left\{ \frac{\partial V_1}{\partial X_2} \cdot \frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right\} = \frac{\eta_0}{1 + A \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (6)$$

식 (6)을 이용하여 전단응력을 표현하면

$$\sigma_{12} = \left\{ \frac{\eta_0}{1 + A \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \right\} \frac{\partial V_1}{\partial X_2} \quad (7a)$$

$$\sigma_{32} = \left\{ \frac{\eta_0}{1 + A \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \right\} \frac{\partial V_3}{\partial X_2} \quad (7b)$$

식 (7)를 식 (1)에 대입하면

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial X_1} + \frac{\partial}{\partial X_2} \left\{ \frac{\eta_0}{1 + A \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \right\} \quad (8a)$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial X_1} + \frac{\partial}{\partial X_2} \left\{ \frac{\eta_0}{1 + A \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \right\} \quad (8b)$$

여기서 비뉴턴 유체를 뉴턴 유체의 counterpart 이라고 가정하면 비뉴턴에 대한 수치적 풀이가 훨씬 쉬워진다. 이는 Booy[17]로부터 제안되었는데 평형점도 (equivalent viscosity)로 대치하면 식 (8)에서 평균속도는 다음과 같이 표현할 수 있다[14, 15].

$$V_1 = \frac{\int_0^H V_1 dX_2}{H} = \frac{H^2}{12} \left\{ \frac{\eta_0}{1 + A \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \right\} \frac{\partial P}{\partial X_1} \quad (9a)$$

$$V_3 = \frac{\int_0^H V_3 dX_2}{H} = \frac{U}{2} - \frac{H^2}{12} \left\{ \frac{\eta_0}{1 + A \left[\left(\frac{\partial V_1}{\partial X_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_3}{\partial X_2} \right)^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \right\} \frac{\partial P}{\partial X_1} \quad (9b)$$

식 (9)은 연속방정식 (Eq. of Continuity)을 만족하여야 하므로 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\frac{\partial (HV_1)}{\partial X_1} + \frac{\partial (HV_3)}{\partial X_3} = 0 \quad (10)$$

식 (9)와 (10)에서

$$\frac{\partial}{\partial X_1} \left[\frac{H^3}{\eta} \frac{\partial P}{\partial X_1} \right] + \frac{\partial}{\partial X_3} \left[\frac{H^3}{\eta} \frac{\partial P}{\partial X_3} \right] = 6 \frac{\partial}{\partial X_3} (HU) \quad (11)$$

이를 수치적으로 계산하기 위하여 Fig. 5와 같이 mesh 크기 0.25 cm × 0.25 cm로 나누어서 FDM을 사용하여 계산하였다. 식 (11)의 수치해석 과정은 다음과 같다 [15].

$$\begin{aligned} & \beta'_{1i,j} P_{i+1,j} + \beta'_{2i,j} P_{i,j+1} + \beta'_{3i,j} P_{i-1,j} + \beta'_{4i,j} P_{i,j-1} \\ & - \sum_i \beta'_{5i,j} P_{i,j} = 6U \beta'_{5i,j} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \beta'_{1i,j} &= \frac{H_{i+1/2}^3 S_{1,j}}{S_1 (S_1 + S_3) \eta_{i,j}} \\ \beta'_{2i,j} &= \frac{H_{i,j+1/2}^3 S_2}{S_2 (S_2 + S_4) \eta_{i,j}} \\ \beta'_{3i,j} &= \frac{H_{i-1/2}^3 S_{3,j}}{S_3 (S_1 + S_3) \eta_{i,j}} \\ \beta'_{4i,j} &= \frac{H_{i,j-1/2}^3 S_4}{S_2 (S_2 + S_4) \eta_{i,j}} \\ \beta'_{5i,j} &= \frac{H_{i+1/2}^3 S_{1,j} - H_{i-1/2}^3 S_{3,j}}{(S_1 + S_3)} \\ \eta_{i,j} &= \frac{\eta_0}{1 + A \left[\left(\frac{V_{1i,j}}{H_{i,j}} \right)^2 + \left(\frac{V_{3i,j}}{H_{i,j}} \right)^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 \bar{H} 는 nodal 점의 평균 깊이를 나타낸 것이고, U 는 상대속도로써 오른쪽 로우터와 챔버 사이에서는

