



VULKANOINTIKEMIKAALIKOOS- TUMUKSEN MÄÄRITYS DSC:llä

Otto Ruuskanen

Opinnäytetyö
Toukokuu 2014
Paperi-, tekstiili- ja kemian-
tekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka

RUUSKANEN, OTTO:
Vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittäminen DSC:llä

Opinnäytetyö 75 sivua, joista liitteitä 18 sivua
Toukokuu 2014

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia, pystytäänkö differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin avulla määrittämään kumisekoituksen vulkanointikemikaalikoostumusta. Työ tehtiin yhteistyössä Nokian Renkaiden kanssa, sen tarpeita varten. Tavoite oli kehittää menetelmä ongelmatilanteisiin. Julkaisuja kumin vulkanoinnin tutkimisesta DSC:n avulla on niukasti, joten menetelmän kehitykseen lähdettiin suoraviivaisesti tekemällä testiajoja. Vulkanointikemikaalien määrää vaihdeltiin näytteiden välillä, ja DSC:n avulla tutkittiin vaihtelun vaikutusta DSC:n antamiin tuloksiin. Differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrillä ajettiin dynaamisia ja isotermisiä ajoja.

Tuloksena kumin vulkanoinnin DSC-ajoista saatiin paljon dataa ja kuvaajia kemikaalien vaikutuksesta kahden kumisekoituksen osalta. Yksittäisen kemikaalin vaikutus dynaamisten ja isotermisten ajojen tuloksiin voidaan havaita. Analysoimalla arvojen onset, peak, end, peak height ja delta H tuloksia ja kuvaajia tulkitsemalla voidaan saada tietoa kumisekoituksen vulkanointikemikaalikoostumuksesta.

DSC on hyvä apuväline vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittämiseen. Tekemällä lisää ajoja uusista kumisekoituksista ja vaihtelemalla näissäkin käytettyjen kemikaalien määrää voidaan luoda rekisteri, jonka avulla ongelmanratkaisu onnistuu paremmin. Käyttämällä DSC-ohjelmiston reaktion kinetiikka -työkaluja saadaan uusi suunta antava arvo, jonka avulla vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittäminen helpottuu.

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Paper, Textile and Chemical Engineering
Chemical Engineering

RUUSKANEN, OTTO:

Determining the Chemicals of a Vulcanizing System with DSC

Bachelor's thesis 75 pages, appendices 18 pages
May 2014

The purpose of this thesis was to determine if a differential scanning calorimeter could be used to determine the chemicals of a vulcanizing system from a rubber blend. The aim was to make a problem solving tool for Nokian Tyres Plc. The amount of a chemical was varied through samples and the effect was studied with DSC with dynamic and isothermal DSC-programs.

Results show that DSC can be used as a tool in determining the chemicals of the vulcanizing system from a rubber blend though it is not as straightforward. The results show that varying the amount of a chemical affects the results for onset, peak, end, peak height and delta H. Isothermal and dynamic DSC-programs distinguish different chemicals and different results which helps concluding the chemicals in the mixture.

DSC is a good way to determine the chemicals of a vulcanizing system of a rubber blend. The next step is to continue to run new samples and make an archive of the results and curves. To advance the determination one could use the reaction kinetic software of the differential scanning calorimeters. This way one can have a new result that helps the determination of the chemicals in the blend.

