



TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

NOEN LAADUN MÄÄRITTÄMINEN KUMISEKOITUKSESTA

Krista Lehtinen

Opinnäytetyö
Maaliskuu 2016
Laboratorioalan koulutusohjelma



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

LEHTINEN, KRISTA:

Noen laadun määrittäminen kumisekoituksesta

Opinnäytetyö 68 sivua, joista liitteitä 11 sivua
Maaliskuu 2016

Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiannosta Nokian Renkaiden tuotekehitysosaston materiaalikehityksen analyysilaboratoriossa. Laboratoriossa oli havaittu termogravimetrisen analyysin (TGA) yhteydessä, että kumisekoitusten sisältämät erilaiset nokityypit vaikuttaisivat palavan eri lämpötiloissa. Laboratoriossa kiinnostuttiin mahdollisuudesta tunnistaa kumisekoituksen nokityyppi TGA:lla määritettyjen palamislämpötilojen perusteella.

Opinnäytetyön tarkoitus oli tutkia renkaissa käytettävien nokityyppien palamislämpötiloja ja niihin mahdollisesti vaikuttavia tekijöitä termogravimetrisellä analyysillä. Työn tavoitteena oli selvittää, palavatko nokityypit toisistaan poikkeavilla lämpötila-alueilla ja voisiko näiden alueiden avulla luoda työkalun nokityypin tunnistamiseksi kumisekoituksesta. Toimiva työkalu helpottaisi nokityypin tunnistamista, koska tällä hetkellä käytössä oleva tunnistusmenetelmä on työläs ja siihen tarvittava näytemäärä huomattavasti suurempi termogravimetrisen analyysiin verrattuna.

Tutkittujen nokityyppien palamislämpötilojen havaittiin olevan osittain päällekkäisiä. Kolmesta nokityypistä kaksi muodosti erilliset palamislämpötila-alueet, mutta kolmas hajaantui palamislämpötiloiltaan näiden kahden muun alueelle. Tavoitteena ollut työkalua ei voitu koostaa yksiselitteisten palamislämpötila-alueiden puuttuessa. Työssä saatiin kuitenkin selville useita nokien palamislämpötiloihin vaikuttavia tekijöitä. Esimerkiksi kumisekoituksissa käytettyjen elastomeerien ja hartsien laatuja havaittiin vaikuttavan merkittävästi määritettyihin palamislämpötiloihin.

Työn tulokset osoittivat, että nokityypin tunnistaminen kumisekoituksesta palamislämpötilojen perusteella ei ole yksinkertaista. Aiemmissä tutkimuksissakaan termogravimetriaa ei ole pystytty osoittamaan soveltuvaksi tekniikaksi nokityypin tunnistamiseen kumisekoituksesta. Jos tunnistustyökalun kehittämistä aiotaan jatkaa, erityyppisille kumisekoituksille voisi luoda erilliset nokien palamislämpötilakuvaajat. Tällaisten kuvaajien etuna olisi joidenkin palamislämpötiloihin vaikuttavien tekijöiden poisrajaaminen. Erilliset nokien palamislämpötilakuvaajat voisi laatia esimerkiksi erilaisille elastomeerityypeille, sillä elastomeerin laatu on helppo määrittää kumisekoituksesta.

Asiasanat: termogravimetrisen analyysi, nokityypin määrittäminen, palamislämpötila, noki, vulkanoitu kumisekoitus

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Sciences

LEHTINEN, KRISTA:

Determination of Carbon Black Type in a Rubber Vulcanisate

Bachelor's thesis 68 pages, appendices 11 pages

March 2016

This thesis was carried out as an assignment in the analysis laboratory of Nokian Tyres's material development department. It had been observed there that the carbon black types used in tyres seemed to have different oxidation temperatures in thermogravimetric analysis (TGA). The laboratory was interested in the possibility of identifying the carbon black type used in a rubber vulcanisate with oxidation temperatures determined by TGA.

The purpose of this thesis was to examine the oxidation temperatures of carbon black types with TGA from rubber vulcanisates used in tyres. Some of the possible factors affecting the oxidation temperatures of carbon blacks were also studied. The objective of this thesis was to find out if the carbon black types have separate oxidation temperature ranges, and if so, whether it would be possible to create a carbon black identification tool based on these temperature ranges. A functioning tool would ease the identification of the carbon black type in a rubber vulcanisate, because the current identification method is laborious and the amount of sample material needed for it is significantly greater compared to TGA.

The studied carbon black types were observed to have partly overlapping oxidation temperature ranges. Two out of three carbon black types had separate oxidation temperature ranges, but the third type scattered over a large temperature range covering the oxidation temperatures of the other two types. In the absence of unambiguous oxidation temperature ranges the identification tool was not constructed. However, several factors affecting the oxidation temperatures of the carbon blacks were established. The types of elastomers and resins used in rubber vulcanisates, for example, were observed to have a considerable effect on the oxidation temperatures.

The results showed that the identification of the carbon black type with oxidation temperatures is not simple. This is in agreement with earlier studies, which have not been able to prove TGA's suitability for the determination of the carbon black type in an unknown vulcanisate. If the development of this identification tool is continued, separate oxidation temperature charts could be constructed for different rubber vulcanisate types. Separate charts would make it possible to exclude some of the factors affecting the oxidation temperatures. Because of the easy determination of the elastomer type in a vulcanisate, separate charts could be made for instance for vulcanisates with different types of elastomers.

Key words: thermogravimetric analysis, determination of carbon black type, oxidation temperature, carbon black, rubber vulcanisate

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	TEORIA	8
2.1	Renkaat	8
2.1.1	Renkaiden rakenne ja koostumus.....	8
2.1.2	Renkaiden kumisekoitukset	9
2.2	Noki kumisekoituksen täyteaineena	11
2.2.1	Noen valmistus.....	11
2.2.2	Noen rakenne ja koostumus	12
2.2.3	Nokityyppien luokittelu	15
2.2.4	Noen lujittava vaikutus	16
2.3	Termogravimetrinen analyysi	18
2.3.1	Mittauksen periaate ja graafinen esitys	18
2.3.2	TGA-laitteisto	19
2.3.3	Mittaustuloksiin vaikuttavia tekijöitä.....	20
2.3.4	Termogravimetrisen analyysin sovelluskohteet.....	21
2.4	Nokityypin tunnistaminen kumisekoituksesta	22
2.4.1	Noen erottaminen kumisekoituksesta	22
2.4.2	Nokityypin tunnistamiseen käytettyjä menetelmiä	23
2.4.3	Nokityypin tunnistaminen termogravimetrialla	24
3	MATERIAALIT JA MENETELMÄT.....	26
3.1	Näytteet.....	26
3.2	Näytteenkäsittely	27
3.3	Termogravimetriset määritykset	28
3.4	Palamislämpötilojen määrittäminen.....	30
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	33
4.1	Palamislämpötilatulokset.....	33
4.1.1	Sekoitusryhmän A tulokset uutetusta kumista.....	33
4.1.2	Sekoitusryhmän A tulokset erotetusta noesta	35
4.1.3	Sekoitusryhmän B tulokset	37
4.1.4	Yhteenveto palamislämpötiloista.....	38
4.2	Palamislämpötiloihin vaikuttavat tekijät	39
4.2.1	Tangenttien piirtämisen toistettavuus	39
4.2.2	Näytteen massan suuruus	40
4.2.3	Kumisekoituksen elastomeerityyppi	41
4.2.4	Kumisekoituksen hartsin laatu	43
4.2.5	Nokisekoitukset ja sinkkioksidin määrä	44

4.3 Yhteenveto tuloksista.....	47
5 POHDINTA.....	49
LÄHTEET.....	56
LIITTEET	58
Liite 1. Sekoitusryhmän B näyteluettelo	58
Liite 2. Termogravimetrinen määrityksen lämpötilaohjelma	59
Liite 3. Sekoitusryhmän A lämpötilatulokset uutetusta kumista.....	60
Liite 4. Sekoitusryhmän A lämpötilatulokset erotetusta noesta	61
Liite 5. Sekoitusryhmän B lämpötilatulokset	62
Liite 6. Tangenttien piirtämisen toistettavuustulokset.....	63
Liite 7. Elastomeerityypin vaikutus, lämpötilatulokset.....	65
Liite 8. Nokisekoitusnäytteiden DTG-kuvaajien nokiipiikit	66

1 JOHDANTO

Noki on rengasteollisuudessa yleisesti käytetty kumin täyteaine. Täyteaineita lisätään kumisekoituksiin parantamaan lopullisen kumituotteen ominaisuuksia, kuten lujuutta ja kulutuskestävyyttä. Nokia valmistetaan useissa eri laaduissa eli nokityypeissä ja nokityypin valinnalla voidaan vaikuttaa kumituotteelle tavoiteltaviin ominaisuuksiin.

Tämä opinnäytetyö tehtiin toimeksiannosta Nokian Renkaiden tuotekehitysosaston materiaalikehityksen analyysilaboratoriossa. Yksi keskeisistä laboratorioissa tehtävistä analyyseistä on kumisekoitusten koostumuksen kvantitatiivinen ja kvalitatiivinen analysointi. Renkaat koostuvat useista kumisekoituksista, jotka ovat ohuina kerroksina renkaassa. Yksi tuntemattomalle kumisekoitukselle tehtävistä analyyseistä on nokityypin määrittäminen. Nokian Renkailla nokityypin tunnistamiseen kumisekoituksesta käytetään typiadsorptioon perustuvaa noen pinta-alan määrittäystä. Renkaiden kerroksittaisen rakenteen takia määrittämiseen tarvittavan näytemäärän irrottaminen on hidasta ja työlästä, sillä jokainen ohut kumisekoituskerros halutaan analysoida erikseen. Vaivalloisen irrottamisen jälkeen kumisekoituksista tulee vielä erottaa niiden sisältämä noki ennen nokityypin tunnistusta pinta-alan määrittäyksellä.

Analyysilaboratoriossa oli havaittu kvantitatiivisen kumin koostumusta selvittävän termogravimetrin analyysin (TGA) yhteydessä, että kumisekoitusten sisältämät eri nokityypit vaikuttaisivat palavan eri lämpötiloissa. Ilmiötä ei ollut tutkittu järjestelmällisesti, mutta laboratorioissa kiinnostuttiin mahdollisuudesta tunnistaa koostumukseltaan tuntemattomien kumisekoitusten nokityyppi TGA:lla noen palamislämpötilojen perusteella. Nokien odotettiin palavan pinta-alansa mukaisessa järjestyksessä. Pinta-alaltaan suurin nokityyppi palaisi ensin, koska sillä on eniten rajapintaa, jolla reagoida hapen kanssa palamisreaktioissa.

Tämän opinnäytetyön tarkoitus oli tutkia eri nokityyppien palamislämpötiloja termogravimetrisellä analyysillä Nokian Renkaiden omista koostumukseltaan tunnetuista kumisekoituksista. Tarkoituksena oli määrittää nokityypeille tyypillisiä palamislämpötila-alueita, jos eri nokityyppien havaittaisiin palavan toisistaan poikkeavilla lämpötiloilla. Termogravimetrisen analyysiin käytettiin samaa lämpötilaohjelmaa kuin kvantitatiivisessa kumin koostumusanalyysissä, koska ajatuksena oli, että nokityyppien palamislämpötilat

voitaisiin parhaassa tapauksessa määrittää kyseisen analyysin yhteydessä. Palamislämpötiloja tutkittiin kahdella eri näytetyypillä, uutetulla kumilla ja erotetulla noella, sillä työssä haluttiin selvittää, olisiko toinen niistä parempi palamislämpötilojen määrittämiseen. Uutettua kumia käytetään näytetyypinä kumin koostumusanalyysissä ja erotettua nokea pinta-alan määrittämisessä typpiadsorptiomenetelmällä.

Työn tarkoitus oli tutkia myös nokien palamislämpötiloihin mahdollisesti vaikuttavia tekijöitä. Tutkimuksen kohteina olivat kumisekoitusten elastomeerityypin ja hartsien laadun vaikutus ja näytteen massan suuruuden merkitys palamislämpötiloihin, sekä palamislämpötilojen määrittämisen toistettavuus yksittäisestä kuvaajasta. Lisäksi tarkasteltiin kahta nokityyppiä sisältävien kumisekoitusten käyttäytymistä palamislämpötilojen määrittämisessä ja pienimuotoisesti sinkkioksidin vaikutusta palamislämpötiloihin.

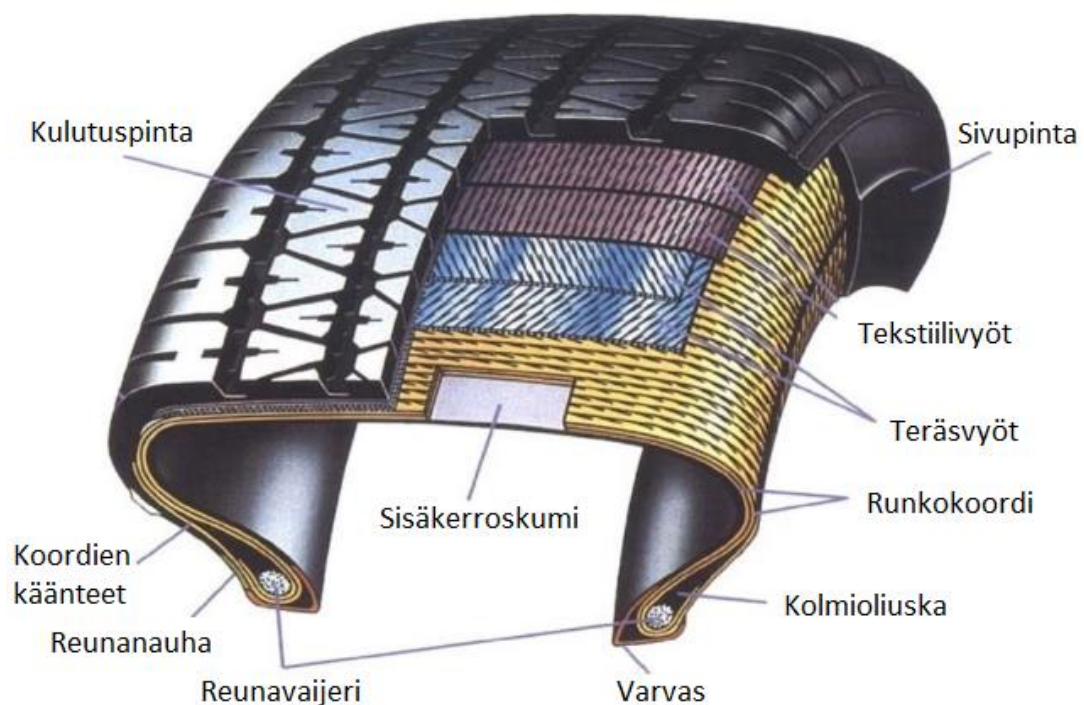
Työn tavoitteena oli selvittää, palavatko renkaissa käytettävät nokityypit eri lämpötila-alueilla ja voisiko näiden alueiden avulla luoda työkalun nokityypin tunnistamiseksi kumisekoituksesta. Toimiva työkalu helpottaisi nokityypin tunnistamista, koska tällä hetkellä käytössä oleva tunnistusmenetelmä eli typpiadsorptioon perustuva noen pinta-alan määrittäminen on työläs ja siihen tarvittava näytemäärä huomattavasti suurempi termogravimetrisen analyysiin verrattuna. Jos palamislämpötilamäärittäminen saataisiin toimimaan kvantitatiivisen kumin koostumusanalyysin yhteydessä, säästettäisiin lisäksi työaikaa, koska erillistä analyysikertaa nokityypin tunnistamiseen ei tarvittaisi.

2 TEORIA

2.1 Renkaat

2.1.1 Renkaiden rakenne ja koostumus

Renkaat ovat rakenteeltaan monimutkaisia komposiitteja, jotka koostuvat useamman materiaalin kerroksittaisesta kokoonpanosta. Yhdessä renkaassa voi olla kymmenittäin erilaisia komponentteja (kuvio 1). Renkaiden pääkomponentit ovat erilaiset kumisekoitukset sekä tekstiili- ja metallivahvikkeet, kuten tekstiili- ja teräsvyöt. Kumi antaa renkaalle joustavuutta, kun taas teräs- ja tekstiilirakenteiden tehtävä on vahvistaa renkaan rakenteen kestävyttä. Vahvikkeiden määrä ja laatu riippuvat renkaan tyypistä. (Rodgers & Waddell 2005, 621–625.)



KUVIO 1. Renkaan poikkileikkaus ja keskeisimmät osat (Rodgers & Waddell 2005, 623, muokattu)

Renkaan painosta suurin osa on kumia tekstiili- ja metallikomponenttien jäädessä pienempään osaan (European Tyre Recycling Association 2013, 2). Taulukossa 1 on esitetty keskimääräisen henkilöautorenkaan koostumus suhteutettuna renkaan painoon. Kumin

sisältämien aineiden (elastomeeri, täyteaineet ja muut aineet) määrä on eritelty taulukossa tarkemmin.

TAULUKKO 1. Keskimääräisen henkilöauton renkaan koostumus (European Tyre Recycling Association 2013, 2, muokattu)

materiaali	paino-%
kumi	80
<i>elastomeeri</i>	48
<i>täyteaineet</i>	22
<i>muut aineet</i>	10
metallivahvikkeet	15
tekstiilivahvikkeet	5

2.1.2 Renkaiden kumisekoitukset

Renkaan eri kerroksissa käytetään ominaisuuksiltaan erilaisia kumeja. Niiden koostumus vaihtelee sen mukaan, mikä niiden tehtävä renkaassa on. Kun puhutaan kumista, sillä tarkoitetaan usein kumisekoitusta, joka on itse asiassa useamman eri aineen seos. Kumisekoituksen pääkomponentti on elastinen polymeeri eli elastomeeri, johon sekoitetaan sen ominaisuuksia parantavia aineita. Niitä ovat esimerkiksi täyte- ja vulkanointiaineet sekä muut lisäaineet. Elastomeereja voi olla kumisekoituksessa myös useampia. Eri ainesosien suhdetta ja laatua vaihtelemalla voidaan vaikuttaa lopullisen kumisekoituksen ja -tuotteen ominaisuuksiin. Kumisekoituksen tulevien ainesosien luetteloa kutsutaan reseptiksi. (Laurila 2007, 39–40.)

Kumisekoituksessa käytettävät elastomeerit määräävät kumituotteen perusominaisuudet. Niitä voidaan käyttää yhdessä tai erikseen riippuen tuotteelle tavoiteltavista ominaisuuksista. (Laurila 2007, 40.) Elastomeerit voidaan jakaa luonnonkumeihin ja synteettisiin kumeihin. Kumipuusta saatava luonnonkumi (engl. *natural rubber*, NR) on elastomeereista käytetyin. Se kuuluu taloudellisesti edullisiin yleiskumeihin eli yleiskäyttöön tarkoitettuihin elastomeereihin. Hyvien fysikaalisten ominaisuuksiensa vuoksi yleiskumeja käytetään esimerkiksi rengasteollisuudessa ja muissa teknisissä mekaanista kestävyyttä vaativissa tuotteissa. Yleiskumeihin kuuluvat luonnonkumin lisäksi synteettisesti valmistetut polyisopreenikumi (IR), styreenibutadieenikumi (SBR) ja butadieenikumi (BR). (Laurila 2007, 45–46.)

Täyteaineita käytetään kumisekoituksissa kahteen tarkoitukseen. Aktiivisiksi ja puoliaktiivisiksi luokitellut täyteaineet parantavat kumisekoitusten ominaisuuksia ja täytteiksi luokitellut alentavat kumisekoitusten hintaa toimimalla kumimateriaalin jatkeena. Esimerkiksi lujuus, kulutuskesto ja repimislujuus ovat kumisekoituksen fysikaalisia ominaisuuksia, joihin aktiivisilla ja puoliaktiivisilla täyteaineilla voidaan vaikuttaa. (Laurila 2007, 41.) Keskeisimmät auton renkaissa käytettävät aktiiviset täyteaineet ovat noki ja silika (European Tyre Recycling Association 2013, 2). Noen osuus renkaiden painosta on tyypillisesti 20–40 % (IARC Monograph vol 93 2010, 62).

Muita kumisekoituksissa käytettäviä aineita ovat esimerkiksi pehmittimet, suoja-aineet ja vulkanointiaineet. Pehmittimillä voidaan vaikuttaa kumin kovuuteen ja valmistusvaiheessa kumisekoituksen työstettävyyteen. Suoja-aineiden tehtävä on nimensä mukaisesti suojata elastomeeria, joka on orgaanisena aineena altis muun muassa hapen, lämmön ja UV-säteilyn vaikutuksille. Vulkanointi puolestaan on tapahtuma, jossa lämmön ja vulkanointikemikaalien avulla elastomeeriketjut ristisidotaan toisiinsa. Vulkanoinnin seurauksena kumi saavuttaa lopulliset ominaisuutensa. (Laurila 2007, 41–43.) Edellä mainittujen aineiden lisäksi kumisekoituksissa on mahdollista käyttää useita muita aineita, kuten väri-, hajuste- ja palonestoaineita (Laurila 2007, 99).

Kumisekoituksen reseptissä on lueteltu kaikki kumisekoituksen valmistamiseen tarvittavat aineet ja niiden määrät. Elastomeerin määräksi merkitään reseptissä aina sata osaa ja muiden kumisekoituksen ainesosien määrä ilmaistaan sataa kumiosaa kohden. Aineiden määrät ilmoitetaan yksikössä phr, joka tulee englannin kielen sanoista *parts/hundred rubber*. Merkintätavan etuna on, että yhden aineen määrää muutettaessa reseptin muiden ainesosien määrää ei tarvitse muuttaa, kuten prosenttilukuina ilmoittaessa. (Laurila 2007, 43–44.) Esimerkkiresepti kuvitteelliselle kumisekoitukselle on esitetty taulukossa 2.

TAULUKKO 2. Kumisekoituksen esimerkkiresepti (Laurila 2007, 44, muokattu)

ainesosa	phr	%
elastomeeri	100,0	42,4
täyteaine 1	60,0	25,4
täyteaine 2	45,0	19,1
pehmitin	15,0	6,4
suoja-aine 1	2,5	1,1
suoja-aine 2	1,5	0,6
vulkanointiaine 1	5,0	2,1
vulkanointiaine 2	2,0	0,8
vulkanointiaine 3	1,5	0,6
vulkanointiaine 4	3,5	1,5
yhteensä	236,0	100

2.2 Noki kumisekoituksen täyteaineena

Noki (engl. *carbon black*) on polymeeriteollisuudessa käytetty synteettinen täyteaine, jolla on etenkin kumiteollisuudessa tärkeä asema lujittavana täyteaineena. Noen valmistaminen eri laaduissa on halpaa ja helppoa ja lisäksi noen pinta kykenee muodostamaan vahvoja sidoksia elastomeeriketjujen kanssa ilman avustavia kemikaaleja. Näiden edullisten ominaisuuksiensa vuoksi noki on saavuttanut tärkeän asemansa. (Rothon 2002, 13.)

Nokea on käytetty kumin täyteaineena jo ensimmäisen maailmansodan ajoista asti (Loadman 1999, 265). Kumiteollisuus kuluttaa noin 90 % kaikesta maailmassa tuotetusta noesta. Kumialan sisällä eniten nokea käyttää rengasteollisuus ja kumiteollisuuden jälkeen muoviteollisuus on suurin yksittäinen nokea hyödyntävä ala. (IARC Monograph vol 93 2010, 62.) Nokia käytetään myös pigmentteinä ja erityisissä sähköä johtavissa sovelluksissa, mutta näihin tarkoituksiin soveltuvat noet ovat ominaisuuksiltaan erilaisia täyteainenokiin verrattuna (Rothon 2002, 13).