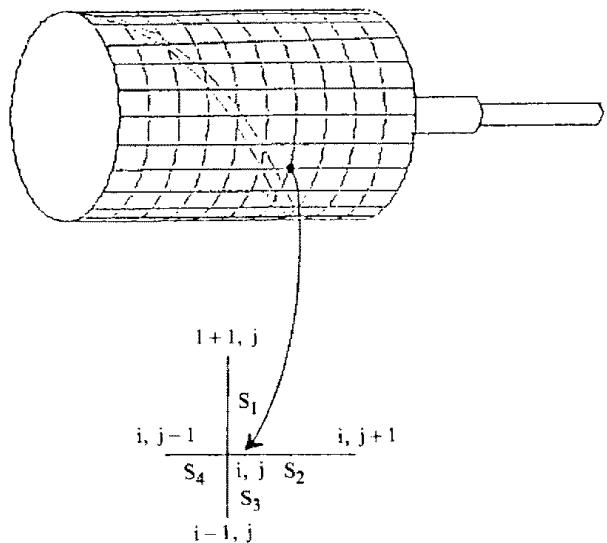


Fig. 5. Rotor geometry for numerical calculation

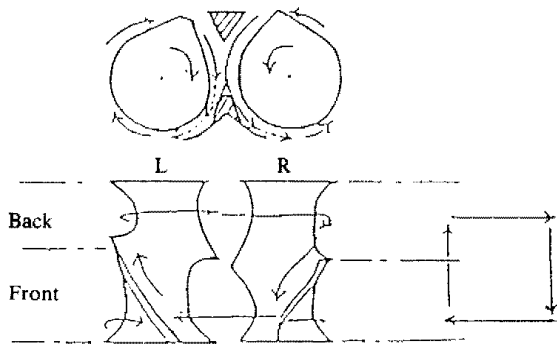


Fig. 6. Schematic of longitudinal motions in an internal mixer from experiment

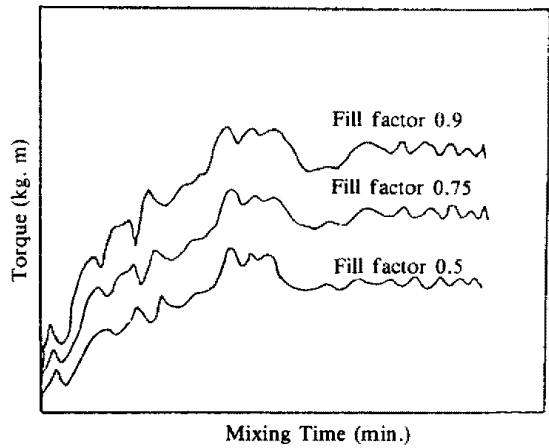


Fig. 7. Torque time plot

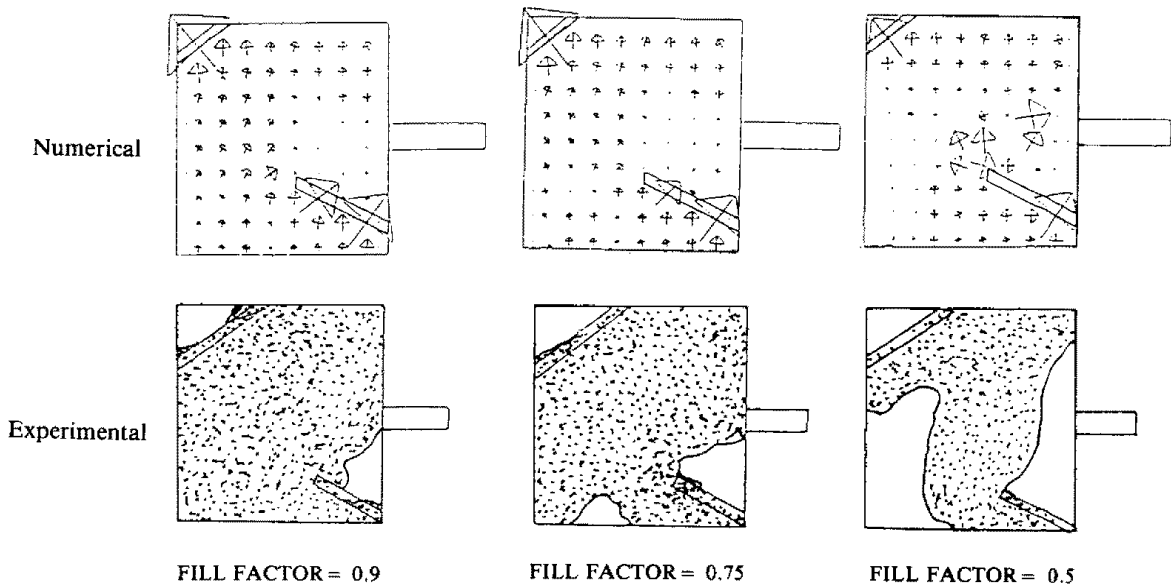


Fig. 8. Flow behavior on the left side rotor

0.5cm/sec 왼쪽 로우터와 챔버 사이에서는 0.58cm/sec 로우터와 로우터 사이에서는 0.08cm/sec로 하였으며 power 지수 n 은 0.1에서 1까지 변화시키면서 계산하였다. n 이 1일 때는 뉴우톤 유체이다.

3. 결과 및 토론