2.2.1 Noen valmistus

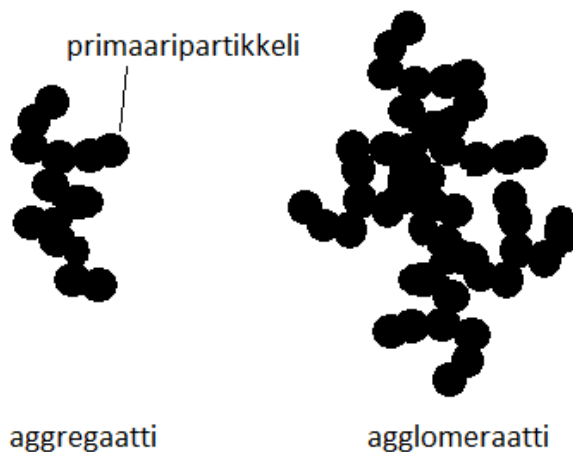
Nokia valmistetaan erilaisista hiilivety-yhdisteistä, kuten öljyistä ja kaasuista, pääasiassa epätäydellisellä polttamisella (engl. *incomplete combustion*), mutta myös lämmön avulla hajottamalla (engl. *thermal decomposition*) (Rothon 2002, 13–14). Erilaisia valmistusmenetelmiä on aikaisemmin ollut useita. Kolme tärkeintä menetelmää ovat polttouuni-,

lämpö- ja kanavaprosessit (engl. *furnace, thermal and channel processes*) (Loadman 1999, 268). Nykyään tuotetuista nokilaaduista suurin osa – yli 90 prosenttia – on poltto-uunilla valmistettuja laatuja (Loadman 1999, 268; Rothon 2002, 14). Valmistustavasta riippuen nokityypeillä on erilaisia ominaisuuksia (Rothon 2002, 13).

Yleisin valmistusmenetelmä eli polttouuniprosessi perustuu kaasun tai öljyn osittaiseen polttamiseen erityisessä polttouunireaktorissa. Tarkasti säädelty ilman ja polttoaineen suhde sekä uunissa vallitseva turbulenssi ovat vastuussa syntyvän noen morfologiasta eli koosta ja muodosta. Liekkiin voidaan lisätä lisäaineita kyseisten ominaisuuksien säätelemiseksi. Polttoaineen tyyppi on myös merkittävä tekijä näiden ominaisuuksien säätelemisessä: käyttämällä kaasuja saadaan aikaan pienempiä partikkeleita kuin öljyä käyttämällä. (Rothon 2002, 14.)

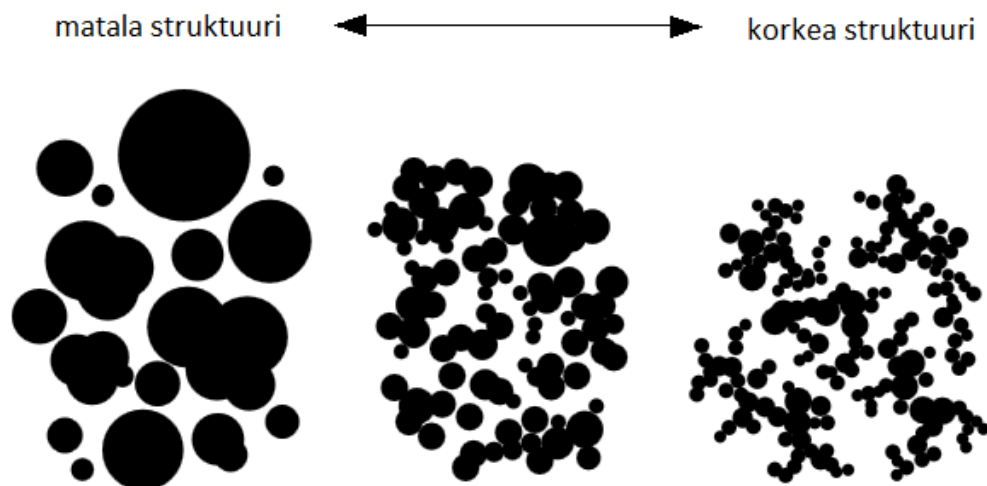
2.2.2 Noen rakenne ja koostumus

Noki on hyvin puhdas hiilen muoto, joka rakentuu erittäin pienistä, muodoltaan lähes pallomaisista primaaripartikkeleista. Primaaripartikkelit ovat yhdistyneet ketjumaisiksi ja rypäsmäisiksi rakenteiksi, joita kutsutaan aggregaateiksi. Aggregaateilla on puolestaan taipumusta muodostaa keskenään isompia rykelmiä eli agglomeraatteja (kuvio 2). (Loadman 1999, 268; Forrest 2001, 21; Laurila 2007, 72–73.) Agglomeraateissa aggregaattien väliset sidokset ovat heikkoja, ja kumiin sekoitettaessa agglomeraatit hajoavatkin takaisin aggregaateiksi. Aggregaatit eivät kuitenkaan hajoa edelleen primaaripartikkeleiksi, sillä primaaripartikkelit ovat fuusioituneet vahvasti toisiinsa. (Loadman 1999, 268.)



KUVIO 2. Noen rakenne (Laurila 2007, 73, muokattu)

Noen rakenteella tarkoitetaan myös noen kolmiulotteista järjestäytymistä eli partikkeliketjujen pituutta ja haaroittumisen astetta. Tässä merkityksessä rakenteesta käytetään usein nimitystä struktuuri. (Laurila 2007, 72–73.) Struktuuriltaan korkea noki on runsaasti haaroittunut ja pitkäketjuinen, kun taas matalastruktuurisessa noessa haaroittumia on vähemmän ja primaaripartikkelien koko on usein suurempi (kuvio 3). Tämän vuoksi korkeastruktuurisen noen haaroittumien välissä on enemmän tilaa, johon elastomeeriketjut voivat kumin rakenteessa sijoittua, ja enemmän pinta-alaa, jonka kanssa elastomeeri voi vuorovaikuttaa (Laurila 2007, 73.) Kyseisen tilan suuruutta mitataan noen kyvyllä absorboida öljyä. Tätä struktuuria kuvaavaa öljyabsorptiolukua kutsutaan OAN-arvoksi (engl. *oil absorption number*). (Laurila 2007, 73; ASTM D2414 2009, 1.) Noen OAN-arvo vaikuttaa kumisekoituksen prosessointi- ja vulkanisaatio-ominaisuuksiin ja siten myös lopullisen kumin ominaisuuksiin (ASTM D2414 2009, 1).

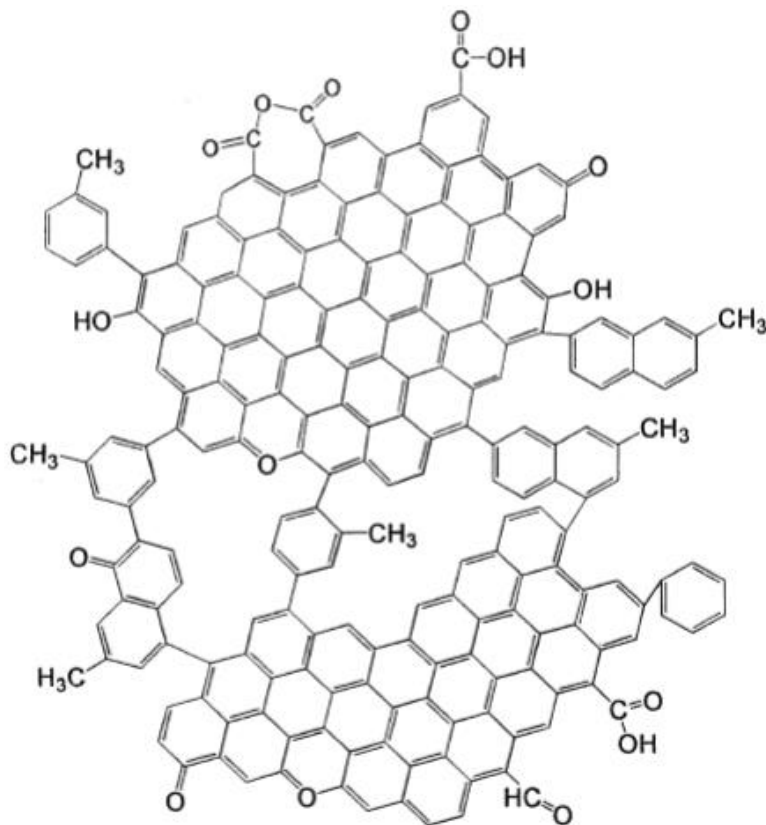


KUVIO 3. Nokien struktuurien vertailu (Cancarb 2016, muokattu)

Noen primaaripartikkeleiden uskotaan koostuvan hiiliatomien muodostamista tasomaisista molekyyliarakenteista, jotka muistuttavat grafiitin molekyyliarakennetta (Donnet & Custodero 2005, 371; Norman 2015). Hiilitasojen suuntautuminen partikkeleissa vaikuttaa kuitenkin olevan satunnaista ja tästä johtuen suurin osa tasojen reunoista on avoimena partikkelien pinnalla. Näissä tasojen reunoissa on suuria määriä tyydyttymättömiä hiilihiili-sidoksia, jotka ovat mahdollisesti tärkeitä kemiallisesti aktiivisia kohtia noen rakenteessa. (Donnet & Custodero 2005, 379; Norman 2015.) Tyydyttymättömien hiilisiidosten määrä riippuu noen valmistustavasta. Renkaissa yleisimmin käytetyissä polttouuniprosessilla valmistetuissa nokityypeissä sidosten määrä on huomattavasti suurempi kuin esi-

merkiksi lämpöprosessilla valmistetuissa noissa. Tämä johtuu lämpöprosessin pidemmästä reaktioajasta ja korkeammasta lämpötilasta, jotka yhdessä mahdollistavat nokipartikkeleiden hiilitasojen korkeamman järjestäytymisasteen, jolloin pinnoille jää vähemmän avoimia reaktiivisia reunoja. (Cancarb 2016.)

Noet sisältävät hiilen lisäksi myös pieniä määriä muita alkuaineita, kuten happea, rikkiä ja vetyä (Norman 2015). Näitä alkuaineita esiintyy muun muassa nokipartikkeleiden pinnoilla olevissa funktionaalisissa ryhmissä, esimerkiksi fenoli-, karbonyyli- ja karboksyyli-ryhmissä (Donnet & Custodero 2005, 379; Laurila 2007, 73). Nokituotteiden pinnalla on myös jonkin verran valmistusprosessin aikana kertyneitä orgaanisia ja mineraalisia epäpuhtauksia, kuten polyaromaattisia hiilivetyjä ja jäähdysvesien suoloja (Donnet & Custodero 2005, 377). Linin (2002, 186) ehdottama noen pinnan molekyyli rakenne, joka perustuu pyrolyyttisellä kaasukromatografia-massaspektrometrialla tehtyihin mittauksiin, on esitetty kuviossa 4.



KUVIO 4. Noen pinnan molekyyli rakenne (Lin 2002, 186)

2.2.3 Nokityyppien luokittelu

Noet jaetaan nokityyppeihin niiden ominaisuuksien perusteella. Näitä ominaisuuksia ovat noen partikkelikoko, rakenne, kokonaispinta-ala ja elastomeerimolekyyleille avoin pinta-ala (Forrest 2001, 21). Pinta-ala ja rakenne ovat näistä keskeisimmät ja ne vaikuttavat noen käytettävyyteen monissa sovelluksissa (Moderns Dispersions, Inc 2011). Käytettävän nokityypin valinta tehdään lopullisen kumituotteen haluttujen ominaisuuksien perusteella (Loadman 1999, 265). Standardilaatuisilla nokityypeillä on lukuisia tuotenimiä, mutta yleisesti käytössä oleva nokien luokittelutapa on standardien kehittämissjärjestö ASTM Internationalin luoma luokittelujärjestelmä *Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products* (ASTM D1765 2010).

ASTM Internationalin luokittelussa nokityypin nimi koostuu neljästä merkistä, joista ensimmäinen on kirjain ja kolme viimeistä numeroita. Kirjain on joko N tai S ja se kertoo nokityypin keskimääräisestä vaikutuksesta vulkanisaationopeuteen kumisekoituksen valmistusprosessissa. Kirjain N tarkoittaa normaalia vulkanisaationopeutta ja S hidasta (engl. *N = Normal*, *S = Slow*). Kirjainta seuraa kolminumeroinen luku, jonka ensimmäinen numero, ryhmän numero, viittaa nokityypin pinta-alan keskiarvoon (taulukko 3). Mitä pienempi ensimmäinen numero on, sitä suurempi on nokityypin pinta-ala ja sitä pienempi on keskimääräinen primaaripartikkelikoko. Luvun kaksi viimeistä numeroa ovat nokityypin nimeämistilanteessa satunnaisesti osoitettuja eikä niillä ole erityistä merkitystä. (ASTM D1765 2010, 1.) Esimerkiksi noki N-375 vaikuttaa kumisekoituksen vulkanisaationopeuteen normaalisti ja kuuluu ryhmään 3, jolloin sen pinta-ala sijoittuu välille 70–99 m²/g.

TAULUKKO 3. Nokiryhmien pinta-alat (ASTM D1765 2010, 1, muokattu)

ryhmän nro	keskimääräinen pinta-ala (m ² /g)
0	>150
1	121–150
2	100–120
3	70–99
4	50–69
5	40–49
6	33–39
7	21–32
8	11–20
9	0–10

Noen valmistajan nokituote luokitellaan tiettyyn ASTM-nokityyppiin kuuluvaksi tavoitearvojen perusteella. Nämä tavoitearvot ovat noen jodiadsorptioluku ja öljyadsorptioluku, joista ensimmäinen kertoo nokityypin pinta-alasta ja jälkimmäinen rakenteesta. Arvot määritetään nokityypeille ASTM Internationalin standardeissa kuvattujen menetelmien mukaan. Tavoitearvo on sovittu arvo, johon nokivalmistajat pyrkivät tuotantoprosesseissaan ja johon käyttäjät keskittävät vaatimuksensa. (ASTM D1765 2010, 2–3.)

ASTM International esittää nokityypeille myös tyypillisiä arvoja. Näitä ovat esimerkiksi typpiadsorptiolla määritetty noen kokonaispinta-ala eli NSA-arvo sekä noen sävytysvahvuus. Vaikka tyypilliset arvot ovat riippuvaisia nokityypin tavoitearvoista, ne voivat vaihdella huomattavastikin saman nokityypin eri valmistajien välillä. Erot tyypillisissä arvoissa johtuvat valmistuksessa käytettävien teknologioiden ja prosessiolosuhteiden, kuten reaktorimallin ja lähtöaineiden, eroista. Jos nokivalmistajan tuottama noki ei täytä jo olemassa olevan nokityypin tavoite-arvoja, valmistaja voi hakea noelleen luokitusta uudeksi nokityypiksi. (ASTM D1765 2010, 2–3.)

Muita luokittelutapoja ASTM-luokittelun lisäksi ovat käyttöominaisuuksien mukaan annetut nimet. Käyttöominaisuuksien perusteella annettuja nimiä ovat esimerkiksi HAF-noet (*high abrasion furnace*) eli kulutuskestoa antavat noet ja FEF-noet (*fast extrusion furnace*) eli suulakepuristusta helpottavat noet. (Laurila 2007, 74.)

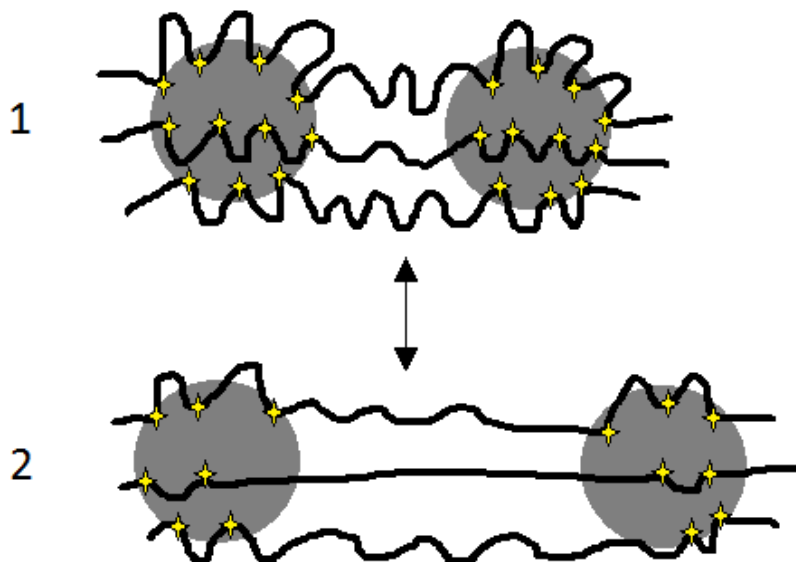
2.2.4 Noen lujittava vaikutus

1900-luvun alkupuolella havaittiin, että nokea voidaan lisätä huomattavia määriä elastomeerin täytteeksi. Samalla huomattiin, että noki lujitti lopullista kumituotetta eli paransi sen ominaisuuksia. Tärkeä havainto oli myös noen laadun vaikutus lopputuotteen ominaisuuksiin. Kaksi kumituotetta, jotka olivat sisältämäänsä nokea lukuun ottamatta samanlaiset, olivat ominaisuuksiltaan erilaisia. Tuolloin ymmärrettiin, että eri nokilaaduilla pystyttiin luomaan kumille erilaisia fysikaalisia ominaisuuksia. (Loadman 1999, 265.) Nokien keskeisimpien ominaisuuksien vaikutuksia eräisiin kumin ominaisuuksiin on havainnollistettu taulukossa 4.

TAULUKKO 4. Noen ominaisuuksien vaikutus SBR-kumin ominaisuuksiin (Laurila 2007, 73, muokattu)

kumin ominaisuus	noen ominaisuus		
	<i>pinta-ala kasvaa</i>	<i>rakenne kasvaa</i>	<i>noen määrä kasvaa</i>
vetolujuus	kasvaa	vähenee	ensin kasvaa, sitten vähenee
kovuus	kasvaa hieman	kasvaa	kasvaa
kulutuskesto	paranee	paranee hieman	ensin paranee, sitten huononee

Mekanismia, jolla noki lujittaa elastomeerin, ei edelleenkään tunneta täysin (Donnet & Custodero 2005, 367). Vallitsevan käsityksen mukaan lujittuminen on seurausta elastomeeriketjujen adsorboitumisesta nokiaggregaattien pintaan (Donnet & Custodero 2005, 376). Koska adsorptio on luonteeltaan reversiibeli ja matalaenerginen sitoutumismuoto, se sallii elastomeerin ja noen välisten adsorptiokohtien muuttua ulkoisen tekijän, kuten venytyksen, vaikutuksesta tiettyyn pisteeseen asti ilman että kumin rakenne murtuu (kuvio 5). Adsorptiomalli selittää myös kumin kyvyn palautua entiseen muotoonsa ulkoisen tekijän vaikutuksen poistuttua. (Donnet & Custodero 2005, 394.)



KUVIO 5. Elastomeeriketjujen ja noen välisten adsorptiokohtien (✦) muuttuminen kumissa lepotilasta (1) jännittyneeseen tilaan ulkoisen tekijän vaikutuksesta (2) ja siitä edelleen takaisin lepotilaan (1) tekijän vaikutuksen poistuessa (Donnet & Custodero 2005, 394, muokattu)

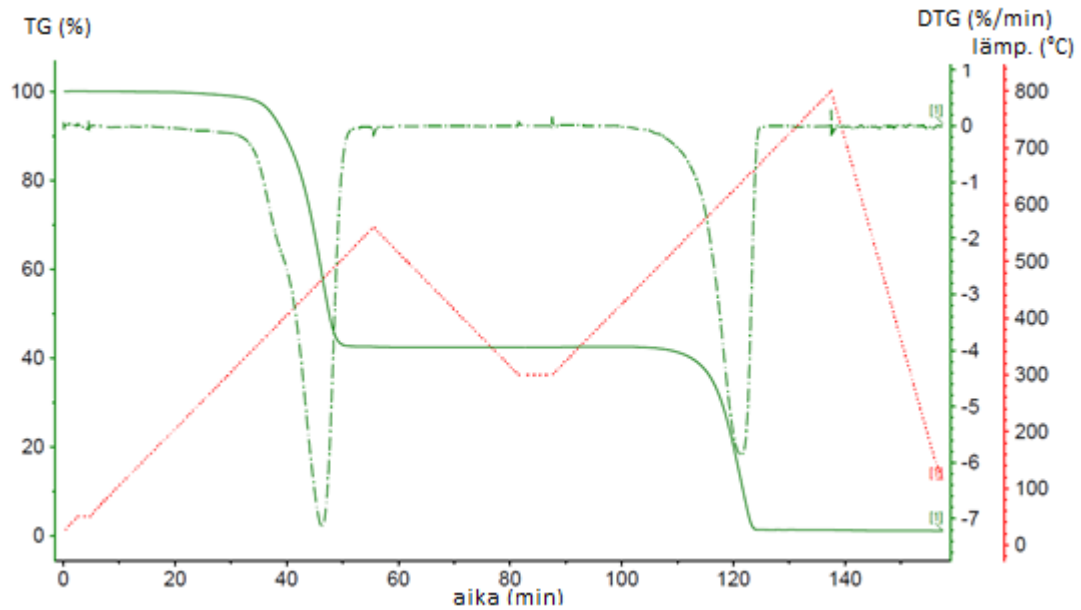
Kemiallista sitoutumista ei ole täysin suljettu pois noen lujittavan vaikutuksen taustalta. On kuitenkin osoitettu, että lujittumista eivät aiheuta elastomeerien emäksisten ja noen pinnan happamien ryhmien väliset kovalenttiset sidokset, kuten aikaisemmin yleisesti uskottiin. Esitettyjä kemiallisen sitoutumisen malleja ovat kumin valmistuksen sekoitusvaiheessa syntyvien elastomeeriradikaalien sitoutuminen noen pintaan, sekä elastomeerin ja noen sitoutuminen rikin välityksellä. (Donnet & Custodero 2005, 384.)

2.3 Termogravimetrinen analyysi

2.3.1 Mittauksen periaate ja graafinen esitys

Termogravimetrinen analyysi (TGA) tai termogravimetria (TG) mittaa näytteen massan muutosta lämpötilan tai ajan funktiona samalla, kun näyte altistetaan kontrolloidulle lämpötilaohjelmalle hallitussa kaasuympäristössä eli atmosfäärissä (Heal 2002, 10; Bart 2006, 175). TGA:n avulla on mahdollista havaita muutoksia näytteen massassa, arvioida massan muutoksen eri vaiheita esimerkiksi prosentteina alkuperäisestä massasta ja määrittää lämpötiloja, jotka kuvaavat tarkasteltavaa vaihetta massan muutoksessa (Heal 2002, 10–12). Massan muutoksia tapahtuu esimerkiksi näytteen termisen hajoamisen seurauksena tai kun näyte reagoi sitä ympäröivän kaasun kanssa (Wagner 2009, 147).

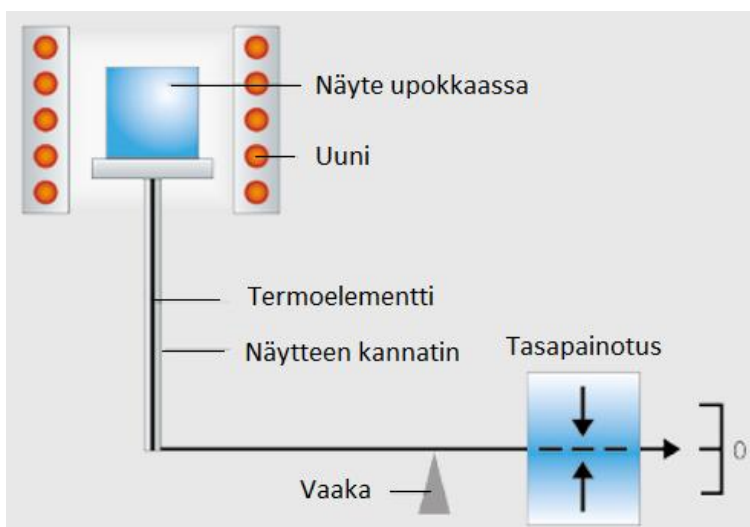
TGA-mittaus esitetään yleensä TGA-kuvaajana, jossa näytteen massa on sijoitettu prosentteina y-akselille ja aika tai lämpötila x-akselille. Toinen hyödyllinen mittauksen esitysmuoto on TGA-kuvaajan ensimmäisen derivaatan esittäminen ajan tai lämpötilan funktiona (kuvio 6). Ensimmäisen derivaatan kuvaaja eli DTG-kuvaaja kertoo massan muutoksen nopeuden termogravimetrisen analyysin aikana ja on hyödyksi varsinkin näytteessä tapahtuvien päällekkäisten reaktioiden arvioinnissa. Massan muutokset tuottavat askelmia TGA-kuvaajaan ja alaspäin suuntautuvia piikkejä DTG-kuvaajaan. Massan muutos on nopeinta kullekin tapahtumalle DTG-kuvaajan piikkien huippukohdissa. (Heal 2002, 10–12; Wagner 2009, 146–147.)



KUVIO 6. TGA-kuvaaja (kiinteä vihreä viiva) ja DTG-kuvaaja (vihreä katkoviiva) sekä mittauksen lämpötila (punainen katkoviiva)

2.3.2 TGA-laitteisto

Termogravimetri on laite, jolla termogravimetriset mittaukset tehdään. Sen tärkeimmät osat ovat näytettä punnitseva termovaaka (kuvio 7), lämmitykseen tarvittava uuni, lämpötiloja mittaavat termoelementit, atmosfäärin hallintaan tarvittava kaasusysteemi sekä mittaustiedot keräävä ja tulosten käsittelyyn tarvittava tietokone. (Heal 2002, 12–18.) Termovaa'an rakenne vaihtelee eri laitteiden välillä (Heal 2002, 12). Nykyään käytetään lähinnä tasapainovaakoja (Wagner 2009, 147).



KUVIO 7. Termovaa'an rakenne (Netzsch 2016, 2, muokattu)

Näytteet asetetaan mittauksiin upokkaissa, joita on tarjolla erikokoisia, -mallisia ja erilaisista materiaaleista valmistettuina (Heal 2002, 15; Netzsch 2016, 7). Termogravimetrissa voi olla analysointia tehostava automaattinen näytteenvaihtaja. Termogravimetreihin voidaan liittää erilaisia analyysilaitteita mittauksissa syntyvien kaasujen analysoimiseksi. Esimerkiksi Fourier-muunnosinfrapunaspektrometri (FTIR), massaspektrometri (MS) tai kaasukromatografi-massaspektrometri (GC-MS) voidaan kytkeä suoraan termogravimetriin kaasujen tutkimiseksi. (Netzsch 2016, 2.)

2.3.3 Mittaustuloksiin vaikuttavia tekijöitä

Erilaiset tekijät vaikuttavat termogravimetrisen analyysin mittaustuloksiin ja niiden toistettavuuteen. Jotta TGA-tulokset olisivat luotettavia ja vertailukelpoisia, näihin tekijöihin tulee kiinnittää huomiota termogravimetristä analyysia suunniteltaessa. (Heal 2002, 23; Wagner 2009, 151.)

Näytteen massa on yksi keskeisimmistä TGA-tuloksiin vaikuttavista tekijöistä (Riesen 2000, 17; Wagner 2009, 150). Termogravimetrin uunissa lämpö siirtyy näytteeseen johtumisen ja säteilyn välityksellä. Massaltaan pieneen näytteeseen lämpö siirtyy nopeammin kuin suurempaan ja tutkittava termogravimetrisen vaihe saavutetaan näin aikaisemmin ja siksi alemmassa lämpötilassa. (Riesen 2000, 17.) Toistettavien tulosten saamiseksi on tärkeää rajata näytteiden massan suuruus työn tarkoitukseen sopivalle välille. Massan on oltava myös riittävän suuri halutun tulostarkkuuden saavuttamiseksi. (Wagner 2009, 150.)

Termogravimetrisessä analyysissä näytteen fyysinen muoto ja rakenne vaikuttavat syntyvien reaktiotuotteiden diffuusionopeuteen ja lämmön siirtymiseen näytteessä. Suuressa kiinteässä näytekappaleessa reagointi atmosfäärin kanssa voi tapahtua ainoastaan näytteen pinnalla ja siirtyä syvemmälle kappaleeseen vasta pinnan reagoitua. Huokoisen tai jauhemaisen näytteen reaktiolle altis pinta-ala on puolestaan suurempi, ja siksi reaktio voi edetä nopeammin ja saavuttaa tutkittavan termogravimetrisen vaiheen aikaisemmin. Suuressa näytekappaleessa voi syntyä lisäksi lämpötilagradientti, jolloin näytteen pinta saavuttaa reaktiolämpötilan aikaisemmin kuin näytteen sisempi osa. Eriaikaisen reaktiolämpötilan saavuttamisen takia reaktio alkaa vaiheittain näytekappaleessa. Tämän vuoksi tut-

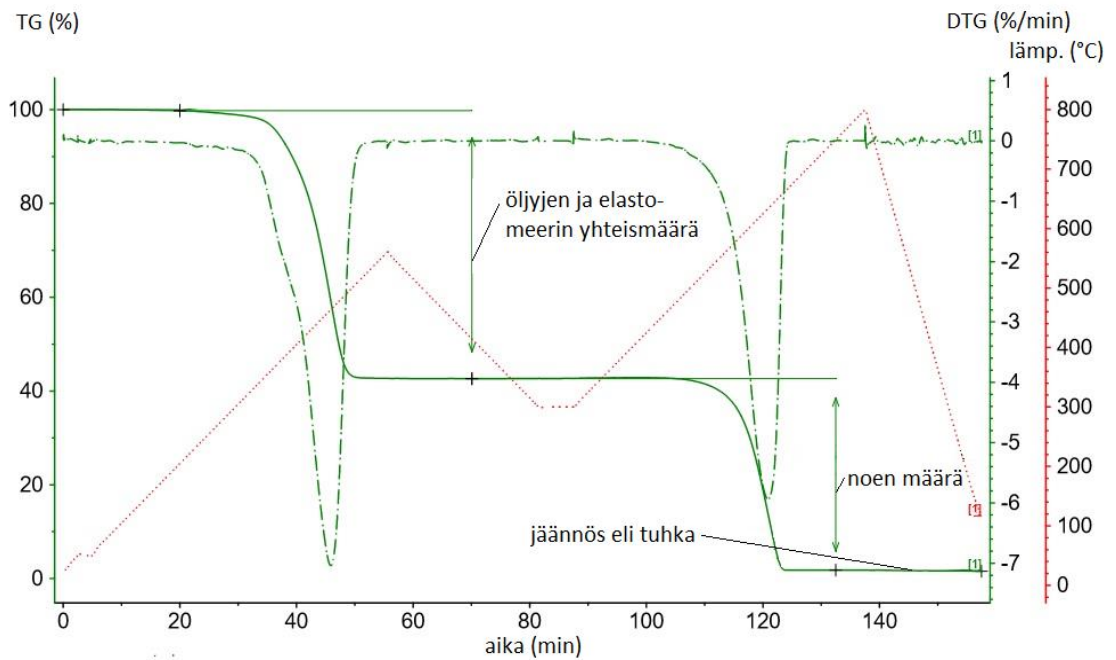
kittava reaktio levenee TGA-kuvaajassa. (Heal 2002, 22; Wagner 2009, 150.) Pieniko-koisia ja pinta-alaltaan suuria näytteitä suositellaankin termogravimetriseen analyysiin reaktiotuotteiden diffuusion ja lämmön johtumisen edistämiseksi (Heal 2002, 22).

Mittauskaasujen lämpenemisestä johtuva nostevaikutus, joka pienentää punnittavan näytteen massaa TGA-mittauksessa, aiheuttaa virhettä tuloksiin. Kyseinen ongelma on ratkaistavissa mittaamalla TGA-kuvaaja tyhjälle upokkaalle ja vähentämällä tämä taustakuvaaja varsinaisten näytteiden TGA-kuvaajista tulostenkäsittelyohjelmalla. (Widmann 2001, 1; Wagner 2009, 148.) Tulosten virhelähteitä ovat myös mittauskaasujen virtausnopeuksien vaihtelut analyysin aikana sekä näytemassan yllättävä pieneneminen johtuen näytteen osan irtoamisesta kaasunmuodostuksen vuoksi ja osan pongahtamisesta ulos näyteupokkaasta (Widmann 2001, 1; Heal 2002, 22). Näytteen pysyminen upokkaassa voidaan varmistaa käyttämällä kantta (Wagner 2009, 151).

2.3.4 Termogravimetrinen analyysin sovelluskohteet

Termogravimetristä analyysia käytetään monenlaisten aineiden ja materiaalien tutkimuksessa ja kehityksessä, esimerkiksi niiden termisen kestävyuden ja koostumuksen selvittämiseksi. Analyysia sovelletaan muun muassa raaka-aineiden ja tuotteiden laadunvalvontaan sekä virheanalyysiin etenkin polymeeriteollisuudessa. (Netzsch 2016, 2.) TGA:ta käytetään usein elastomeerien koostumuksen määrittämisessä sekä laadunvalvonnassa (Ni & Hammer 2012, 1). Esimerkiksi kumisekoituksessa käytetyn elastomeerin laatu voidaan tunnistaa elastomeerin pyrolyysilämpötilan perusteella (Wagner 2009, 168).

Termogravimetrisellä analyysillä voidaan määrittää vulkanoidusta kumisekoituksesta sen sisältämän noen määrä (Loadman 1999, 265). Standarditestimenetelmä kumisekoituksen koostumusanalyysistä on kuvattu ASTM-standardissa D6370 (2009). Menetelmällä voidaan määrittää kumisekoituksesta noen määrän lisäksi öljyjen ja elastomeerin yhteismäärä sekä tuhkan määrä (kuviokuva 8). Tuhkalla tarkoitetaan TGA-määrittämisen jäännöstä, joka sisältää näytteestä riippuen erilaisia palamattomia epäorgaanisia yhdisteitä, kuten sinkkioksidia, kobolttia ja silikaa. (ASTM D6370 2009, 1).



KUVIO 8. Kumin koostumusanalyysin TGA- ja DTG-kuvaaja

2.4 Nokityypin tunnistaminen kumisekoituksesta

Nokityypin tunnistaminen vaatii usein noen erottamista vulkanoidusta kumisekoituksesta. Erottamiseen on käytössä kaksi päämenetelmää. (Forrest 2001, 22.) Nokityyppejä on arvioitu erotetusta noesta muun muassa erilaisilla pinta-alan ja rakenteen määrittäyksillä sekä spektrofotometrisillä menetelmillä. Myös termogravimetristä tunnistusta on tutkittu etenkin 1970-luvulla. (Loadman 1999, 270–279.)

2.4.1 Noen erottaminen kumisekoituksesta

Noen erottamiseksi kumisekoituksesta on käytetty enimmäkseen kahta menetelmää: elastomeerimatriisin hajotusta kemikaaleilla tai elastomeerin pyrolysointia kumisekoituksesta (Loadman 1999, 265–267; Forrest 2001, 22). Ensimmäiseksi mainitussa menetelmässä vulkanoidun kumisekoituksen elastomeerin rakenne hajotetaan vahvalla hapolla seosta samalla kuumentaen, jolloin elastomeeri saadaan liukenemaan orgaaniseen liuottimeen. Noki saadaan tämän jälkeen erotettua seoksesta suodattamalla. Menetelmän ongelmia ovat joidenkin kemiallisesti kestävien elastomeerien kyky vastustaa happoja ja

liuottimia sekä noen suodatusvaiheen hitaus ja hankaluus. (Loadman 1999, 266–267; Forrest 2001, 22.) Toisessa – ja huomattavasti suosituimmassa – menetelmässä elastomeeri pyrolysoidaan kumisekoituksesta inertissä atmosfäärissä, esimerkiksi typpivirtauksessa. Pyrolyysin jäännös sisältää kumisekoituksen noen ja epäorgaanisia yhdisteitä. Jäännös käsitellään hapolla, pestään vedellä ja kuivataan noin 105 °C:ssa, minkä jälkeen erotettua nokea voidaan käyttää jatkoanalyysiin. (Loadman 1999, 267; Forrest 2001, 22.)

2.4.2 Nokityypin tunnistamiseen käytettyjä menetelmiä

Typpiadsorptio on todennäköisesti eniten käytetty täyteaineiden pinta-alan määrittämismenetelmä, joka soveltuu myös noelle (Donnet & Custodero 2005, 372). Standardoitu testi-menetelmä noen pinta-alan määrittämiseksi on kuvattu ASTM Internationalin standardissa D6556 (2010). Menetelmä perustuu noen pinnalle adsorboituvan typen määrään ja siitä laskettuun noen pinta-alaan, joka on nokityyppiä kuvaava ominaisuus. Määrittämiseen on olemassa kaupallisia laitteistoja. Menetelmällä voidaan määrittää noelle sen kokonaispinta-ala eli NSA-arvo (engl. *nitrogen surface area*) sekä ulkoinen pinta-ala eli STSA-arvo (engl. *statistical thickness surface area*). (ASTM D6556 2010, 1–2.)

Adsorptioon perustuvia pinta-alan määrittämiä ovat myös setrimoniumbromidi- (CTAB) ja jodiadsorptiomenetelmät (Forrest 2001, 21–22; Donnet & Custodero 2005, 373). Kummassakin menetelmässä tunnettu määrä nokea lisätään liuokseen, joka sisältää tarkan pitoisuuden CTAB- tai jodimolekyylejä. Molekyylit adsorboituvat noen pintaan, kunnes pinta on täysin molekyyleillä kyllästetty. Tämän jälkeen liuokseen jääneiden adsorboimattomien molekyyliden määrä selvitetään titraamalla. Titraustuloksen perusteella lasketaan noen pintaan adsorboituneiden molekyyliden määrä ja siten saadaan selville tutkittavan noen pinta-ala. (Donnet & Custodero 2005, 373.) Jodiadsorptioluku on nokityypeille määritettävä ASTM-luokittelun tavoitearvo ja sen standardoitu testimenetelmä on esitetty ASTM Internationalin standardissa D1510 (2011). ASTM International on poistanut CTAB-menetelmän standardivalikoimastaan, koska CTAB-adsorptioluku voidaan laskea myös matemaattisella mallilla typpiadsorptiotuloksista (ASTM D6556 2010, 1).

Nokityypin määrittämiseen erotetusta noesta on käytetty myös öljyadsorptiomenetelmää (Loadman 1999, 278; Forrest 2001, 23). Öljyadsorptioluku eli OAN-arvo on toinen

ASTM-nokityyppiluokittelun tavoitearvoista ja se kertoo noen rakenteesta. Menetelmässä tunnettu määrä nokea laitetaan absorptiometrin kammioon, jonka sisällä on pyörivät lavat. Mittauksen aikana noen joukkoon titrataan öljyä lapojen samalla sekoittaessa noen ja öljyn seosta. Seos muodostaa viskoosin tahnan, joka alkaa vastustaa lapojen liikettä. Kun lapojen vääntöarvo saavuttaa tietyn ennalta määritetyn arvon, laite laskee noelle OAN-arvon seokseen titratun öljyn määrän perusteella. (ASTM D2414 2009, 1.)

Nokityypin tunnistamiseen on käytetty myös erilaisia spektrofotometrisia menetelmiä (Loadman 1999, 270). Yksi tällainen menetelmä on sävytysvahvuuden (engl. *tinting strength*) määrittäminen kumisekoituksesta erotetulle noelle. Määrittäminen käytettiin varsinkin silloin, kun nokityyppien lukumäärä ei ollut vielä nykyisellä korkealla tasolla. Menetelmässä lisätään valkoista sinkkioksidijauhetta hienonnettuun ja öljyyn sekoitettuun nokeen, kunnes seos saavuttaa tietyn harmaan sävyarvon. Nokityyppi tunnistetaan seokseen lisätyn sinkkioksidin ja noen massojen suhteen perusteella. (Loadman 1999, 270–272.) Sävytysvahvuus on yksi ASTM Internationalin nokityyppiluokittelun noille määritettävistä tyypillisistä arvoista (ASTM D1765 2010, 2). Sävytysvahvuuden lisäksi tunnistusmenetelmiä on kehitetty esimerkiksi noen heijastuskykyyn ja spesifiseen tilavuuteen perustuen (Nabors & Studebaker 1967).

2.4.3 Nokityypin tunnistaminen termogravimetrialla

Varsinkin 1970-luvulla julkaistiin tutkimuksia, joissa oli yritetty selvittää termogravimetrisen analyysin soveltuvuutta nokityyppien tunnistamiseen. Ajatus mahdollisesta soveltuvuudesta perustui termogravimetrisen mittaukseen, jossa kaksi vulkanoitua kumisekoitusta, jotka olivat nokea lukuun ottamatta identtisiä koostumukseltaan, käyttäytyivät termogravimetrisessä analyysissä eri tavalla noen palamisvaiheessa. (Loadman 1999, 279.) Toisin sanoen kumisekoitusten sisältämät noet paloivat eri lämpötiloissa.

Palamislämpötilojen eron ajateltiin pohjautuvan vulkanoidun kumisekoituksen kykyyn pitää alkuperäinen muotonsa elastomeerin pyrolyysivaiheen jälkeen. Pyrolyysin jälkeinen rakenne on huokoinen ja ilmaa läpäisevä, minkä vuoksi happi pääsee noen palamisvaiheessa reagoimaan noen kanssa myös näytekalvojen sisällä. Mitä suurempi pinta-ala kumisekoituksen nokityypillä on, sitä alemmassa lämpötilassa sen voi olettaa palavan. Tämä johtuu siitä, että pinta-alaltaan suurella noella on enemmän reagoivaa rajapintaa

hopen kanssa verrattuna pinta-alaltaan pieneen nokeen. Noen pinta-alan ja sen palamislämpötilojen välillä tulisi siis olla riippuvuussuhde. Riippuvuutta on selvitetty useissa tutkimuksissa. Jotkut tutkimukset ovat havainneet näiden kahden ominaisuuden välillä selkeän korrelaation ja toisissa tutkimuksissa korrelaation olemassaoloa ei ole kyetty osoittamaan. (Loadman 1999, 279–283.)

Nokityypin tunnistusta termogravimetrisesti on yritetty tehdä nokien palamislämpötilojen perusteella. Palamislämpötiloja on kokeiltu määrittää eri kohdista TGA-kuvaajan noen palamisvaihetta. Lämpötiloja on määritetty esimerkiksi kohdista, joissa noesta on palanut 15 % tai 50 %. Palamislämpötilojen on havaittu olevan riippuvaisia muun muassa kumisekoituksessa käytetyistä vulkanointiaineista ja noen valmistajasta. Lisäksi termogravimetrisen analyysin parametreilla on todettu olevan vaikutusta palamislämpötiloihin. (Loadman 1999, 282–283.) Tämän hetkisen näkemyksen mukaan TGA ei sovellu noen tunnistamiseen koostumukseltaan tuntemattomasta kumisekoituksesta (Loadman 1999, 283; Bart 2006, 187).

3 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

3.1 Näytteet

Kaikki työssä analysoidut näytteet olivat Nokian Renkaiden omia vulkanoituja kumisekoituksia. Kumisekoitukset sisälsivät täyteaineina erilaisia nokityyppejä. Tutkitut nokityypit olivat N-234, N-375 ja N-660 sekä noeksi X nimetty nokityyppi. Osassa sekoituksia oli noen lisäksi toista renkaissa yleisesti käytettyä täyteainetta eli silikaa. Kumisekoitusten sisältämien täyteaineiden määrä on ilmoitettu sanallisella asteikolla. Asteikko sisältää luokat vähän, keskimäärin, paljon tai erittäin paljon.

Nokien palamislämpötilojen tutkiminen aloitettiin valituilla Nokian Renkaiden kumisekoituksilla eli sekoitusryhmällä A (taulukko 5). Tutkittavien sekoitusten joukossa oli kolme vain yhtä nokea sisältävää näytettä (ns. puhtaat noet), nokea ja silikaa sisältäviä näytteitä (silikalliset noet), kahta nokea sisältäviä näytteitä (nokisekoitukset) sekä näytteitä, joissa oli noen lisäksi jokin kiinnostava aine. Sekoitusten A1, A2 ja A3 sisältämille nokityypeille on ilmoitettu taulukossa 5 ASTM D1765-standardin (2010) mukainen NSA-arvo eli noen kokonaispinta-ala.

TAULUKKO 5. Sekoitusryhmän A kumisekoitukset

sekoitus	täyteainesisältö	kiinnostava aine	NSA-arvo (m ² /g)
A1	N-234 (paljon)		119
A2	N-375 (paljon)		93
A3	N-660 (paljon)		35
A4	N-375 (vähän) ja silika (paljon)		
A5	N-375 (vähän) ja silika (paljon)		
A6	N-375 (keskimäärin) ja silika (keskimäärin)		
A7	N-375 (keskimäärin)	koboltti	
A8	N-375 (paljon)	fenoliharts	
A9	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.) ja silika (vähän)		
A10	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.)		

Sekoitusryhmän A jälkeen lämpötilojen tutkimista jatkettiin suuremmalla joukolla kumisekoituksia, jotka poimittiin satunnaisesti laboratorioissa ylimääräisiksi jääneistä testipa-loista. Kumisekoitukset nimettiin sekoitusryhmäksi B. Ryhmän näytteiden tarkoitus oli

tuottaa lisää aineistoa palamislämpötilatuloksiin. Näytteet täyteainesisältöineen on listattu kokonaisuudessaan liitteeseen 1. Lämpötilatuloksiin vaikuttavia tekijöitä tutkittaessa käytetyt näytteet on listattu tuloksien yhteydessä.

3.2 Näytteenkäsittely

Työn kumisekoitusnäytteet olivat vulkanoituja kumilevyjä, jotka käsiteltiin TGA-määrittäystä varten. Jokainen näyte leikattiin saksilla suikaleiksi, minkä jälkeen se homogenisoitiin valssauskoneella yhtenäiseksi massaksi (kuva 1). Näytteestä riippuen valssausjälki oli erilaista. Osa näytteistä valssautui ilmapaksiksi irtonaiseksi massaksi ja osa kiinteämpään levyäiseen muotoon. Valssauksen tarkoitus oli homogenisoida näytteet ja kasvattaa niiden pinta-alaa seuraavien käsittelyvaiheiden tehostamiseksi.