Flow visualization 방법을 통하여 관찰한 결과 혼합기 안에서의 고무분의 흐름은 순환운동이라는 것을 알 수 있었다. 이는 Min[9]이 시간에 따른 혼합기내의 유동거동을 사진으로 제시한 바와 일치하였으며, 혼합기에서의 고무분자 유동거동을 종합하면 Fig.6에 나타나낸 바와 같다. 이와 같은 흐름의 분석결과 fill factor가

혼합에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 fill factor를 변화시키면서 순환시간과 토크를 측정하였다. Fill factor에 따른 토크변화를 Fig.7에 나타내었다. 실험결과 fill factor가 증가할수록 토크도 증가되었음을 알 수 있었다. Fill factor의 영향을 이론적으로 검토하기 위하여 fill factor에 따른 고무의 분포를 Fig.8에 실험결과와 수치모사 결과를 비교하였다. 그림에서 화살표는 속도장을 나타내는 것이며 점으로 표시된 곳은 void 지역을 의미한다. 계산과 실험결과의 분포가 정확히 맞지 않는 이유는 고무의 점탄성 성질과 미끄러짐 현상을 수치모사에서 고려하지 않았기 때문이다. Fig.9에는 순환시간에 대한 fill factor의 영향을 나타내었는데, fill factor가 0.5인 경우에 순환시간이 가장 빠르고 0.9