KUVA 1. Levymuotoinen kumisekoitusnäyte (A), saksittuja suikaleita näytteestä (B) ja valssattua näytettä (C)

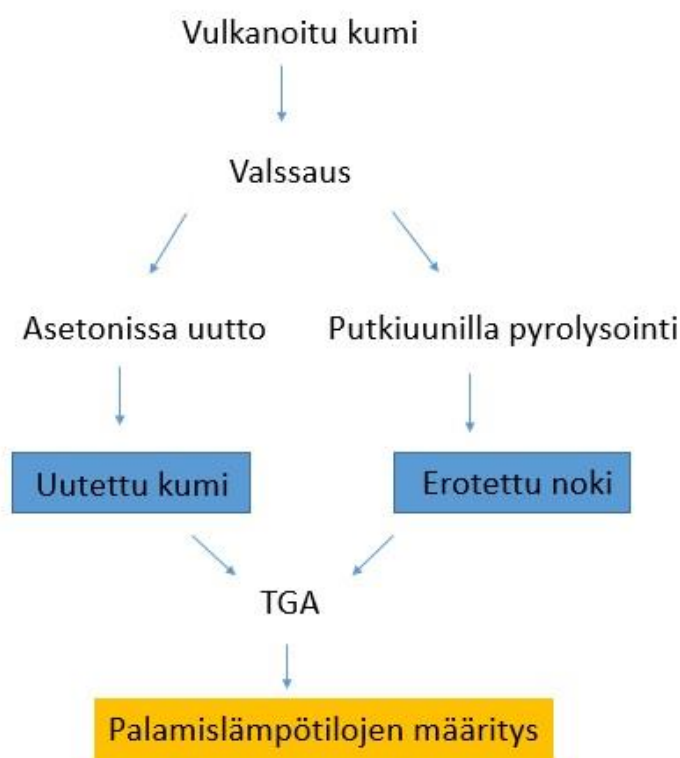
Valssattuja kuminäytteitä uutettiin asetonissa Foss Soxtec 8000 -uuttolaitteella lämpötilassa 165 °C. Uuton ohjelma on esitetty taulukossa 6. Näytteet uutettiin, koska TGA:lla tehtävässä kumin koostumusanalyysissä käytetty näytemuoto on asetonilla uutettu kumi. Jos nokien tunnistaminen palamislämpötilojen perusteella halutaan tehdä koostumusanalyysin ohella, näytteiden tulee olla samalla tavalla käsiteltyjä.

TAULUKKO 6. Uutto-ohjelma

vaihe	kesto (hh:mm:ss)
kiehutus	1:00:00
huuhtelu	2:00:00
liuottimen keräys	0:04:50

Palamislämpötilat määritettiin sekoitusryhmän A näytteistä käyttäen näytetyyppinä myös erotettua nokea. Noki erotettiin valssatusta kumista pyrolysoimalla kumin elastomeeri

putkiuunissa typpiatmosfäärissä 600 °C:ssa. Tämän jälkeen putkeen jäänyt osuus, joka koostui pääasiassa noesta (tai noesta ja silikasta) sekä epäorgaanisista yhdisteistä, hienonnettiin kevyesti huumareessa ja keitettiin suolahappoliuoksessa rikin poistamiseksi rikki-vetynä. Noki suodatettiin jäähtyneestä liuksesta ja huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä näytteen sisältämän sinkkioksidin pois pesemiseksi. Lopuksi nokea kuivattiin yön yli lämpötilassa 105 °C. Kaavio työn kaikista näytteenkäsittelyistä ja määrittelyistä on esitetty kuviossa 9.



KUVIO 9. Näytteille tehdyt käsittelytoimenpiteet ja määrittelyt

3.3 Termogravimetriset määrittelyt

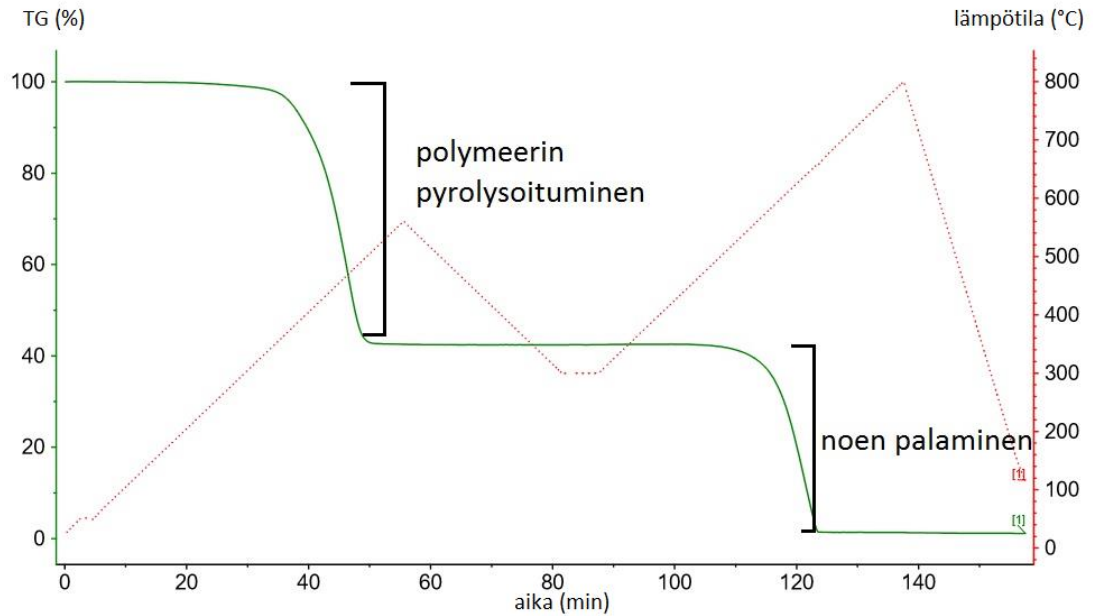
TGA-määrittelyissä käytettiin Netzsch TG 209 *FI Libra*® -termogravimetria, jossa oli automaattinen näytteensyöttäjä (kuva 2). Mittauksissa käytettiin alumiinioksidiupokkaita, suojaakaasuna typpeä ja ajokaasuna typpeä sekä ilmaa. Uutetusta kumista tehdyissä määrittelyissä näytettä punnittiin 13,1–14,2 mg. Näytteiden massojen vaihtelu pidettiin 10 %:n sisällä, jotta massan vaihteluista aiheutuva virhe näytteiden välillä olisi mahdollisimman pieni. Valssattujen näytteiden rakenne oli kumisekoituksesta riippuen erilaista.

Näytteiden koostumus yritettiin pitää tasalaatuisena siten, että tiiviiksi, levymäisiksi valsaautuneita näytteitä leikattiin skalpellilla pienemmiksi paloiksi, jotta niillä olisi yhtä paljon pinta-alaa kuin ilmavammilla näytteillä. Erotetun noen tapauksessa upokkaan pohjalle laitettiin mahdollisimman ohut ja tasainen kerros nokea, jolloin näytteestä riippuen massaksi tuli 2,2–5,0 mg.



KUVA 2. Netzsch TG 209 *FI Libra*® -termogravimetri

Työn TGA-määrityksissä käytettiin samaa lämpötilaohjelmaa, jota käytetään kumin koostumusanalyysissä (liite 2). Sekä uutetun kumin että erotetun noen TGA-ajoissa käytettiin kyseistä lämpötila-ohjelmaa. Lämpötilaohjelman ensimmäisessä vaiheessa lämpötilaa nostetaan typpi-atmosfäärissä, jolloin näytteen polymeeriosuus eli elastomeeri pyrolysoituu (kuvio 10). Tämän jälkeen lämpötilaa lasketaan ja sen annetaan tasaantua hetki. Toisessa vaiheessa lämpötilaa nostetaan jälleen. Koska ajokaasuna käytetään tällä keralla ilmaa, näytteen sisältämä noki palaa. Näytteen jäännös sisältää palamattomia epäorgaanisia yhdisteitä, kuten näytteen mahdollisesti sisältämän silikan, sinkkioksidin ja koboltin. Erotetun noen TGA-kuvaajasta puuttuu polymeerin pyrolyysivaihe, sillä polymeeriosuus on pyrolysoitu jo putkiuunikäsittelyssä.

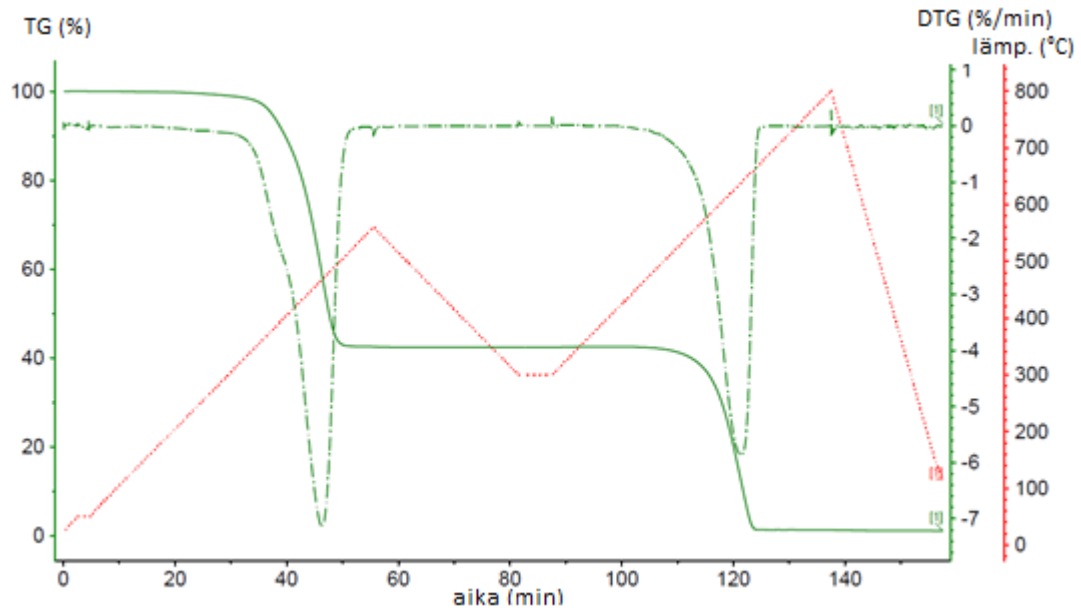


KUVIO 10. TGA-määrityksen vaiheet (TGA-kuvaaja = vihreä kuvaaja, lämpötila = punainen kuvaaja)

3.4 Palamislämpötilojen määrittäminen

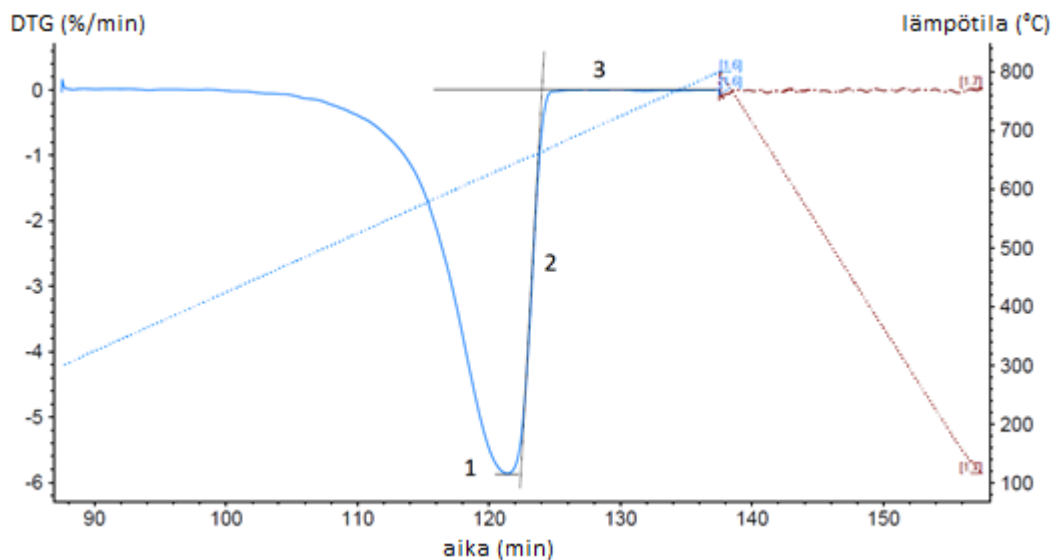
Määrittäessä nokien palamislämpötiloja vulkanoiduista kumisekoituksista käytettiin näytetyypinä sekä uutettua kumia että erotettua nokea. Lämpötilojen määrittäminen tehtiin kummallekin näytetyypille samalla menetelmällä. Tämän osion esimerkkikuvaajissa näytetyypinä on uutettu kumi.

TGA-ajojen tuloksena saaduista TGA-kuvaajista johdettiin Proteus®-tulostenkäsittelyohjelmalla ensimmäisen derivaatan kuvaajat eli DTG-kuvaajat (kuvio 11). Uutettujen kuminäytteiden DTG-kuvaajissa ensimmäisenä piikkinä nähtiin polymeerin pyrolysoituminen. Tämä vaihe puuttui erotettujen nokien kuvaajista. Noen palaminen nähtiin puolestaan erillisenä piikkinä ajoin loppuvaiheessa. Esimerkkikuvaajassa noen palamisen piikki on noin 120 min kohdalla.



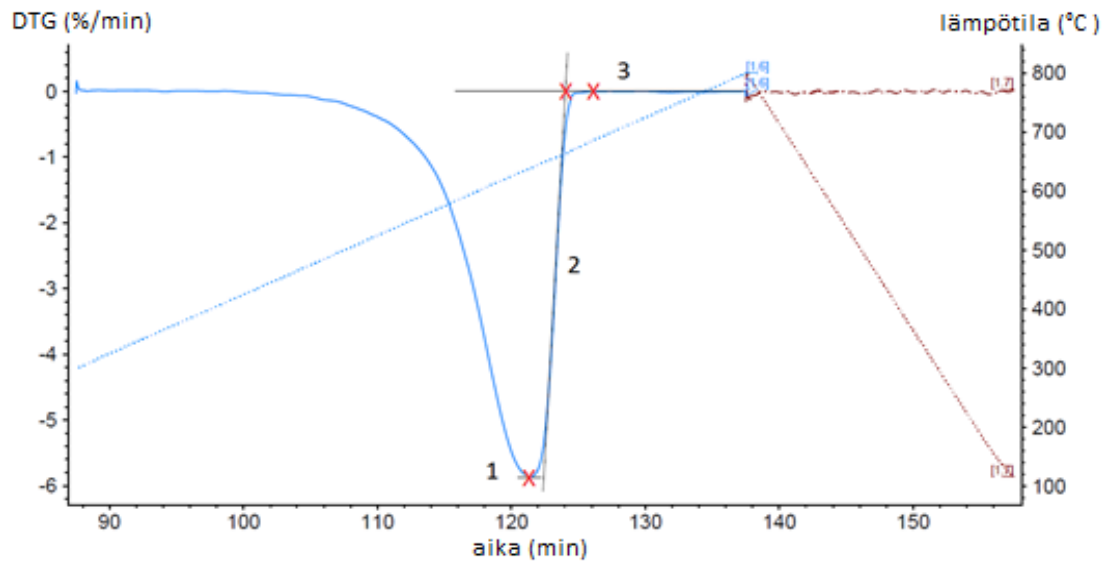
KUVIO 11. Uutetun kuminäytteen TGA-kuvaaja (kiinteä, vihreä viiva) ja siitä johdettu DTG-kuvaaja (vihreä katkoviiva)

Palamislämpötilojen määrittämiseksi DTG-kuvaajat tarkennettiin vain noen palamisen alueelle eli nokipiikin kohdalle. Lämpötilat määritettiin kuvaajaan piirrettävien tangenttien avulla (kuvio 12). Tangentti 1 piirrettiin vaakasuorana ja asetettiin nokipiikin huipun alle korkeimman kohdan määrittämisen avuksi. Tangentti 2 piirrettiin nokipiikin oikean kyljen suuntaiseksi ja aseteltiin kulkemaan mahdollisimman pitkältä matkalta kuvaajan päältä. Kolmas ja viimeinen tangentti piirrettiin vaakasuoraksi ja se asetettiin DTG-kuvaajan loppuosaan kulkemaan mahdollisimman hyvin kuvaajaa pitkin.



KUVIO 12. DTG-kuvaajan nokipiikki ja siihen piirrettävät tangentit 1–3

Tangenttien avulla määritettiin kolme lämpötilaa. Ensimmäinen lämpötila määritettiin piikin korkeimmasta kohdasta. Tämä lämpötila nimettiin $t(\text{huippu})$ -arvoksi. Toinen lämpötila oli $t(\text{tangenti})$ ja se määritettiin puolestaan tangenttien 2 ja 3 leikkauspisteestä. Viimeinen lämpötila, $t(\text{loppu})$, saatiin pisteestä, jossa tangenti 3 ja DTG-kuvaaja leikkaavat toisensa. Tässä pisteessä noen palaminen loppuu ja massan muutoksen nopeus on 0. Kaikki kolme määritettävää noen palamisen lämpötilaa on havainnollistettu punaisilla rasteilla kuviossa 13.



KUVIO 13. Noen palamislämpötilojen määrittämiskohdat

4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

4.1 Palamislämpötilatulokset

4.1.1 Sekoitusryhmän A tulokset uutetusta kumista

Palamislämpötilojen määrittäminen tehtiin kolme kertaa kaikille sekoitusryhmän A näytteille uutetusta kumista (liite 3). Määritettyjen lämpötilojen keskiarvot ja keskihajonnat laskettiin tulosten vertailun helpottamiseksi (taulukko 7).

TAULUKKO 7. Sekoitusryhmän A nokien palamislämpötilojen keskiarvot (ka) ja keskihajonnat (kh) uutetusta kumista määritettynä

sekoitus	täyteaines sisältö		t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)
A1	N-234 (paljon)	ka	637,2	664,0	677,3
		kh	3,4	2,8	6,8
A2	N-375 (paljon)	ka	610,2	640,5	676,6
		kh	4,6	2,4	1,9
A3	N-660 (paljon)	ka	664,7	696,7	714,4
		kh	4,7	3,1	10,4
A4	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	ka	576,0	619,1	651,9
		kh	1,2	1,0	9,9
A5	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	ka	576,9	615,6	686,9
		kh	2,2	1,7	7,0
A6	N-375 (kesk.) ja silika (kesk.)	ka	583,1	615,8	689,4
		kh	0,9	1,2	3,2
A7	N-375 (kesk.) ja Co	ka	574,3	603,5	632,0
		kh	1,0	1,3	18,2
A8	N-375 (paljon) ja fenoliharts	ka	613,3	645,2	678,0
		kh	2,8	1,8	8,3
A9	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.) ja silika (vähän)	ka	625,6	652,8	679,9
		kh	1,1	1,4	9,0
A10	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.)	ka	624,0	656,0	687,4
		kh	1,3	3,7	2,7

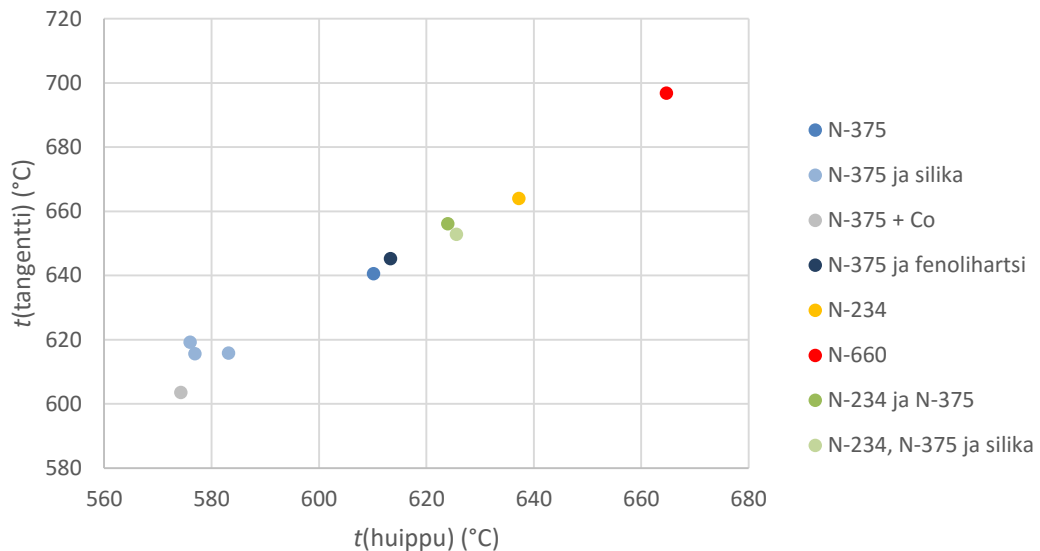
Lämpötilamäärittämissä havaittiin, että kaikista kolmesta palamislämpötilasta vaikein määrittää oli $t(\text{loppu})$. Joidenkin näytteiden tapauksessa DTG-kuvaajan loppu aalto oli huomattavasti, minkä vuoksi tangentin 3 sijoittaminen kuvaajaan yksiselitteisesti ja toistettavasti ei ollut helppoa. Koska $t(\text{loppu})$ määritettiin tangentin 3 ja DTG-kuvaajan leikkauspisteestä, sen määrittämisen yksiselitteisyys kärsi.

Kolmen määritetyn palamislämpötilan toistettavuuden vertailemiseksi taulukon 7 tulok-
sista kerättiin jokaisen palamislämpötilan keskihajontojen minimi-, maksimi- ja keskiar-
vot (taulukko 8). Taulukosta 8 nähdään, että $t(\text{loppu})$ -arvolla on kolmen määrittäykerran
perusteella suurin keskihajonnan keskiarvo, kuten myös suurin yksittäinen minimi- ja
maksimi-arvo. Toistettavuuden voidaan siis sanoa olevan huonointa $t(\text{loppu})$ -arvolla.
Kaksi muuta lämpötilaa ovat toistettavuudeltaan selvästi parempia.

TAULUKKO 8. Palamislämpötilojen keskihajontojen vertailua

		$t(\text{huippu})$ (°C)	$t(\text{tangentti})$ (°C)	$t(\text{loppu})$ (°C)
keskihajontojen	min	0,9	1,0	1,9
	max	4,7	3,7	18,2
	ka	2,4	2,1	7,3

Jotta palamislämpötilojen erot eri nokityyppien välillä olisivat helpommin vertailtavissa
ja jotta voitaisiin hahmottaa, miltä mahdollinen nokityypin tunnistustyökalu näyttäisi,
päättiin sekoitusryhmän A uutetusta kumista määritetyistä palamislämpötilatuloksista
tehdä palamislämpötilakuvaaja (kuvio 14). Näytteet on merkitty kuvaajaan niiden sisäl-
tämän nokityypin perusteella. Akseleilla käytettäväksi lämpötiloiksi valittiin $t(\text{huippu})$ ja
 $t(\text{tangentti})$ $t(\text{loppu})$ -arvon toistettavuuden ollessa huonoin.



KUVIO 14. Sekoitusryhmän A nokien palamislämpötilat uutetusta kumista määritettynä

Nokien palamislämpötilat asettuvat lämpötilakuvaajalle melko lineaarisesti (kuvio 14).
Noet N-234, N-375 ja N-660 sijoittuvat lupaavasti eri alueille, mutta palamisjärjestys ei

korreloi nokien pinta-alojen kanssa odotetusti. Nokityyppien järjestys kuvaajalla on alimmasta palamislämpötilasta ylimpään N-375, N-234 ja N-660. Jos noet olisivat palaneet pinta-alansa mukaisessa järjestyksessä suurimmasta pienimpään, järjestys olisi ollut N-234, N-375 ja N-660.

Nokisekoitukset eli näytteet, jotka sisälsivät kahta nokea (vihreät pisteet), sijoittuvat lähes puoliväliin sisältämiensä nokityyppien N-234 ja N-375 palamislämpötiloja. N-375-nokea ja fenolihartsia sisältävän näytteen lämpötilat ovat hieman korkeammat kuin pelkän N-375-nokea sisältävän. Silikaa ja N-375-nokea sekä kobolttia ja N-375-nokea sisältävät näytteet sen sijaan palavat selvästi alemmissa lämpötiloissa verrattuna puhtaaseen N-375-nokeen.