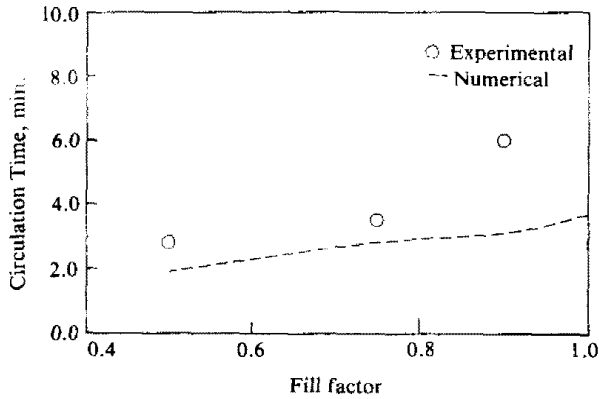


Fig. 9 Influence of fill factor on circulation time

인 경우는 순환시간이 오래 걸림을 알 수 있었다. 이는 void 지역이 고분자 흐름을 가속화시킴을 의미한다. 그러나 fill factor가 너무 작으면 압력발생이 어려우므로 고분자 유동이 느리게 되어 혼합현상에 나쁜 영향을 미치게 된다. 그래서 적당한 fill factor를 사용함으로써 혼합현상을 좋게 할 수 있다. 이는 물질마다 다르나 대개는 0.5-0.8로서 사용한다. 원활한 순환운동이라 함은 같은 시간 동안 더 많이 순환을 한다는 것이므로 혼합 효율(mixing efficiency)이 높다는 것을 의미한다. 순환시간의 계산에 사용된 식은 다음과 같다.

$$t = \frac{W\phi}{V_{1L}} + \frac{W\phi}{V_{1R}} \quad (14)$$

여기서 L과 R은 왼쪽과 오른쪽을 나타내는 것이며, ϕ 는 fill factor를, W는 혼합기의 길이를 나타내는 것이고, 계산에서는 5cm를 사용하였다. 혼합기 길이에 비하여 로우터와 로우터 사이 거리는 상당히 짧으므로 로우터와 로우터 사이를 흐르는데 걸리는 시간은 무시하였다. 순환시간에 미치는 non-Newtonian 영향을 계산한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Power 지수 n이 적을수록 순환시간은 늘어나는데 이는 non-Newtonian 영향이 커질수록 순환하기가 힘들어서 분배 혼합(distributive mixing)이 잘 안된다는 것을 알 수 있다. 실제 혼합기 안에서는 작업하는 동안 온도가 매우 높게 올라감을 알 수 있는데 이는 마찰열 때문에 혼합 시간에 따라서 온도가 매우 심하게 변화하는 것을 나타낸다. 이 현상은 전체 흐름에 영향을 주는데 본 계산에서는 로우터 속도를 5rpm으로 하였고 또 실험실 크기의 혼합기로 생각하여 온도의 영향을 무시하고 non-Newtonian 영향만을 고려하였다. 이와 같은 느린 로우터 속도에서는 전단속도가 비교적 낮게 되는데 특히 로우터와 로우터 사이의 전단속도가 낮은 지역에서

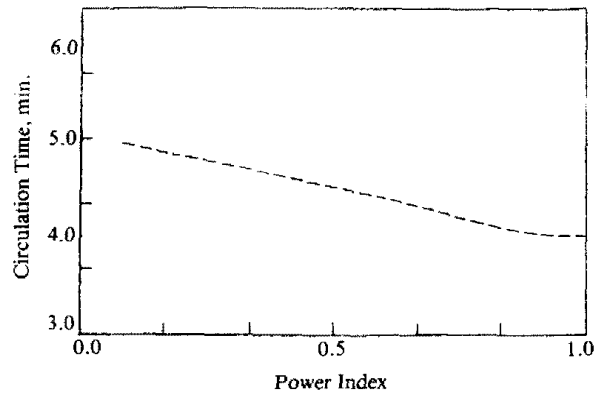


Fig. 10 The influence of the power index on the circulation time

는 고분자 물질이 뉴우톤 유체와 같이 거동하지만 기타 지역에서는 비뉴우톤 유체로서 거동한다는 것을 계산결과 알 수 있었다. 본 연구는 FDM(Finite Difference Method)를 사용하므로써 복잡한 혼합기 구조에서의 흐름과 거동을 계산하는데 한계가 있다. 이러한 수치모사 한계를 극복하기 위하여는 FEM(Finite Element Method)을 사용하여 흐름을 분석하고 비등온, 비뉴우톤 유체로서 fill factor 영향을 고려함이 앞으로의 연구되어야 할 과제이다.

4. 결 론

Banbury 형 로우터가 장치된 internal mixer에서 고분자 유동 및 혼합거동을 연구하기 위하여 flow visualization technique으로서 조사한 결과 순환운동을 한다는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 순환시간을 조사함으로써 혼합현상을 고찰할 수 있게 하였다. 이러한 고분자의 거동을 이론적으로 접근하기 위하여 수학적 모델과 유변학적인 모델을 정립시킨 후 컴퓨터를 사용하여 연구하였다.

이론적인 해석을 위하여 본론에서는 유변학적인 모델로서 변형된 power-law model을 사용했는데 이는 높은 전단속도 영역(로우터와 챔버 사이)과 낮은 전단속도 영역(로우터와 로우터 사이)으로 구분되는 internal mixer의 구조적 특수성을 잘 나타내 주었다. Hydrodynamic lubrication theory를 사용하여 고분자 유동과 순환시간을 계산하여 non-Newtonian 영향을 고려한 결과 non-Newtonian 영향이 커질수록 순환시간이 길어짐을 알 수 있었고 이는 분배혼합(distributive mixing)이 나쁘다는 것을 나타낸다.

NOMENCLATURE

A	: experimental constant
\underline{d}	: deformation tensor
H	: clearance
K	: Power-law constant
n	: power index
p	: pressure
s_i	: distance from nodal point
t	: circulation time
U	: rotor speed
V_1	: average velocity to 1 direction
V_3	: average velocity to 3 direction
V_{1L}	: average velocity to 1 direction of left side chamber
V_{1R}	: average velocity to 1 direction of left side chamber
w	: axial length of mixer
x_1, x_2, x_3	: 1, 2, 3, direction component

Greek Letters

η	: shear viscosity
η_0	: zero shear viscosity
σ_{ij}	: shear stress
ϕ	: fill factor

REFERENCES

1. P. Freyburger, *German Patent*, 1459 (1877).
2. F.H. Banbury, *U.S. Patent*, 1, 200,070 (1916).
3. D.A. Comes, *India Rubber World*, **122**, 178 (1950)
4. P.K. Freakley and S.R. Patel, *Rubber Chem. Tech.*, **58**, 751 (1985).
5. S. Toki, M. Takeshita, Y. Morimoto and M. Okayama, "Experimental Study of Rubber Flow Behavior in an Internal Mixer by Pressure Transducers", Paper presented at the ACS Rubber Division, Houston, Texas, October (1983).
6. P.K. Freakley and W.Y. Wan Idris, *Rubber Chem. Tech.*, **52**, 134 (1979).
7. T. Asai, T. Fukui, K. Inoue and M. Kuriyama, "The Study of Distributive Performance of Rubber Mixing in an Internal Batch Mixer", Paper presented at Int. Rubber Conf., Paris, June (1982).
8. K. Min and J.L. White, *Rubber Chem. Tech.*, **58**, 1024 (1985).
9. K. Min, *Int. Polym. Proc.*, **1**, 179 (1987).
10. W. Prager, Appendix to article by J.T. Bergen in "Processing of Thermoplastic Materials" edited by E.C. Bernhardt, Reinhold, NY (1959).
11. W.R. Bolen and R.E. Colwell, *SPE Journal*, **14**(8), 24 (1958).
12. I. Manas-Zloczower, A. Nir and Z. Tadmor, *Rubber Chem. Tech.*, **55**, 1956 (1982).
13. I. Manas-Zloczower, "Flow and Mixing Mechanism in an Internal Mixer", Paper presented at International Rubber Seminar Akron, November (1988).
14. J.K. Kim, J.L. White, K. Min and W.Szydlowski, *Inter. Poly. Processing*, **IV**, 9, (1989).
15. J.K. Kim, "Analysis of Flow and Mixing in an Internal Mixer with Different Rotor Designs", Ph. D. Dissertation (Univ. of Akron), (1989).
16. M.M. Cross, *Rheo. Acta*, **18**, 609 (1979).
17. M.L. Booy, *Pol. Eng. Sci.*, **21**, 93 (1981).