4.1.2 Sekoitusryhmän A tulokset erotetusta noesta

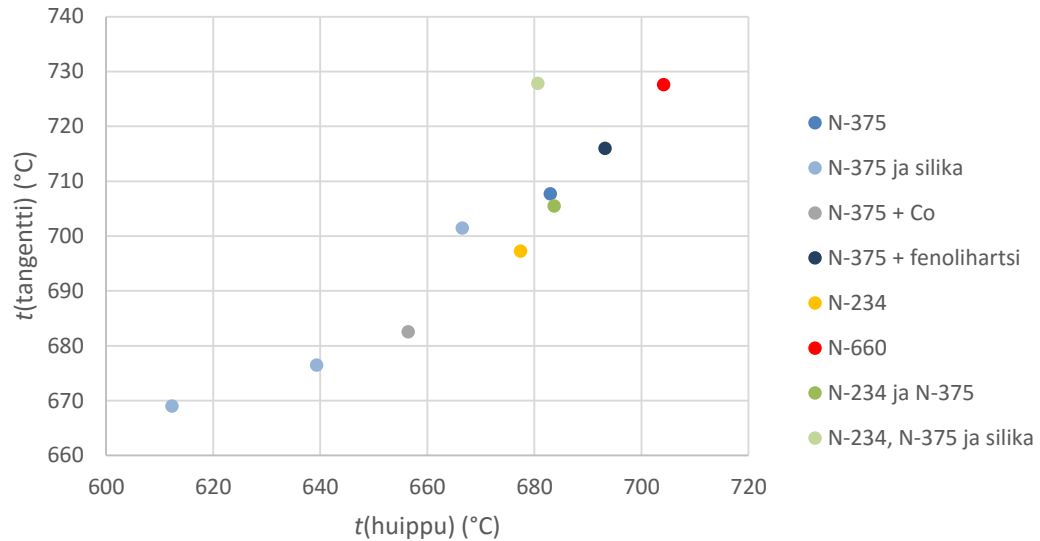
Erotetuista noista palamislämpötilamääritys tehtiin kaksi kertaa jokaiselle näytteelle (liite 4). Keskiarvot määritysten lämpötiloista on esitetty taulukossa 9. Keskihajontoja ei laskettu, koska määritykset toistettiin vain kaksi kertaa.

TAULUKKO 9. Erotetusta noesta määritettyjen palamislämpötilatulosten keskiarvot

sekoitus	täyteainesisältö	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)
A1	N-234 (paljon)	677,4	697,3	706,5
A2	N-375 (paljon)	683,0	707,7	721,5
A3	N-660 (paljon)	704,2	727,6	735,9
A4	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	612,3	669,0	690,9
A5	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	639,3	676,5	700,7
A6	N-375 (kesk.) ja silika (kesk.)	666,5	701,5	729,7
A7	N-375 (kesk.)	656,5	682,6	690,6
A8	N-375 (paljon)	693,2	716,0	727,0
A9	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.) ja silika (vähän)	680,7	727,9	743,9
A10	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.)	683,7	705,5	718,7

Palamislämpötilojen keskiarvotulokset sijoitettiin jälleen lämpötilakuvaajalle (kuvio 15). Erotetusta noesta määritettynä nokien palamislämpötilat vaikuttavat asettuvan lämpötilakuvaajalla loivalle nousevalle kaarelle. Yksi näyte (N-234, N-375 ja silika) poikkeaa yleisestä linjasta muita enemmän. Toisaalta, jos tarkastellaan vain silikattomia nokia, havaitaan, että kyseiset näytteet asettuvat kuvaajalle lineaarisesti. Silikaa sisältävät poikkeavat

tästä linjasta. Nokien palamislämpötilat ovat yleisesti ottaen korkeammat määritettynä erotetusta noesta kuin uutetusta kumista. Sekoitusryhmän A nokien palamislämpötilat sijoittuvat erotetusta noesta määritettynä $t(\text{huippu})$ -arvon mukaan lämpötilavälille 610–720 °C ja uutetusta kumista määritettynä välille 570–670 °C.



KUVIO 15. Sekoitusryhmän A erotettujen nokien palamislämpötilat

Tällä kerralla puhtaat noet palavat pinta-alansa mukaisessa järjestyksessä. Matalimmassa lämpötilassa palaa N-234, jonka pinta-ala on suurin ja viimeisenä N-660, jonka pinta-ala on pienin. Noki N-375 jää näiden kahden muun väliin. Erot nokityyppien palamislämpötiloissa eivät kuitenkaan ole yhtä suuria kuin uutetusta kumista määritettynä. Nokien N-234 ja N-375 palamislämpötilat ovat hyvin lähellä toisiaan erotetusta noesta määritettynä.

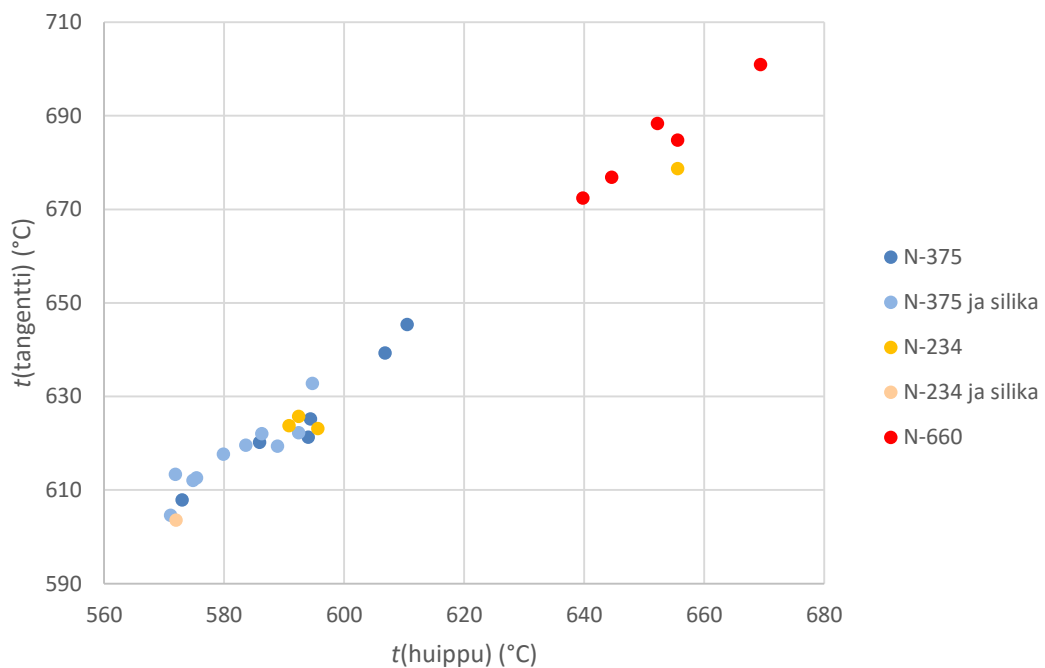
Fenolihartsilisen näytteen N-375-noki palaa hieman korkeammissa lämpötiloissa kuin puhdas N-375-noki, aivan kuten uutetunkin kumin tapauksessa. Erotetusta noesta määritettynä ero on selkeämpi. Silikalliset N-375-noet sekä koboltillinen N-375 sijoittuvat lämpötilakuvaajalla alemmaksi verrattuna puhtaaseen N-375-nokeen. Silikalliset N-375-noet eroavat toisistaan palamislämpötiloiltaan huomattavasti enemmän erotetusta noesta kuin uutetusta kumista määritettynä. Koboltillisen näytteen sijoittuminen silikallisiin näytteisiin nähden on myös erilainen kuin uutetusta kumista määritettäessä: erotetusta noesta määritettynä näyte sijoittuu silikallisten väliin eikä niiden alapuolelle.

Toisin kuin uutetusta kumista määritettynä nokisekoitukset eivät sijoitu kuvaajalla selvästi sisältämiensä nokityyppien N-234 ja N-375 palamislämpötilojen välimaastoon.

Kummankin nokisekoitusnäytteen t (huippu)-arvo on lähempänä N-375-noen vastaavaa arvoa kuin N-234:n, mutta toinen nokisekoituksista poikkeaa t (tangenti)-arvoltaan N-375:n arvosta noin 20 °C. Tämä poikkeava nokisekoitusnäyte sisältää nokien lisäksi sili-kaa.

4.1.3 Sekoitusryhmän B tulokset

Palamislämpötilamääritykset tehtiin sekoitusryhmälle B uutetusta kumista. Lämpötilatulo-okset on esitetty lämpötilakuvaajan muodossa (kuvio 16) ja numeeriset tulokset löytyvät liitteestä 5.

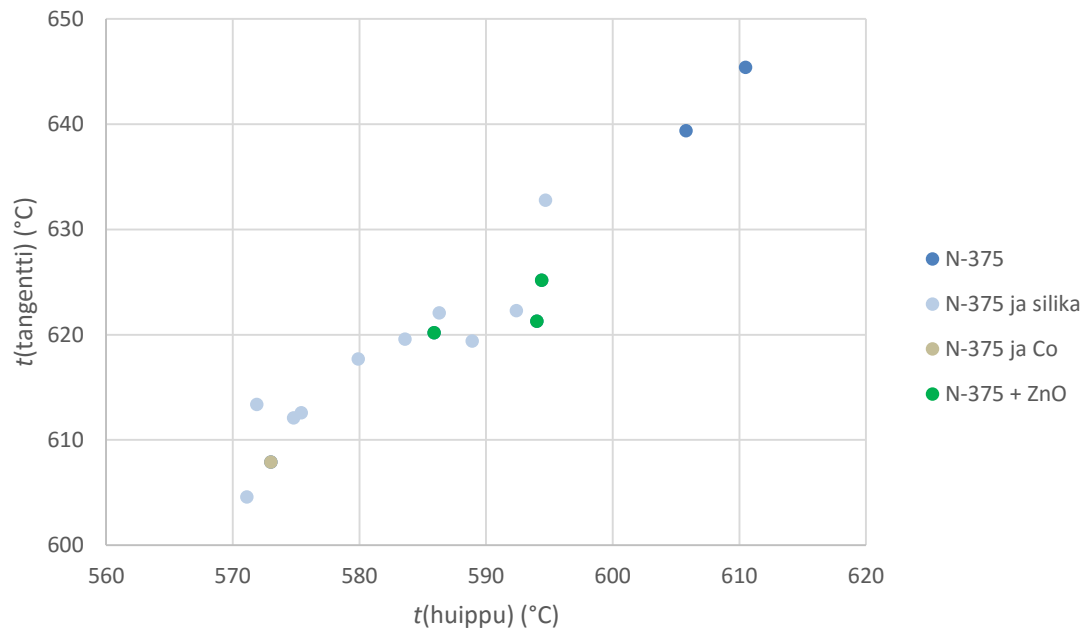


KUVIO 16. Sekoitusryhmän B nokien palamislämpötilat

Palamislämpötilat sijoittuvat jälleen lähes lineaarisesti lämpötilakuvaajalle. N-660-nokien palamislämpötilat sijoittuvat kuvaajassa noin 640 °C:sta ylöspäin, kun tarkastellaan t (huippu)-arvoa. Nokityypin N-234 palamislämpötilat hajaantuvat kuvaajalle. Yksi N-234-noellisista näytteistä sisältää myös siliikkaa. Sen lämpötilat ovat N-234-noista matalimmat.

N-375-nokien palamislämpötilat sijoittuvat t (huippu)-arvoltaan välille 570–610 °C. Ne sijoitettiin omaan kuvaajaansa palamislämpötilojen tarkastelun helpottamiseksi (kuvio

17). N-375-nokea sisältäneiden kumisekoitusten reseptien tarkastelu osoitti, että kolme sekoituksista sisälsi keskimääräistä enemmän sinkkioksidia (ZnO). Lisäksi yksi sekoitus sisälsi kobolttia (Co). Kun nämä N-375-noet merkittiin kuvaajaan erikseen, havaittiin että ne asettuvat kuvaajalla muita N-375-nokia alemmaksi. Näin tekevät myös silikalliset N-375-noet.

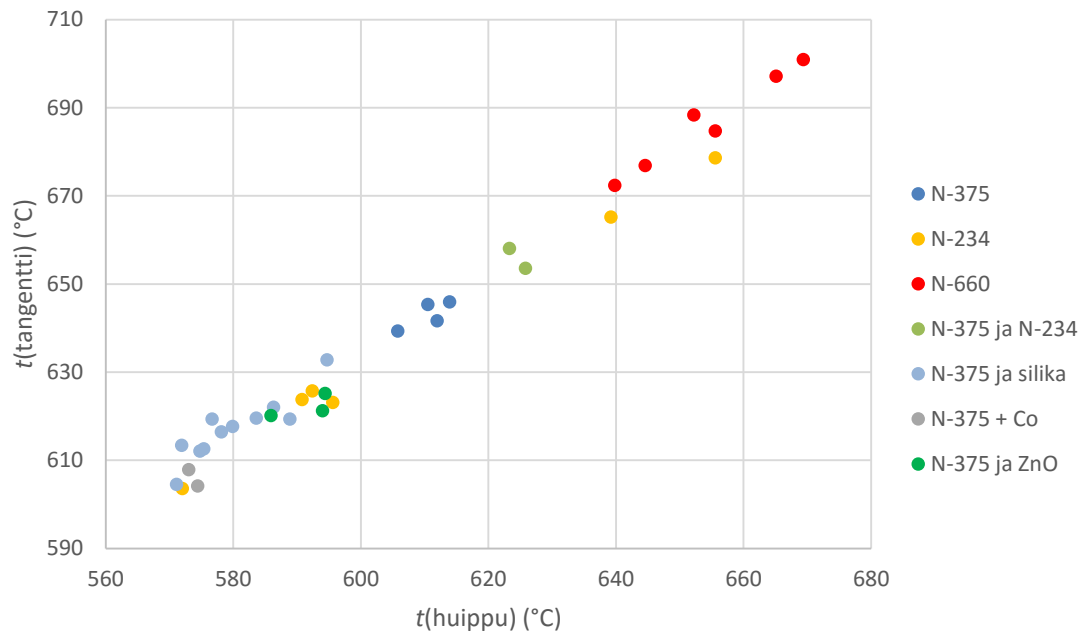


KUVIO 17. Sekoitusryhmän B N-375-nokien palamislämpötilat

4.1.4 Yhteenveto palamislämpötiloista

Sekoitusryhmien A ja B näytteiden uutetusta kumista määritetyt nokien palamislämpötilat koottiin vielä samaan kuvaajaan (kuvio 18). Sekoitusryhmän A tuloksista käytettiin keskiarvotuloksia taulukosta 7. Kuvaajaan kootuista tuloksista korostuu

- 1) noen N-660 sijoittuminen kuvaajan ylemmille lämpötiloille,
- 2) N-234-noen palamislämpötilojen hajaantuminen lämpötilakuvaajalle,
- 3) puhtaiden N-375-nokien sijoittuminen tietylle alueelle ja silikallisten jääminen näiden alapuolelle,
- 4) nokisekoitusten asettuminen myös omalle alueelleen noin 625 °C:een tuntumaan,
- 5) sekä koboltillisten ja sinkkioksidia keskimääräistä enemmän sisältävien N-375-nokien sijoittuminen puhtaita N-375-nokia alemmille lämpötiloille.



KUVIO 18. Sekoitusryhmien A ja B nokien palamislämpötilatulokset

4.2 Palamislämpötiloihin vaikuttavat tekijät

4.2.1 Tangenttien piirtämisen toistettavuus

Tangenttien piirtäminen DTG-kuvaajiin lämpötilojen määrittämiseksi tehtiin käsin tulostenkäsittelyohjelmalla. Tämän vuoksi haluttiin selvittää piirtämisestä aiheutuvan vaihtelun suuruus määritettäviin palamislämpötiloihin. Näytteiksi piirtämisen toistettavuuden arviointiin valittiin täyteainekoostumukseltaan erilaisia sekoituksia, jotta nähtäisiin, onko täyteaineilla merkitystä toistettavuuden kannalta. Näytteiksi valittiin sekoitusryhmän A näytteistä yhtä nokea sisältävä A2 (N-375), noki-silika-sekoitusta sisältävä A5 (N-375 ja silika) sekä nokisekoitusta sisältävä A10 (N-234 ja N-375). Toistot tehtiin kunkin sekoituksen uutetun kumin että erotetun noen DTG-kuvaajista.

Tangenttien piirto ja palamislämpötilojen määrittäminen toistettiin neljä kertaa jokaiselle DTG-kuvaajalle. Neljän käsittelyn tuloksena saaduista palamislämpötiloista laskettiin jokaiselle näytteelle lämpötilojen keskiarvot ja keskihajonnat niin uutetulle kumille kuin erotetulle noelle (liite 6). Palamislämpötilojen keskihajonnat koottiin toistettavuuden vertailua varten taulukkoon 10.

TAULUKKO 10. Piirtämisen toistojen keskihajonnat palamislämpötiloille

näyte	$t(\text{huippu})$ (°C)	$t(\text{tangenti})$ (°C)	$t(\text{loppu})$ (°C)
A2 uutettu kumi	0,2	0,4	0,3
A2 erotettu noki	0,2	0,4	0,7
A5 uutettu kumi	0,3	0,4	0,9
A5 erotettu noki	0,3	0,2	0,9
A10 uutettu kumi	0,2	0,3	0,4
A10 erotettu noki	0,3	0,3	0,2

Keskihajontojen suuruus on pientä tarkasteltaessa jokaisen näytteen jokaista palamislämpötilaa. Kaikki hajonnat ovat alle yhden Celsius-asteen. Tangenttien käsin piirtämisellä ei siis ole suurta merkitystä palamislämpötilatuloksiin, kun määrittäjä on sama henkilö.

Laskettujen keskihajontojen perusteella voidaan todeta $t(\text{huippu})$ -arvon hajonnan olevan pienintä. Suurin hajonta on puolestaan $t(\text{loppu})$ -arvolla. Piirtämisen toistettavuustuloksien perusteella on perusteltua käyttää lämpötilakuvaajissa akseleina $t(\text{huippu})$ - ja $t(\text{tangenti})$ -arvoja. Sillä, onko määrittäminen tehty uutetun kumin vai erotetun noen kuvaajasta, ei vaikuta olevan suurta eroa piirtämisen toistettavuuden kannalta. Myöskään näytteen täyteen sisällöllä ei vaikuta olevan merkitystä toistettavuuteen.

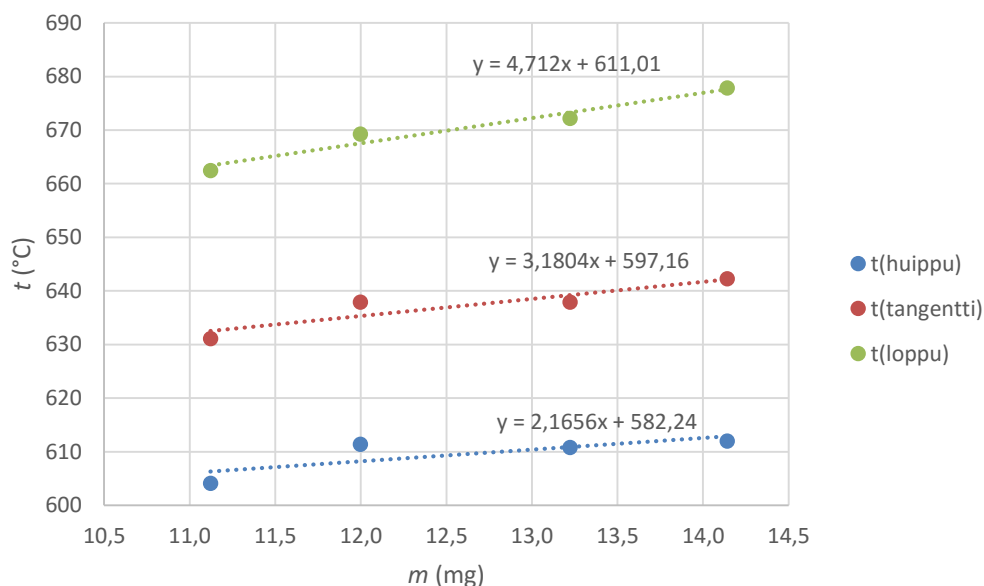
4.2.2 Näytteen massan suuruus

Näytteen massan vaikutuksen suuruutta noen palamislämpötilatuloksiin tutkittiin pienimuotoisesti kumisekoituksella A2, jonka sisältämä nokityyppi on N-375. Sekoituksen uutetusta kumista ajettiin termogravimetrillä neljän näytteen sarja, jossa näytteiden massa nousi noin milligramman välein. Sarjan lämpötilatulokset on esitetty taulukossa 11.

TAULUKKO 11. Sarjan A2 lämpötilatulokset

näyte	m (mg)	$t(\text{huippu})$ (°C)	$t(\text{tangenti})$ (°C)	$t(\text{loppu})$ (°C)
A2 A	11,1216	604,1	631,1	662,5
A2 B	11,9980	611,4	637,9	669,3
A2 C	13,2234	610,8	637,9	672,2
A2 D	14,1404	612,0	642,3	677,9

Näytteen massan kasvu johtaa palamislämpötilojen kasvuun (kuvio 19). Kaikki kolme palamislämpötilaa, $t(\text{huippu})$, $t(\text{tangenti})$ ja $t(\text{loppu})$, kasvavat näytteen massan kasvaessa. Kulmakertoimien perusteella suurin vaikutus massan kasvulla on $t(\text{loppu})$ -arvoon ja pienin $t(\text{huippu})$ -arvoon. Milligramman nousu näytteen massassa johtaa noin 3–5 °C nousuun palamislämpötiloissa.



KUVIO 19. Massan vaikutus noen palamislämpötiloihin

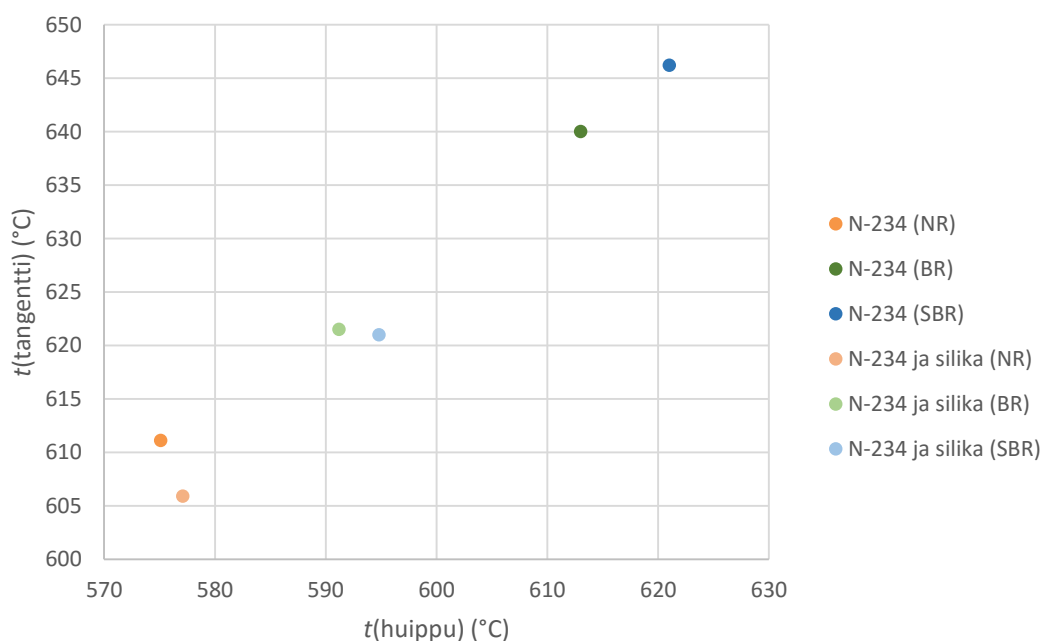
4.2.3 Kumisekoituksen elastomeerityyppi

Elastomeerityypin vaikutusta noen palamislämpötiloihin tutkittiin kahdella standardekoitusnäyteryhmällä (taulukko 12). Elastomeeria lukuun ottamatta näytteiden koostumus oli sama ryhmän sisällä. Jokainen näyte sisälsi vain yhtä elastomeerityyppiä. Käytetyt elastomeerityypit olivat luonnonkumi (NR), butadienikumi (BR) sekä styreenibutadienikumi (SBR). Ryhmät poikkesivat toisistaan sekä täyteaineen että muun koostumuksen osalta. Ryhmän I näytteiden täyteaine oli nokityyppi N-234 ja ryhmän II nokityyppi N-234 silikan kanssa.

TAULUKKO 12. Elastomeerityypin vaikutusta tutkittaessa käytettyjen näytteiden täyteaine- ja elastomeerikoostumus

ryhmä	näyte	elastomeerityyppi	täyteaines sisältö
I	1	NR	N-234 (keskimäärin)
	2	BR	N-234 (keskimäärin)
	3	SBR	N-234 (keskimäärin)
II	4	NR	N-234 (kesk.) ja silika (kesk.)
	5	BR	N-234 (kesk.) ja silika (kesk.)
	6	SBR	N-234 (kesk.) ja silika (kesk.)

Näytteille määritetyt palamislämpötilatulokset löytyvät kokonaisuudessaan liitteestä 7. Tulokset on myös sijoitettu lämpötilakuvaajaan (kuvio 20). Kuvaajasta nähdään, että ryhmän I luonnonkumia (NR) sisältävän näytteen noki palaa huomattavasti alemmassa lämpötilassa kuin ryhmän BR- tai SBR-näytteiden noet. Havaittavissa on useamman kymmenen asteen ero niin $t(\text{huippu})$ - kuin $t(\text{tangenti})$ -arvossa. Myös ryhmän II NR-näytteen silikallisen noen palamislämpötilat ovat ryhmän sisällä alimmat, mutta ero kahteen muuhun näytteeseen on pienempi. BR- ja SBR-kuminäytteiden noet sijoittuvat sen sijaan lähemmäksi toisiaan, mutta niidenkin $t(\text{huippu})$ -arvojen ero toisiinsa ryhmän I tapauksessa on noin kymmenen astetta. Ryhmän II BR- ja SBR-näytteiden välillä ero on alle viisi astetta. Kummankin ryhmän näytteiden järjestys (alimmasta palamislämpötilasta korkeimpaan lueteltuna) on $t(\text{huippu})$ -arvon mukaan NR, BR ja SBR.



KUVIO 20. Elastomeerityypin vaikutus palamislämpötiloihin

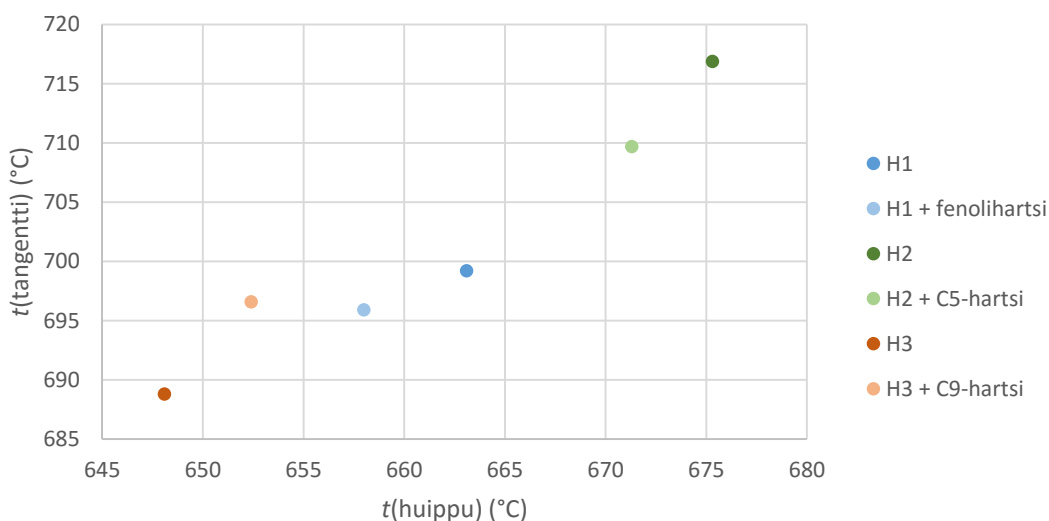
4.2.4 Kumisekoituksen hartsin laatu

Erilaisten hartsien vaikutusta nokien palamislämpötiloihin tutkittiin kolmella kumisekoituksella. Sekoitukset olivat koostumukseltaan erilaisia, mutta jokaisesta sekoituksesta oli analysoitavana näyte hartsin kanssa ja ilman hartsia. Sekoituksissa käytettiin erilaisia hartsityyppejä. Kumisekoitukset lämpötilatuloksineen on esitetty taulukossa 13.

TAULUKKO 13. Hartsitestin lämpötilatulokset

sekoitus	noki	hartsi	$t(\text{huippu})$ (°C)	$t(\text{tangenti})$ (°C)	$t(\text{loppu})$ (°C)	m (mg)
H1	noki X	-	663,1	699,2	736,6	13,7394
H1	noki X	fenolihartsi	658,0	695,9	721,2	13,9952
H2	N-660	-	675,3	716,9	724,7	13,9271
H2	N-660	C5-hartsi	671,3	709,7	719,1	13,9179
H3	noki X	-	648,1	688,8	715,6	14,1726
H3	noki X	C9-hartsi	652,4	696,6	726,8	13,9789

Palamislämpötilatulokset sijoitettiin lämpötilakuvaajalle (kuvio 21). Kuvaajasta nähdään, että noen X palamislämpötilat ovat alemmat fenolihartsillisesta H1-sekoituksesta määritettynä kuin hartsittomasta. Alifaattista C5-hartsia sisältävän sekoituksen H2 kohdalla noen N-660 palamislämpötilojen laskeminen on myös havaittavissa. Aromaattinen C9-hartsi puolestaan nosti H3-sekoituksen noen X palamislämpötiloja. Se, onko hartsin vaikutus nokien palamislämpötiloihin alentava vai nostava, vaikuttaa riippuvan hartsin laadusta. Vaikutuksen suuruus on muutamasta asteesta hieman alle kymmeneen asteeseen, kun tarkastellaan $t(\text{huippu})$ - ja $t(\text{tangenti})$ -arvoja.



KUVIO 21. Hartsien vaikutus nokien palamislämpötiloihin

4.2.5 Nokisekoitukset ja sinkkioksidin määrä

Nokisekoitusten käyttäytymistä palamislämpötilamäärityksessä tutkittiin tarkemmin standardisekoitusnäytteillä eli kumisekoituksilla, joiden reseptipohja oli samanlainen nokisisältöä lukuun ottamatta (taulukko 14). Vertailuna toimi näyte 1, joka sisälsi pelkkää N-375-nokea. Kaikki nokisekoitusnäytteet (näytteet 2–7) sisälsivät kahta nokea, mutta niiden määrien suhteet vaihtelivat. Lisäksi testattiin sinkkioksidin (ZnO) vaikutusta lämpötiloihin näytteellä 8, jossa oli vertailunäytteeseen nähden kaksinkertainen määrä sinkkioksidia. Palamislämpötilojen määrityksessä käytettiin näytetyyppinä uutettua kumia.

TAULUKKO 14. Standardisekoitusnäytteet nokisekoitusten ja sinkkioksidin tutkimiseen

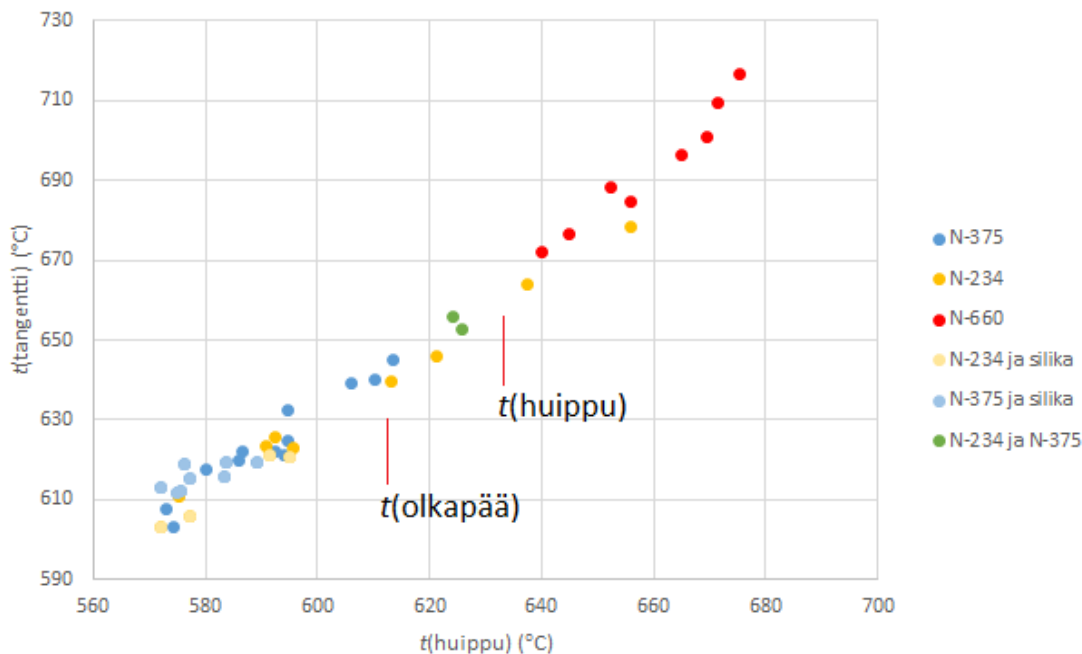
näyte	nokisisältö (osuus %:na)	ZnO
1	N-375 (100 %)	ZnO
2	N-234 (50 %) ja N-660 (50 %)	ZnO
3	N-375 (50 %) ja N-660 (50 %)	ZnO
4	N-234 (75 %) ja N-375 (25 %)	ZnO
5	N-234 (25 %) ja N-375 (75 %)	ZnO
6	N-375 (75 %) ja N-660 (25 %)	ZnO
7	N-375 (25 %) ja N-660 (75 %)	ZnO
8	N-375 (100 %)	2 x ZnO

Näytteiden nokien palamislämpötilatulokset on listattu taulukkoon 15 ja DTG-kuvaajien nokipiikkien muodot on esitetty liitteen 8 kuvioissa 25–32. Näytteissä, joissa oli käytetty kahta nokityyppiä yhtä suuret määrät (näytteet 2 ja 3), erottui huipun lisäksi selkeä olkapää DTG-kuvaajan nokipiikissä (liitteen 8 kuviot 26 ja 27). Olkapäälle määritettiin oma palamislämpötila t (olkapää). Näytteitä 2 ja 3 ei sijoitettu lämpötilakuvaajaan yhden selkeän huippulämpötilan puuttuessa.

TAULUKKO 15. Nokisekoitusten palamislämpötilatulokset

näyte	t (olkapää) (°C)	t (huippu) (°C)	t (tangenti) (°C)	t (loppu) (°C)	m (mg)
1		624,2	650,7	660,1	14,1495
2	585,7	613,4	648,1	668,1	14,0350
3	613,4	633,6	666,7	684,4	14,1411
4		602,2	629,4	636,8	14,0138
5		617,4	643,5	652,4	13,8341
6		619,2	658,1	675,3	14,0067
7		634,4	665,8	677,2	13,9628
8		621,1	648,8	663,1	14,0172

Tarkasteltaessa ainoastaan näytteen 3 t (huippu)- ja t (olkapää)-arvoja on huomattavissa näiden lämpötilojen asettuminen näytteen sisältämien nokityyppien N-375 ja N-660 aikaisemmin määritettyjen t (huippu)-arvojen lähelle (kuvio 22). Arvo t (olkapää) sijoittuu N-375-nokien alueelle ja t (huippu) lähemmäs N-660-nokia.

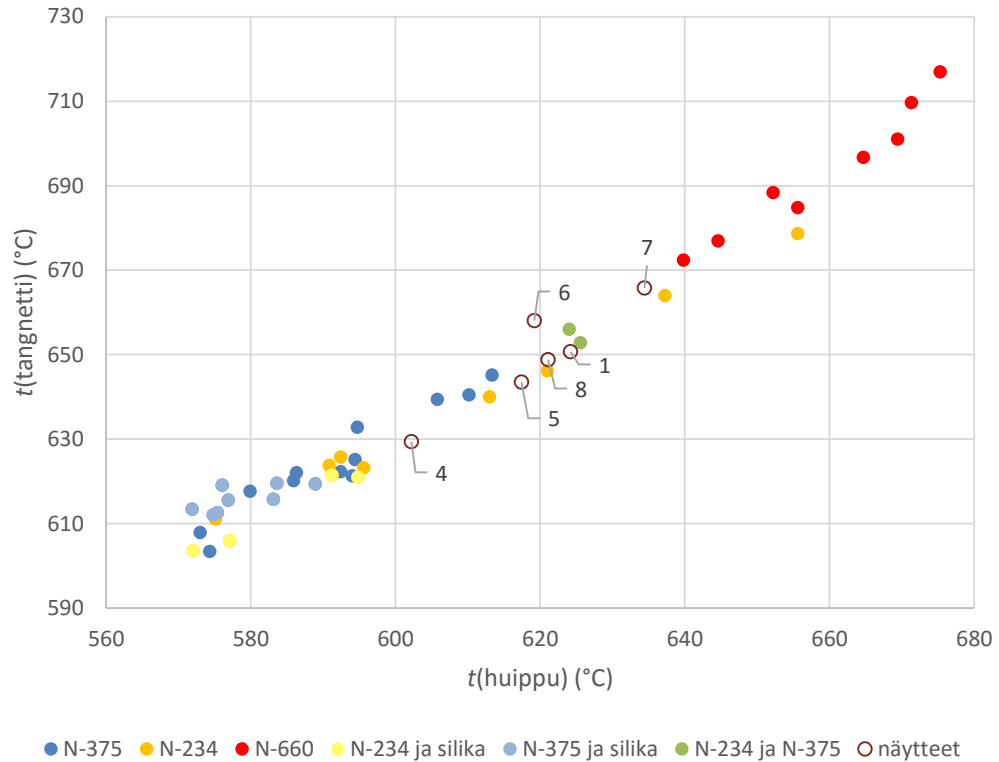


KUVIO 22. Näytteen 3 (N-375 50 % ja N-660 50 %) t (olkapää)- ja t (huippu)-arvojen sijoittuminen lämpötilakuvaajalle

Näytteissä, joissa nokityyppä oli käytetty eri määrät (näytteet 4–7), noen palamisen DTG-kuvaajasta ei erottunut huipun lisäksi selkeää olkapäätä, jonka lämpötilan olisi voinut yksiselitteisesti määrittää (liitteen 8 kuvat 28–31). Nokipiikit olivat kuitenkin hieman kaartuneita toiselta kyljeltään. Poikkeus oli näyte 4, jonka nokipiikki oli muodoltaan kaapea, eikä piikki kaartunut selkeästi kummaltakaan kyljeltään.

Näytteet 1 sekä 4–8 sijoitettiin palamislämpötilakuvaajaan aikaisemmin analysoitujen näytteiden kanssa (kuvio 23). Vertailunäyte (näyte 1) sijoittui melko lähelle aikaisemmin analysoituja N-375-nokia. Näytteet 4 ja 5 olivat nokien N-234 ja N-375 sekoituksia. Kumpikin sijoittui vertailunäytteeseen nähden alemmaksi kuvaajalla. Enemmän N-234-nokea sisältävä näyte 4 asettui kuvaajalla alemmaksi kuin näyte 5, joka sisälsi puolestaan enemmän nokea N-375. Näytteet 6 ja 7 olivat puolestaan nokien N-375 ja N-660 sekoituksia. Näyte 6, joka sisälsi enemmän N-375-nokea, sijoittui lähelle vertailunäytettä ja muita N-375-nokia. Enemmän N-660-nokea sisältävä näyte 7 sen sijaan asettui kuvaajalla

lähemmäksi N-660-nokien palamislämpötiloja. Nokisekoitukset, joissa on eri määrät nokityyppejä, vaikuttavat sijoittuvan palamislämpötilakuvaajalla lähemmäs sen nokityypin palamislämpötiloja, jota nokisekoitus sisältää enemmän. Tämä on havaittavissa ainakin noista N-375 ja N-660 koostuvien nokisekoitusten palamislämpötiloissa.



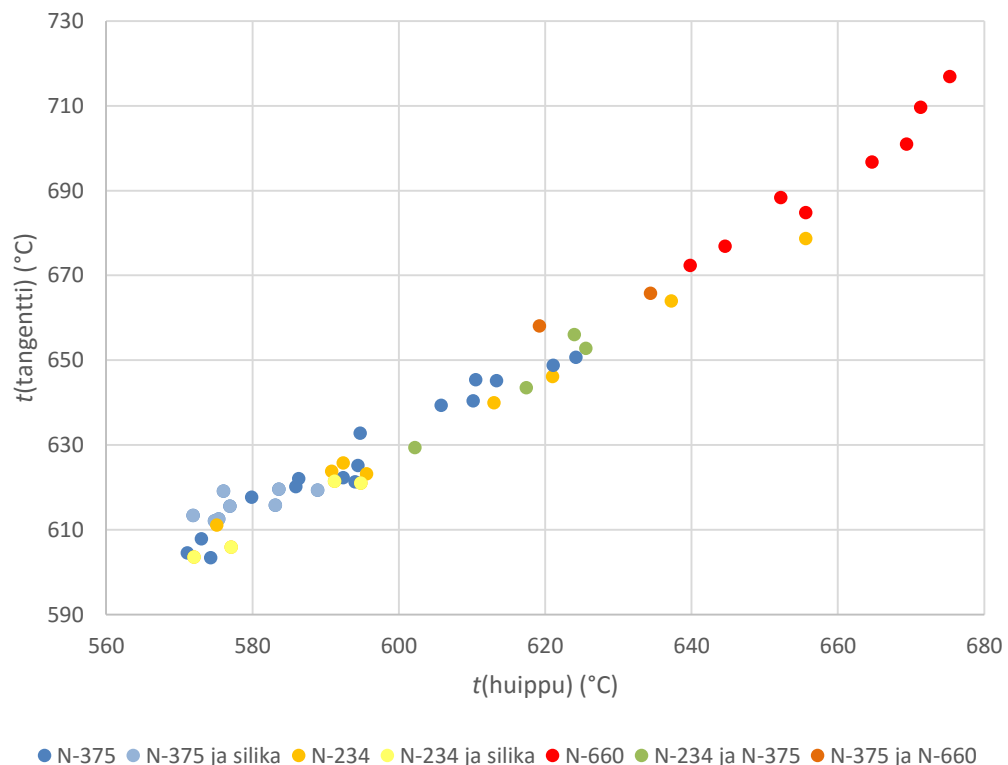
KUVIO 23. Näytteiden 1 ja 4–8 sijoittuminen palamislämpötilakuvaajalle

Näytteessä 8 oli kaksi kertaa enemmän sinkkioksidia kuin vertailunäytteessä (näyte 1), mutta muuten näytteiden koostumus oli samanlainen. Näytteen 8 noen palamislämpötilat olivat hieman alemmat kuin vertailunäytteellä. Ero ei kuitenkaan ollut suuri. Kaikkien kolmen määritetyn palamislämpötilan ero näytteiden välillä oli 2–3 °C.

4.3 Yhteenveto tuloksista

Kaikki työn uutetusta kumista määritetyt nokien palamislämpötilatulokset, jotka oli mahdollista sijoittaa yksiselitteisesti lämpötilakuvaajalle, sijoitettiin kuvioon 24. Kuvaajasta nähdään

- 1) noen N-660 sijoittuminen t (huippu)-arvoa tarkastellessa 640 °C:sta ylöspäin,
- 2) N-375-nokien asettuminen välille 570–625 °C,
- 3) N-234-noen palamislämpötilojen hajaantuminen pitkin kuvaajaa,
- 4) silikallisten N-375- ja N-234-nokien sijoittuminen vastaaviin puhtaisiin nokiin verrattuna alemmille tai samoille lämpötiloille, ei kuitenkaan koskaan puhtaita ylemmäksi (kaikki silikalliset aineistossa t (huippu)-arvoltaan alle 600 °C),
- 5) ja N-375–N-660-nokisekoitusten sijoittuminen suurin piirtein sisältämiensä nokityyppien välille. Nokityyppiä N-234 ja N-375 sisältävissä nokisekoituksissa on havaittavissa samaa palamislämpötilojen hajaantumista kuin puhtaan N-234:n tapauksessa.



KUVIO 24. Kooste työssä määritetyistä nokien palamislämpötiloista

Työn tulosten perusteella ainakin kumisekoituksissa käytetyt elastomeerityypit ja hartsit vaikuttavat nokien palamislämpötiloihin. Elastomeerityypillä oli suurimmillaan usean

kymmenen asteen vaikutus tutkitun noen N-234 palamislämpötiloihin. Hartsien vaikutus oli alle kymmenen astetta tarkastellessa sekä t (huippu)- että t (tangenti)-arvoa ja vaikutuksen suunta palamislämpötiloihin riippui tutkitun hartsin tyypistä. Silikalla vaikuttaisi olevan lämpötiloihin laskeva vaikutus, samoin sinkkioksidilla. Lämpötiloihin vaikuttavat tekijät on koottu taulukkoon 16.

TAULUKKO 16. Nokien palamislämpötiloihin vaikuttavat tekijät

tekijä	vaikutus nokien palamislämpötiloihin
elastomeerityyppi	suurimmillaan useita kymmeniä asteita
hartsityyppi	vaikuttaa laskevasti tai nostavasti $< 10\text{ °C}$ hartsityypistä riippuen
silika	silikalliset sijoittuvat palamislämpötilakuvaajalla keskimäärin alemmille lämpötiloille
suuri ZnO-määrä	muutaman asteen laskeva vaikutus verrattuna samanlaiseen sekoitukseen, jossa puolet vähemmän sinkkioksidia
näytteen massa	palamislämpötilat nousevat massan kasvaessa n. $3\text{--}5\text{ °C/mg}$

Nokien palamislämpötilojen hajonta oli muutaman asteen luokkaa t (huippu)- ja t (tangenti)-arvolla sekoitusryhmän A näytteiden rinnakkaisia tuloksia tarkastellessa. Tangenttien piirtämisestä aiheutuva hajonta oli alle 1 °C , kun määrittysten tekijänä oli sama henkilö.

5 POHDINTA

Tämän opinnäytetyön tarkoitus oli tarkastella renkaissa käytettävien nokityyppien palamislämpötiloja termogravimetrisellä analyysillä ja selvittää, palavatko nokityypit niille ominaisilla lämpötila-alueilla. Tarkoituksena oli tutkia myös nokien palamislämpötiloihin vaikuttavia tekijöitä. Lämpötila-alueiden määrittämisen onnistuessa tavoitteena oli luoda kuvaajan muodossa esitettävä työkalu, jolla nokityypit voisi tunnistaa palamislämpötilojen perusteella.

Palamislämpötiloja tutkittiin kahdella eri näytetyypillä. Ensimmäinen näytetyyppi oli uutettu kumi, jota käytetään myös termogravimetrillä tehtävässä kumin koostumusanalyysissä. Toinen näytetyyppi oli kumisekoituksesta erotettu noki. Sitä käytetään noen pinta-alan määrittämisessä, joka on tällä hetkellä noen tunnistamiseen käytetty menetelmä Nokian Renkailla. Työn palamislämpötilamäärittämisessä päädyttiin käyttämään näytetyypinä uutettua kumia sekoitusryhmän A analysoimisen jälkeen, koska kumpikaan näytetyyppi ei osoittanut palamislämpötiloja tarkasteltaessa merkittävää etua toiseen nähden. Kuminäytteen uutaminen on myös yksinkertaisempi ja nopeampi näytteenkäsittelymenetelmä kuin noen erottaminen kumista.

Kolmesta palamislämpötilasta $t(\text{huippu})$ ja $t(\text{tangenti})$ osoittautuivat $t(\text{loppu})$ -arvoon verrattuna selkeämmin ja toistettavammin määritettäviksi ja siten käyttökelpoisimmiksi lämpötiloiksi lämpötilakuvaajaa eli noen tunnistamiseen käytettävää työkalua ajatellen. Lämpötilamäärittämisessä kerättiin kuitenkin kaiken varalta $t(\text{loppu})$ -arvot myös lopuille näytteille. Työn alkupuolella harkittiin lämpötilan määrittämistä myös palamisen alkamisen kohdalta. Ajatuksesta luovuttiin, sillä noen palamisen alku oli DTG-kuvaajissa hyvin loiva eikä se eronnut silmämääräisesti arvioituna riittävästi nokityyppien välillä. Loivan alun vuoksi toistettava lämpötilan määrittäminen olisi ollut hankalaa, koska tangenttien käsin piirtäminen olisi jättänyt turhan paljon tulkinnanvaraansa palamisen alkukohtaan sijoittamiseen.

Työn tulosten perusteella voitiin todeta, että määritetyt palamislämpötila-alueet olivat osittain päällekkäisiä tutkittujen nokityyppien välillä. Alueet olivat lisäksi melko laajoja jokaisella nokityypillä. Sekä $t(\text{tangenti})$ - että $t(\text{huippu})$ -arvot kattoivat useita kymmeniä

asteita. Analysoitujen N-375- ja N-660-nokien palamislämpötila-alueet eivät olleet tuloksissa päällekkäisiä, mutta N-234-noen palamislämpötilat hajaantuivat näiden kahden muun noen alueelle (kuvio 24). Hajaantuminen vaikeutti huomattavasti palamislämpötilakuvaajan jakoa eri nokityyppien alueisiin. Tämän vuoksi varmaa nokityypin tunnistusta ei voi tehdä tuntemattomasta näytteestä pelkkien palamislämpötilojen perusteella.

Nokityyppien pinta-alan ja palamislämpötilojen välillä ei havaittu yksiselitteistä korrelaatiota määritettäessä palamislämpötiloja uutetusta kumista, vaikka kirjallisuuden mukaan korrelaatio on havaittu joissakin tutkimuksissa sekä kumista että erotetusta noesta analysoituna (Loadman 1999, 282). Noki N-660, jonka pinta-ala on huomattavasti pienempi verrattuna nokiin N-234 ja N-375, paloi selkeästi korkeimmissa lämpötiloissa, kuten odotettiin. Noki N-375, jonka pinta-ala oli suurempi kuin N-660:n mutta pienempi kuin N-234:n, paloi nokea N-660 alemmilla lämpötiloilla. Noen N-234 palamislämpötilat sen sijaan hajautuivat yltäen sekä noen N-375 että N-660 alueille, vaikka suurimman pinta-alansa puolesta sen odotettiin palavan kahteen muuhun nokeen nähden alemmissa lämpötiloissa. N-234-noki paloi kuitenkin useammin lähellä N-375-noen lämpötiloja kuin noen N-660. Nokien N-234 ja N-375 pinta-alat voivat olla liian lähellä toisiaan, jotta riittävää erottumista tapahtuisi, varsinkin kun kumisekoituksen muiden ainesosien vaikutus palamislämpötiloihin on työn tulosten perusteella suhteellisen suuri.

Työssä tutkittiin myös nokisekoitusta eli kahta nokityyppiä sisältäviä standardikumisekoituksia, jotka olivat nokisisältöään lukuun ottamatta koostumukseltaan samanlaisia. Näitä näytteitä analysoitaessa havaittiin, että nokisekoitukset, jotka sisälsivät eri määrät nokityyppejä, vaikuttivat sijoittuvan lämpötilakuvaajalla t (huippu)-arvoltaan lähemmäs sen nokityypin palamislämpötiloja, jota sekoituksessa oli enemmän. Näin oli selkeästi noista N-375 ja N-660 koostuvien nokisekoitusten tapauksessa. N-375- ja N-234-nokea sisältävistä nokisekoituksista ilmiötä oli vaikea arvioida noen N-234 palamislämpötilojen hajaantumisen takia. Kyseisten nokisekoitusten palamislämpötilat olivat kuitenkin sisältämiensä nokityyppien N-234 ja N-375 palamislämpötila-alueiden sisällä, kun niitä verrattiin kaikkiin tässä työssä määritettyihin palamislämpötiloihin. N-234- ja N-375-nokea sisältäneiden sekoitusten arvioinnissa olisi hyödytty toisesta vertailunäytteestä, joka olisi sisältänyt vain nokityyppiä N-234. Pelkkää N-660 nokea sisältävän vertailunäytteen palamislämpötiloja olisi ollut myös mielenkiintoista verrata muihin työssä määritettyihin N-660-nokien palamislämpötiloihin.

Nokisekoitusten tutkimisessa käytetyissä standardisekoituksissa oli myös kaksi näytettä, jotka sisälsivät kahta eri nokityyppiä yhtä suuret määrät. Kummankin näytteen noen DTG-piikissä oli havaittavissa olkapää piikin huipun lisäksi. Yhden selkeän huippulämpötilan puuttuessa näitä palamislämpötiloja ei sijoitettu lämpötilakuvaajalle, mutta $t(\text{huippu})$ - ja $t(\text{olkapää})$ -arvoja verrattiin aiempiin $t(\text{huippu})$ -tuloksiin. Näitä lämpötiloja tarkastellessa havaittiin N-375- ja N-660-nokea sisältävän näytteen $t(\text{olkapää})$ -arvon sijoittuvan N-375-nokien palamislämpötilojen läheisyyteen ja $t(\text{huippu})$ -arvon lähemmäs nokien N-660 palamislämpötiloja. Nokisekoitusta sisältävistä kumisekoituksista voi siis mahdollisesti arvioida niiden sisältämien nokien laatua, jos DTG-kuvaajassa on havaittavissa olkapäällinen noen palamisen piikki, joka paljastaa kaksi erillistä noen palamisreaktiota. Jatkossa tulee pohtia, kuinka tällaisten näytteiden kanssa menetellään sijoitettaessa niitä lämpötilakuvaajalle, jos ne aiotaan ottaa mukaan vertailuaineistoon. Yksi vaihtoehto on sijoittaa $t(\text{huippu})$ - ja $t(\text{olkapää})$ -arvot erikseen, mutta ongelmana on $t(\text{tangentti})$ -arvon puuttuminen toiselta lämpötilalta. Toinen vaihtoehto näytteen sijoittamiseksi kuvaajalle on approksimoida $t(\text{huippu})$ - ja $t(\text{olkapää})$ -arvoille keskimääräinen lämpötila, mikä tosin vaatii toistettavan approksimointitavan kehittämistä.

Vaikka yksiselitteisiä palamislämpötila-alueita ei saatu määritettyä eri nokityypeille, työssä saatiin selville useamman eri tekijän vaikutuksia nokien palamislämpötiloihin. Elastomeerityypin vaikutusta tutkittiin kumisekoituksilla, joissa oli käytetty nokityyppiä N-234 eri elastomeerien kanssa. Kumisekoituksen elastomeerityyppi vaikutti jopa useita kymmeniä asteita noen N-234 palamislämpötiloihin. Noen N-234 palamislämpötilojen ero oli suurimmillaan yli 40 °C elastomeeria lukuun ottamatta samanlaisissa kumisekoituksissa. Luonnonkumia sisältäneiden kumisekoitusten noet paloivat huomattavasti alemmissa lämpötiloissa verrattuna BR- ja SBR-kumisekoitusten nokiin. Voitaneen olettaa, että kumisekoitusten elastomeerityyppi vaikuttaa N-234-noen lisäksi myös muiden nokityyppien palamislämpötiloihin. Tämä oletus tulisi vahvistaa lisäkokeilla. Samalla selviäisi, onko elastomeerien vaikutus eri nokityyppien palamislämpötiloihin samansuuntainen ja samaa suuruusluokkaa kuin noen N-234 tapauksessa.

Hartsien vaikutusta nokien palamislämpötiloihin tutkittiin kolmella kumisekoituksella. Sekoitukset olivat koostumukseltaan erilaisia, mutta jokaisesta sekoituksesta oli analysoitavana näyte hartsin kanssa ja ilman hartsia. Sekoituksissa käytettiin erilaisia hartsityyppejä. Tuloksien perusteella hartsit vaikuttavat nokien palamislämpötiloihin. Hartsillisen ja hartsittoman sekoituksen noen palamislämpötilat erosivat toisistaan alle 10 °C

jokaisen hartsityypin kohdalla. Riippuen hartsityypistä nokien palamislämpötilat joko nousivat tai laskivat hartsillisissa sekoituksissa verrattuna hartsittomiin. Tämän työn tuloksien perusteella ei voida sanoa, onko hartsien vaikutus samanlainen kaikkien nokityyppien palamislämpötiloihin. Menetelmän kehittämisen mahdollista jatkoa ajatellen asia kannattaa selvittää.

Kumisekoituksessa käytetyn sinkkioksidin (ZnO) keskimääräistä suurempi määrä vaikutti laskevan nokien palamislämpötiloja. Tämä havaittiin keskimääräistä enemmän ZnO:a sisältäneen kumisekoituksen N-375-noen palamislämpötiloissa. Kumisekoituksessa oli kaksinkertaisesti ZnO:a vertailunäytteeseen nähden, joka oli koostumukseltaan muuten samanlainen. Havaittu palamislämpötilojen lasku oli 2–3 °C jokaisen kolmen määritetyn lämpötilan kohdalla. Ero ei ole kovin suuri, sillä nokien palamislämpötilat voivat poiketa tämän verran toisistaan jo eri määrityskertojen välillä (liite 3). Myös sekoitusryhmä B sisälsi näytteitä, joiden ZnO-määrä oli keskimääräistä korkeampi. Kyseisten näytteiden noet paloivat yli 10 °C alemmassa lämpötilassa verrattuna näytteisiin, joissa oli käytetty samaa nokea, mutta normaali määrä ZnO:a. Näytteet eivät kuitenkaan olleet nokityyppiä lukuun ottamatta koostumukseltaan samanlaisia, joten lämpötilojen aleneminen voi johtua myös muista tekijöistä. Sinkkioksidia runsaasti sisältävät näytteet sisältävät useasti myös runsaammin rikkiä, koska sinkkioksidi kuuluu joihinkin rikkiä sisältäviin vulkanointisysteemeihin (Kothandaraman 2008, 106). Vulkanointikemikaalien on osoitettu vaikuttavan nokien palamislämpötiloihin termogravimetrisessä analyysissä (Loadman 1999, 282–283).

Silikaa sisältäneiden kumisekoitusten nokien havaittiin palavan keskimäärin alemmissa lämpötiloissa verrattuna vastaavaa nokea sisältäneisiin silikattomiin sekoituksiin. Koska silika on noen tapaan täyteaine, nokea on kumisekoituksessa yleensä vähemmän silloin, kun sekoitus sisältää myös silikaa. Alemmat palamislämpötilat voivat selittyä noen pienemmällä määrällä, koska tällaisen näytteen noki saavuttanee palamisen nopeuden huipun aiemmin verrattuna sekoitukseen, jossa on enemmän nokea. Kun näytetyyppinä käytettiin uutettua kumia, vain kumisekoitusnäytteen massa pidettiin tietyn vaihteluvälin sisällä eikä sen sisältämän noen määrää rajattu erikseen.

Näytteen massa vaikuttaa TGA:lla määritettäviin lämpötilatuloksiin (Riesen 2000, 17; Wagner 2009, 150). Tutkittaessa massan suuruuden vaikutusta noen palamislämpötiloi-

hin tämä voitiin todeta itse. Jokainen määritetty noen palamislämpötila nousi kumisekoituksen massan kasvaessa. Riippuen tarkasteltavasta lämpötilasta vaikutus oli suuruudeltaan noin 3–5 °C yhden milligramman muutosta kohti massassa. Näytteen massan rajaamiseen tietylle vaihteluvälille oli siis hyvät perusteet. Mitä pienemmälle välille massa rajataan, sitä vähemmän tuloksiin tulee vaihtelua. Tässä menetelmässä massaa ei ole kuitenkaan järkevää rajata enää pienemmälle välille, koska näytteen massan säätämiseen kuului turhan paljon työaika. On lisäksi huomioitava, että vaikka massa olisi näytteiden välillä sama, niiden sisältämän noen määrä ei välttämättä ole, koska eri kumisekoitusten välillä täyteaineiden määrä vaihtelee. Massaltaan yhtä suurien kumisekoitusten välillä voi siis olla suuriakin eroja noen massassa. Jos noen määrä halutaan vakioida menetelmän näytteissä, kumisekoituksen sisältämän noen osuus tulisi ensin selvittää kumin koostumusanalyysillä, minkä perusteella sopiva näytemassa voitaisiin laskea.

Työssä määritetyt nokityyppien laajat palamislämpötila-alueet johtunevat kaikista edellä mainituista tekijöistä, sekä muista vielä tutkimattomista tekijöistä. Kumisekoitusten eri ainesosien vaikutuksia noen palamislämpötiloihin on tärkeää selvittää, jos menetelmän kehittämistä halutaan jatkaa. Nokien palamislämpötila-aineistoa tulisi kerryttää kirjamalla ylös analysoidujen kumisekoitusten tarkka koostumus, jotta aineistosta voidaan tehdä johtopäätöksiä. Voi kuitenkin olla mahdotonta hallita kaikkien tekijöiden yhteisvaikutusta palamislämpötiloihin.

Tässä työssä nokia ei eritelty niiden valmistajan mukaan, vaan samaan nokityyppiin kuuluvia nokia kohdeltiin samanlaisina. Nokityyppien ominaisuudet vaihtelevat jonkin verran valmistajien välillä, vaikka ne ovat nimellisesti samaa tyyppiä ja täyttävät tietyt kriteerit (ASTM D1765 2010, 2–3). Aiemmissa termogravimetrisissa tutkimuksissa eri valmistajien samannimisillä nokityypeillä on havaittu erilaiset palamisominaisuudet (Loadman 1999, 279). Jatkossa olisi mielenkiintoista tarkastella, miten suuri vaikutus noen valmistajalla on nokityyppien palamislämpötiloihin.

Jos TGA-menetelmän kehittämistä nokityyppien tunnistamiseen halutaan jatkaa, palamislämpötilojen tutkimista voisi harkita erotetusta noesta. Erotettu noki sisältää vähemmän muita kumisekoituksen aineita kuin uutettu kumi ja siten mahdollisesti vähemmän palamislämpötiloihin vaikuttavia tekijöitä. Sekoitusryhmän A kohdalla havaittiin lisäksi korrelaatio nokityyppien pinta-alojen ja palamislämpötilojen välillä erotetusta noesta analysoiduna. Sen sijaan nokien palamislämpötilat erosivat nokityyppien välillä vähemmän

verrattuna uutetusta kumista määritettyihin palamislämpötiloihin. Erotetusta noesta tehtävän palamislämpötilamäärityksen etuna typpiadsorptiomenetelmään nähden olisi edelleen pienempi tarvittava näytemäärä. Uutettuun kumiin verrattuna näytteenkäsittelyn määrä puolestaan kasvaisi.

Erotetulle noelle kannattaa koostaa uusi lämpötilaohjelma mahdollisiin jatkotutkimuksiin, koska tässä työssä käytetty ohjelma sisältää näytetyypille tarpeettoman elastomeerin pyrolyysivaiheen. Pyrolyysivaiheessa käytettyjen lämpötilojen on havaittu vaikuttavan noen palamislämpötiloihin (Loadman 1999, 282). Tämän työn tuloksissa ilmennyt erotetusta noesta analysoitujen palamislämpötilojen sijoittuminen korkeammille lämpötiloille verrattuna uutetusta kumista analysoituihin voi johtua juuri tästä tarpeettomasta lämpötilaohjelman pyrolyysivaiheesta.

On huomioitava, että tässä työssä määritetyt nokityyppien palamislämpötilat eivät ole absoluuttisia vaan riippuvaisia termogravimetrin asetuksista ja lämpötilaohjelmasta. Vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa lämpötilaohjelman pyrolyysivaiheessa saavutettu maksimilämpötila, ilman virtausnopeus ja lämpötilan nostonopeus noen palamisvaiheessa (Loadman 1999, 282). Myös määrittyskertojen välillä saman näytteen noen palamislämpötilojen on havaittu eroavan hieman toisistaan (Loadman 1999, 282), mikä on nähtävissä myös tämän työn tuloksista (liite 3 ja 4). Lämpötilaohjelman muokkaamista voisi harkita nokityyppien palamislämpötilojen parempaa erottumista ajatellen. Tällöin nokityypin tunnistusta ei kuitenkaan voitaisi tehdä enää kumin koostumusanalyysin yhteydessä. Tästä huolimatta määrittys voisi olla – olettaen, että se saadaan toimimaan – erillisenäkin analyysinä helpompi ja nopeampi kuin noen pinta-alan määrittys typpiadsorptiomenetelmällä.

Työn tulokset osoittivat, että nokityypin tunnistaminen kumisekoituksesta palamislämpötilojen perusteella ei ole yksinkertaista. Aiemmissä tutkimuksissakaan termogravimetriä ei ole pystytty osoittamaan soveltuvaksi tekniikaksi nokityypin tunnistamiseen (Loadman 1999, 283; Bart 2006, 187). Työn tavoitteena ollut työkalua ei lähdetty koostamaan, sillä nokityypeille ei saatu määritettyä riittävän yksiselitteisiä lämpötila-alueita. Vaikka menetelmää ei saatu toimimaan, saatiin kuitenkin tietoa useista palamislämpötiloihin vaikuttavista tekijöistä. Jos tunnistustyökalun kehittämistä aiotaan jatkaa, koostukseltaan erilaisille kumisekoituksille voisi luoda erilliset nokien palamislämpötilaku-

vaajat. Tällaisten kuvaajien etuna olisi joidenkin palamislämpötiloihin vaikuttavien tekijöiden poisrajaaminen. Erilliset noen palamislämpötilakuvaajat voisi laatia esimerkiksi eri elastomeerityypeille, koska elastomeerin laatu on tuntemattomasta sekoituksesta helppo määrittää.

LÄHTEET

ASTM D1510. 2011. Standard Test Method for Carbon Black – Iodine Adsorption Number. ASTM International -standardi.

ASTM D1765. 2010. Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products. ASTM International -standardi.

ASTM D2414. 2009. Standard Test Method for Carbon Black – Oil Absorption Number (OAN). ASTM International -standardi.

ASTM D3053. 2010. Standard Terminology Relating to Carbon Black. ASTM International -standardi.

ASTM D6370. 2009. Standard Test Method for Rubber – Compositional analysis by Thermogravimetry (TGA). ASTM International -standardi.

ASTM D6556. 2010. Standard Test Method for Carbon Black – Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption. ASTM International -standardi.

Bart, J. 2006. *Plastics Additives: Advanced Industrial Analysis*. Amsterdam: IOS Press

Cancarb. 2016. Physical and Chemical Properties. Tulostettu 20.2.2016.
http://www.cancarb.com/docs/pdf/Physical_Chemical_Properties.pdf

Donnet, J. & Custodero, E. 2005. *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers*. Teoksessa Mark, J., Erman, B. & Eirich, F. (toim.) *The Science and Technology of Rubber*. 3. painos. Burlington: Elsevier Academic Press.

European Tyre Recycling Association. 2013. *Introduction to Tyre Recycling: 2013*. Tulostettu 18.2.2016. <http://www.etra-eu.org/joomla/libraries/articles/ETRA%20Introduction001.pdf>

Forrest, M. 2001. *Rubber Analysis: Polymers, Compounds and Products*. Rapra Review Reports 12 (7), report 139. Shrewsbury: Smithers Rapra.

Heal, G. 2002. *Thermogravimetry and Derivate Thermogravimetry*. Teoksessa Haines, P. (toim.) *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

IARC Monograph vol 93. 2010. International Agency for Research on Cancer. *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. Tulostettu 25.11.2015.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/mono93-6.pdf>

Kothandaraman, B. 2008. *Rubber Materials*. New Delhi: Ane Books India.

Laurila, T. 2007. *Kumitekniikka, Lyhyt johdatus kumitekniikan perusteisiin*. Helsinki: Opetushallitus.

Lin, J. 2002. Identification of the surface characteristic of carbon blacks by pyrolysis GC–MASS. *Carbon* 40 (2), 183–187.

Loadman, M. 1999. Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers. 4. painos. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Moderns Dispersions, Inc. 2011. Insights of Carbon Black Fundamentals. Tulostettu 22.3.2015. http://www.moderndispersions.com/CARBON_20BLACK_20FUNDAMENTALS.pdf

Nabors, L. & Studebaker, M. 1967. Determination of Carbon Black Type in Filled Rubber Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology* 40 (5), 1323–1329.

Netzsch. 2016. TG 209 *F1 Libra*® -esite. Tulostettu 19.2.2016. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/thermogravimetric-analysis/tg-209-f1-libra/>

Ni, J. & Hammer, A. 2012. Thermal analysis of polymers. Part 5: DSC and TGA of elastomers. *UserCom* 1/2012, 1–6.

Norman, D. 2015. Rubber Grade Carbon Blacks. Tulostettu 22.3.2015. http://www.continentalcarbon.com/pdfs/What_Is_Carbon_Black.pdf

Riesen, R. 2000. Effect of sample mass on TG results. *UserCom* 2/2000, 17–18.

Rodgers, B. & Waddell, W. 2005. Tire Engineering. Teoksessa Mark, J., Erman, B. & Eirich, F. (toim.) *The Science and Technology of Rubber*. 3. painos. Burlington: Elsevier Academic Press.

Rothon, R. 2002. Particulate Fillers for Polymers. *Rapra Review Reports* 12 (9), report 141. Shrewsbury: Smithers Rapra.

Wagner, M. 2009. Thermal Analysis in Practice. Mettler Toledo Collected Applications. Schwerzenbach: Mettler-Toledo AG.

Widmann, G. 2001. Interpreting TGA Curves. *UserCom* 1/2001, 1–4.

LIITTEET

Liite 1. Sekoitusryhmän B näyteluettelo

Sekoitusryhmän B näytteet on lueteltu täyteainesisältöineen ja muine huomioineen taulukossa 17.

TAULUKKO 17. Sekoitusryhmän B näyteluettelo

sekoitus	täyteainesisältö	huomioitavaa koostumuksesta
B1	N-375 (keskimäärin)	ZnO keskimääräistä enemmän
B2	N-234 (keskimäärin)	
B3	N-234 (keskimäärin)	
B4	N-375 (keskimäärin) ja silika (keskimäärin)	
B5	N-375 (paljon)	sisältää kobolttia (Co)
B6	N-660 (paljon)	
B7	N-660 (keskimäärin)	
B8	N-375 (keskimäärin)	ZnO keskimääräistä enemmän
B9	N-375 (keskimäärin)	ZnO keskimääräistä enemmän
B10	N-375 (keskimäärin) ja silika (keskimäärin)	
B11	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	
B12	N-375 (vähän) ja silika (erittäin paljon)	
B13	N-375 (keskimäärin) ja silika (erittäin paljon)	
B14	N-234 (keskimäärin) ja silika (erittäin paljon)	
B15	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	
B16	N-660 (erittäin paljon)	
B17	N-660 (erittäin paljon)	
B18	N-234 (keskimäärin)	
B19	N-375 (keskimäärin) silika (keskimäärin)	
B20	N-660 (paljon)	
B21	N-375 (keskimäärin)	
B22	N-375 (vähän) silika (paljon)	
B23	N-234 (paljon)	
B24	N-375 (vähän) silika (paljon)	
B25	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	
B26	N-375 (paljon)	

Liite 2. Termogravimetrinen määrittäminen lämpötilaohjelma

Termogravimetrisessä määrittämisessä käytetty lämpötilaohjelma on esitetty vaiheittain taulukossa 18.

TAULUKKO 18. Termogravimetrinen määrittäminen lämpötilaohjelma

vaihe	lämpötila (°C)	nostonopeus (°C/min)	kesto (hh:mm)	ilma (N ₂ /O ₂) 80/20 (ml/min)	typpivirtaus (N ₂) (ml/min)	suojakaasu (N ₂) (ml/min)
aloitus	25		00:00		20	20
dynaaminen	50	10	00:03		20	20
isoterminen	50		00:02		20	20
dynaaminen	560	10	00:51		20	20
dynaaminen	300	10	00:26		20	20
isoterminen	300		00:06		20	20
dynaaminen	800	10	00:50	20		20
dynaaminen	100	35	00:20		20	20

Liite 3. Sekoitusryhmän A lämpötilatulokset uutetusta kumista

Taulukossa 19 on listattu sekoitusryhmän A nokien palamislämpötilatulokset uutetusta kumista määritettynä.

TAULUKKO 19. Sekoitusryhmän A lämpötilatulokset uutetusta kumista

sekoitus	täyteainesisältö	mittaus	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)	m (mg)
A1	N-234 (paljon)	1	638,8	663,4	684,0	13,1805
		2	639,6	667,0	677,6	13,8252
		3	633,3	661,5	670,4	13,8678
A2	N-375 (paljon)	1	608,6	640,6	677,0	13,9512
		2	615,3	642,8	674,5	13,9190
		3	606,6	638,0	678,3	13,6504
A3	N-660 (paljon)	1	660,5	694,2	725,0	13,6835
		2	669,7	700,2	714,0	13,7767
		3	663,8	695,8	704,2	13,8220
A4	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	1	576,6	618,5	652,6	13,7489
		2	576,8	620,3	661,4	13,7259
		3	574,7	618,6	641,6	13,7185
A5	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	1	578,4	617,1	680,1	13,6601
		2	577,9	615,9	694,0	13,3736
		3	574,4	613,7	686,6	13,6268
A6	N-375 (kesk.) ja silika (kesk.)	1	584,0	617,2	686,2	13,5765
		2	582,2	615,0	692,6	13,6426
		3	583,2	615,2	689,3	13,6758
A7	N-375 (kesk.) ja Co	1	573,5	604,3	625,4	13,6499
		2	575,4	604,1	652,6	13,8910
		3	574,0	602,0	618,1	13,7459
A8	N-375 (paljon) ja fenolihartsi	1	611,3	644,9	682,0	13,4450
		2	616,5	647,1	683,6	13,4631
		3	612,2	643,6	668,5	13,9313
A9	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.) ja silika (vähän)	1	626,8	653,6	681,9	13,6033
		2	624,8	653,6	687,7	13,7976
		3	625,1	651,2	670,1	13,4291
A10	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.)	1	622,9	659,1	689,1	13,9140
		2	623,7	657,1	688,8	13,7164
		3	625,4	651,9	684,2	13,6475

Liite 4. Sekoitusryhmän A lämpötilatulokset erotetusta noesta

Taulukkoon 20 on koottu sekoitusryhmän A nokien palamislämpötilatulokset erotetusta noesta määritettynä.

TAULUKKO 20. Sekoitusryhmän A lämpötilatulokset erotetusta noesta

sekoitus	täyteaines sisältö	mitaus	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)	m (mg)
A1	N-234 (paljon)	1	679,3	699,0	708,2	3,2366
		2	675,5	695,5	704,7	2,3442
A2	N-375 (paljon)	1	684,1	708,8	727,5	3,7371
		2	681,8	706,6	715,4	2,8066
A3	N-660 (paljon)	1	708,4	729,1	737,7	2,9074
		2	699,9	726,1	734,0	2,7763
A4	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	1	617,3	668,8	708,9	3,4775
		2	607,3	669,2	672,9	2,2305
A5	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	1	641,1	676,9	704,9	2,5632
		2	637,5	676,1	696,4	2,6010
A6	N-375 (keskimäärin) ja silika (keskimäärin)	1	668,2	701,0	731,3	2,9999
		2	664,8	701,9	728,1	2,9246
A7	N-375 (keskimäärin) ja Co	1	657,6	684,2	692,6	3,4452
		2	655,3	680,9	688,6	3,0310
A8	N-375 (paljon) ja fenoliharts	1	696,5	720,7	730,3	4,9664
		2	689,9	711,3	723,7	2,9628
A9	N-234 (kesk.) ja N-375 (kesk.) ja silika (vähän)	1	681,6	727,5	746,3	3,1486
		2	679,7	728,2	741,4	3,3771
A10	N-234 kesk.) ja N-375 (kesk.)	1	685,2	705,9	718,4	3,4086
		2	682,2	705,1	718,9	3,2695

Liite 5. Sekoitusr ryhmän B lämpötilatulokset

Sekoitusr ryhmän B nokien palamislämpötilatulokset on esitetty taulukossa 21.

TAULUKKO 21. Sekoitusr ryhmän B nokien palamislämpötilatulokset

sekoitus	täyteainesisältö	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)	m (mg)	huom.
B1	N-375 (keskimäärin)	585,9	620,2	673,6	13,8649	ZnO
B2	N-234 (keskimäärin)	590,8	623,8	672,6	13,8095	
B3	N-234 (keskimäärin)	595,6	623,2	667,3	13,6609	
B4	N-375 (keskimäärin) ja silika (keskimäärin)	583,6	619,6	685,7	13,7379	
B5	N-375 (paljon)	573,0	607,9	673,4	13,3783	Co
B6	N-660 (paljon)	644,6	676,9	691,3	13,7060	
B7	N-660 (keskimäärin)	639,8	672,4	690,5	13,8739	
B8	N-375 (keskimäärin)	594,0	621,3	662,2	13,4844	ZnO
B9	N-375 (keskimäärin)	594,4	625,2	648,4	13,6831	ZnO
B10	N-375 (keskimäärin) ja silika (keskimäärin)	588,9	619,4	677,3	13,6752	
B11	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	571,9	613,4	671,2	13,6130	
B12	N-375 (vähän) ja silika (erittäin paljon)	575,4	612,6	669,6	13,5317	
B13	N-375 (keskimäärin) ja silika (erittäin paljon)	574,8	612,1	662,0	13,9341	
B14	N-234 (keskimäärin) ja silika (erittäin paljon)	572,0	603,6	655,5	13,5370	
B15	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	594,7	632,8	686,9	13,8152	
B16	N-660 (erittäin paljon)	652,2	688,4	710,8	13,5735	
B17	N-660 (erittäin paljon)	669,4	701,0	709,9	13,5385	
B18	N-234 (keskimäärin)	592,4	625,8	641,0	13,9082	
B19	N-375 (keskimäärin) ja silika (keskimäärin)	592,4	622,3	675,9	13,5837	
B20	N-660 (paljon)	655,6	684,8	694,2	13,7617	
B21	N-375 (keskimäärin)	606,8	639,3	669,4	13,7189	
B22	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	579,9	617,7	714,5	13,9491	
B23	N-234 (paljon)	655,6	678,7	687,7	13,9029	
B24	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	586,3	622,1	649,9	13,7608	
B25	N-375 (vähän) ja silika (paljon)	571,1	604,6	653,9	13,2976	
B26	N-375 (paljon)	610,5	645,4	667,2	13,8948	

Liite 6. Tangenttien piirtämisen toistettavuustulokset

1(2)

Työssä määritetyt tangenttien piirtämisen toistettavuustulokset uutetusta kumista on esitetty taulukoissa 22–24.

TAULUKKO 22. Piirtämisen toistettavuustulokset sekoituksen A2 uutetusta kumista

	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)
käsittely 1	607,8	639,6	677,3
käsittely 2	608,1	640,4	676,5
käsittely 3	608,1	640,4	676,9
käsittely 4	607,8	640,0	676,9
ka	608,0	640,1	676,9
keskihaj.	0,2	0,4	0,3

TAULUKKO 23. Piirtämisen toistettavuustulokset sekoituksen A5 uutetusta kumista

	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)
käsittely 1	578,4	617,2	680,4
käsittely 2	577,9	616,7	678,8
käsittely 3	578,4	616,7	680,8
käsittely 4	578,4	617,5	680,0
ka	578,3	617,0	680,0
keskihaj.	0,3	0,4	0,9

TAULUKKO 24. Piirtämisen toistettavuustulokset sekoituksen A10 uutetusta kumista

	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)
käsittely 1	622,7	658,7	691,6
käsittely 2	623,0	658,7	692,5
käsittely 3	623,0	659,2	692,5
käsittely 4	622,7	659,2	692,0
ka	622,9	659,0	692,2
keskihaj.	0,2	0,3	0,4

(jatkuu)

Erotetusta noesta määritetyt tangenttien piirtämisen toistettavuustulokset on esitetty taulukoissa 25–27.

TAULUKKO 25. Piirtämisen toistettavuustulokset sekoituksen A2 erotetusta noesta

	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)
käsittely 1	684,2	709,5	720,3
käsittely 2	684,6	710,0	721,9
käsittely 3	684,2	709,1	721,5
käsittely 4	684,2	709,5	721,5
ka	684,3	709,5	721,3
keskihaj.	0,2	0,4	0,7

TAULUKKO 26. Piirtämisen toistettavuustulokset sekoituksen A5 erotetusta noesta

	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)
käsittely 1	641,0	676,7	708,2
käsittely 2	641,5	676,3	707,1
käsittely 3	641,5	676,7	706,3
käsittely 4	641,0	676,3	706,3
ka	641,3	676,5	707,0
keskihaj.	0,3	0,2	0,9

TAULUKKO 27. Piirtämisen toistettavuustulokset sekoituksen A10 erotetusta noesta

	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)
käsittely 1	685,6	706,8	717,5
käsittely 2	685,6	707,3	717,8
käsittely 3	685,6	707,3	717,8
käsittely 4	685,1	707,3	717,5
ka	685,5	707,2	717,7
keskihaj.	0,3	0,3	0,2

Liite 7. Elastomeerityypin vaikutus, lämpötilatulokset

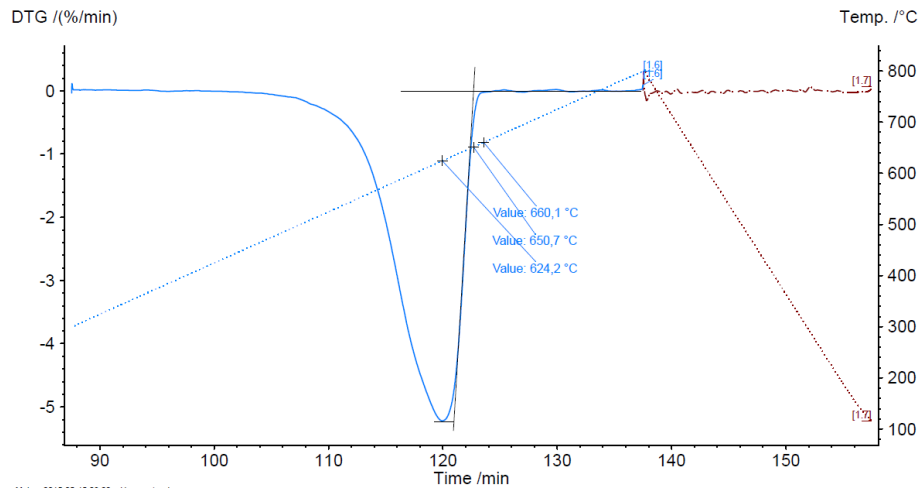
Taulukkoon 28 on koottu elastomeerityypin vaikutusta tutkittaessa määritetyt nokien palamislämpötilatulokset.

TAULUKKO 28. Elastomeerityypin vaikutus, palamislämpötilatulokset

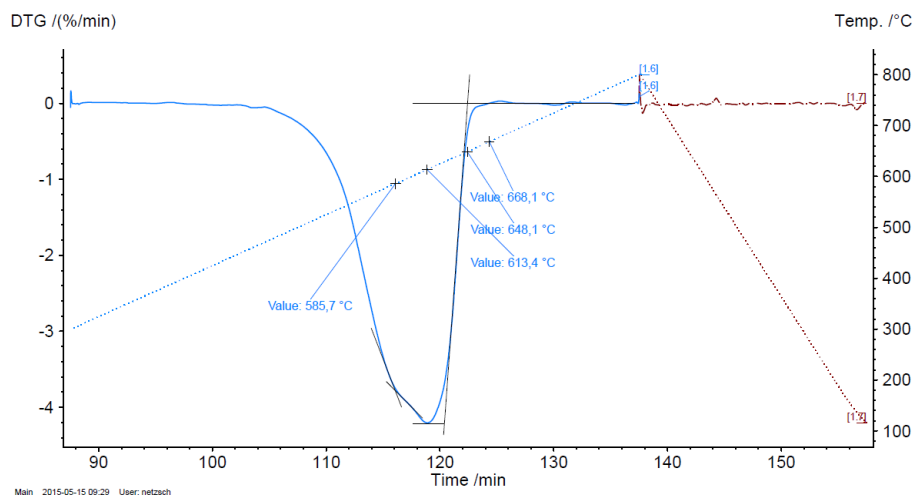
näyte	kumi- tyyppi	täyteainesisältö	t(huippu) (°C)	t(tangentti) (°C)	t(loppu) (°C)	m (mg)
1	NR	N-234 (keskimäärin)	575,1	611,1	623,9	13,6422
2	BR	N-234 (keskimäärin)	613,0	640,0	649,7	13,7824
3	SBR	N-234 (keskimäärin)	621,0	646,2	654,0	13,7645
4	NR	N-234 (kesk.) ja silika (kesk.)	577,1	605,9	672,3	13,7459
5	BR	N-234 (kesk.) ja silika (kesk.)	591,2	621,5	685,3	13,8481
6	SBR	N-234 (kesk.) ja silika (kesk.)	594,8	621,0	666,7	13,9133

Liite 8. Nokisekoitusnäytteen DTG-kuvaajien nokipiikit

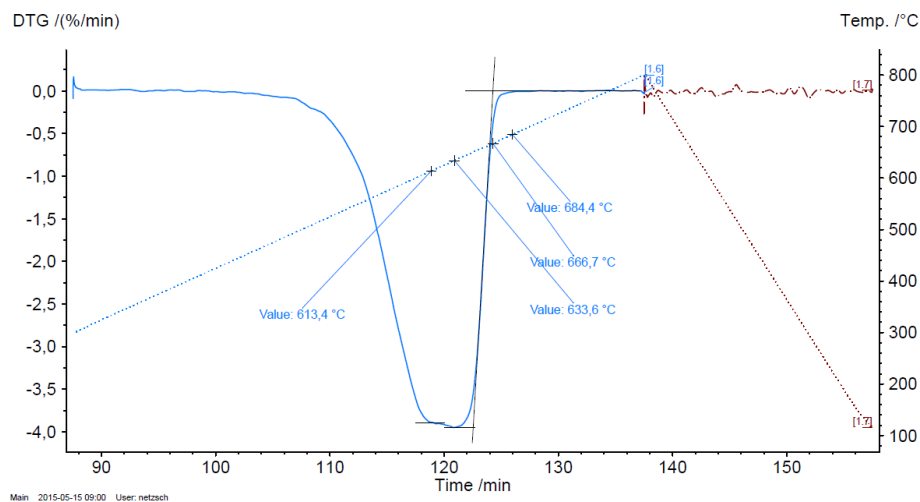
1(3)



KUVIO 25. Näyte 1, N-375 (100 %)

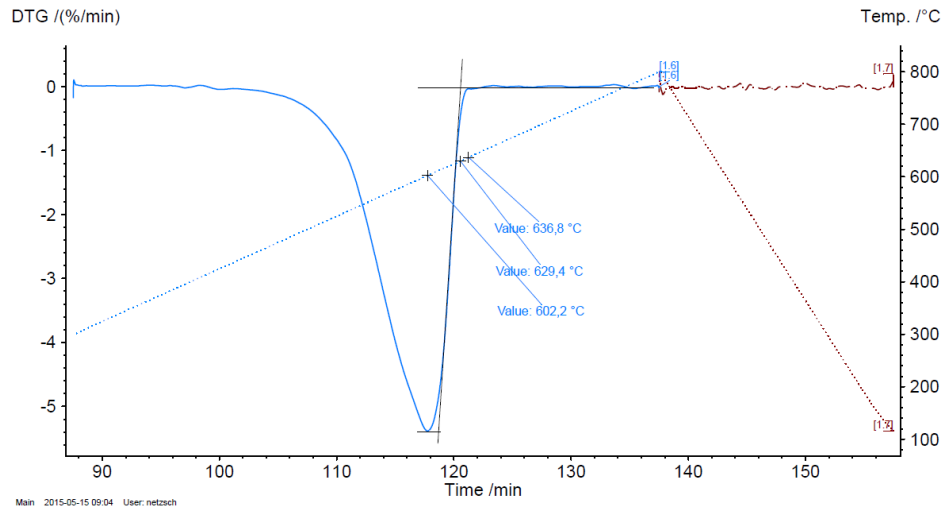


KUVIO 26. Näyte 2, N-234 (50 %) ja N-660 (50 %)

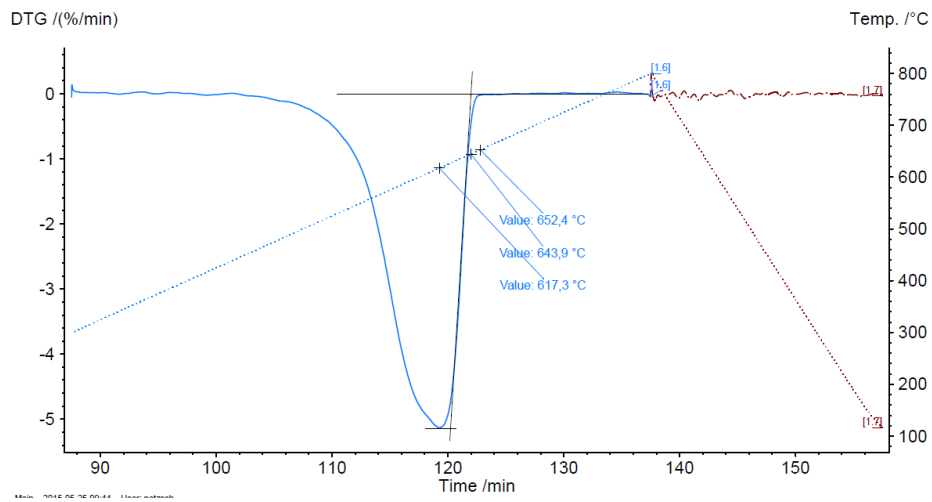


KUVIO 27. Näyte 3, N-375 (50 %) ja N-660 (50 %)

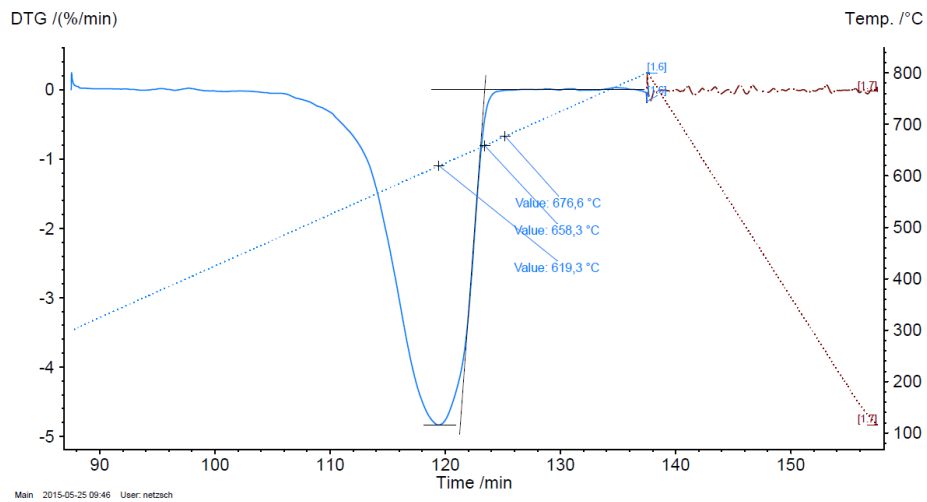
(jatkuu)



KUVIO 28. Näyte 4, N-234 (75 %) ja N-375 (25 %)

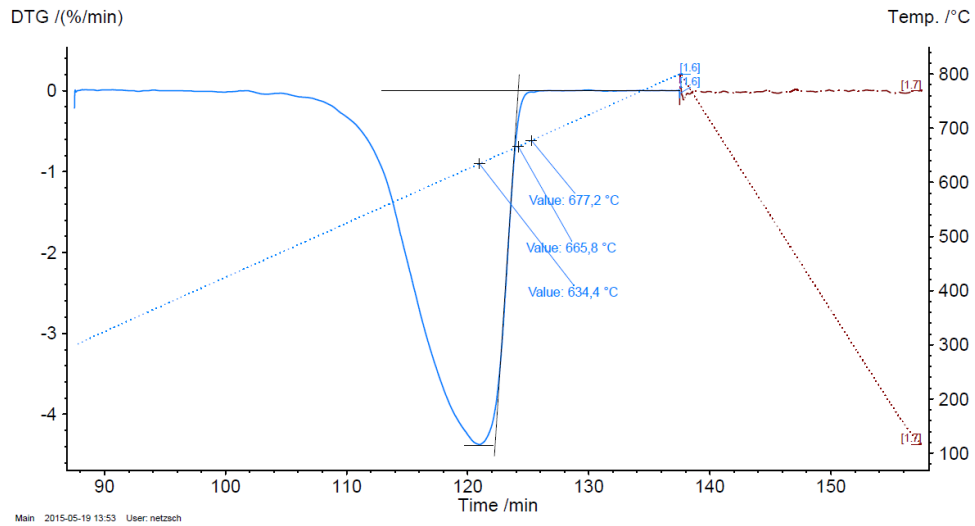


KUVIO 29. Näyte 5, N-234 (25 %) ja N-375 (75 %)

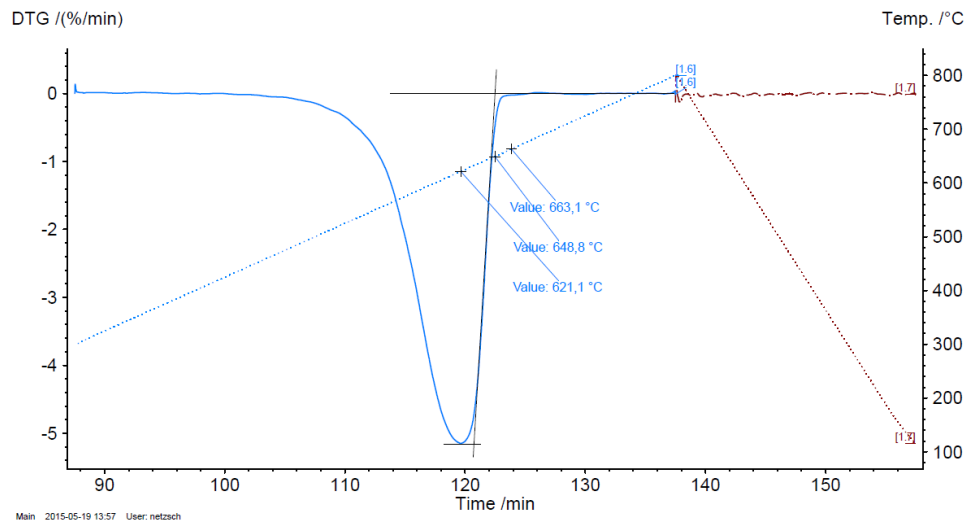


KUVIO 30. Näyte 6, N-375 (75 %) ja N-660 (25 %)

(jatkuu)



KUVIO 31. Näyte 7, N-375 (25 %) ja N-660 (75 %)



KUVIO 32. Näyte 8, N-375 (100 %)