Key words: differential scanning calorimetry, DSC, vulcanization, rubber

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	KUMI	8
	2.1 Kumin historiaa.....	8
	2.2 Kumiteollisuus Suomessa	9
	2.3 Rakenne ja ominaisuudet	10
	2.4 Kumiresepti.....	12
3	KUMIN VULKANOINTI.....	14
	3.1 Vulkanointisysteemin aineet.....	16
4	DSC	19
	4.1 DSC-laitteisto.....	20
	4.2 DSC-kuvaajien tulkinta.....	22
	4.2.1 Kemialliset reaktiot	23
5	MENETELMÄN KEHITYS	24
	5.1 Näytteiden valmistus.....	24
	5.2 Testiajot	26
	5.3 Valitut DSC-ajot	27
6	TULOSTEN KÄSITTELY JA TARKASTELU.....	29
	6.1 Piikit 1 ja 2.....	32
	6.2 Vulkanoituminen	34
	6.2.1 Nokisekoitus.....	34
	6.2.2 Silikasekoitus	41
	6.3 Isotermiset ajot.....	45
	6.3.1 Nokisekoitus.....	45
	6.3.2 Silikasekoitus	49
7	JOHTOPÄÄTÖKSET	54
8	POHDINTA.....	55
	LÄHTEET.....	56
	LIITTEET	58
	Liite 1. DSC-kuvaajat lämmitysnopeudella 10 K/min, NOKISEKOITUS.....	58
	Liite 2. DSC-kuvaajat lämmitysnopeudella 10 K/min, SILIKASEKOITUS.....	61
	Liite 3. Isotermiset ajot, NOKISEKOITUS	64
	Liite 4. Isotermiset ajot, SILIKASEKOITUS	66
	Liite 5. Piikkien 1 ja 2 lämpötilat, nokisekoitus.....	69
	Liite 6. Piikkien 1 ja 2 lämpötilat. silikasekoitus	70
	Liite 7. Delta H, nokisekoitus.....	71

Liite 8. Delta H & Peak Height, vulkanoituminen, silikasekoitus	72
Liite 9. Isotermisen ajon tulokset delta H & Peak Height, silikasekoitus	73
Liite 10. Koontitaulukot, nokisekoitus	74
Liite 11. Koontitaulukot, silikasekoitus.....	75

LYHENTEET JA TERMIT

CBS	N-Sykloheksyyli-2-bentsotiatsolisulfenamidi
CTP	Sykloheksyylioftalimidi
DPG	1,3-Difenyyliguanidiini
NR	Natural Rubber, Luonnonkumi
MBT	2-Merkaptobentsoetiatsoli
PVI	Pre-vulcanisation inhibitor
S	Sulfur, Rikki
SBR	Styreenibutadieenikumi
TBzTD	Tetrabentsyyliuraamidisulfidi

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarkoitus on kehittää menetelmä, jonka avulla voidaan tutkia kumisekoituksen vulkanointikemikaalikoostumusta. Nokian Renkailla kumisekoitukset testataan ennen kuin niistä valmistetaan renkaita. Reometri on yksi menetelmä, jolla saadaan tietoa, kumin vulkanoitumisesta. Opinnäytetyössä pyritään selvittämään voitaisiinko myös differentiaalista pyyhkäisykalorimetriä käyttää apuvälineenä kumin tutkimisessa.

Tavoite olisi saada differentiaalisesta pyyhkäisykalorimetristä uusi apuväline ongelmanratkaisuun tapauksissa, joissa kumisekoitus on jouduttu palauttamaan tutkimus- ja kehitysosastolle.

Opinnäytetyö koostuu kirjallisuusosiesta ja tutkimusosiesta. Kirjallisuusosassa perehdytään kumiin, vulkanointiin sekä differentiaaliseen pyyhkäisykalorimetriin eli DSC:hen. Tutkimusosa sisältää menetelmän kehityksen ja tulosten käsittelyä.

2 KUMI

Kun puhutaan kumista, voidaan tarkoittaa joko raakakumia, kumisekoitusta tai valmista vulkanoitua kumituotetta. Raakakumia saadaan luonnosta tai valmistamalla sitä teollisesti. Luonnonkumia (NR) saadaan kumipuun maitiaisnesteestä. Synteettisiä kumilaatua on useita ja niillä kaikilla on omat erikoisominaisuutensa. Öljy on pääraaka-aine valmistettaessa synteettistä kumia, joita ovat muun muassa styreenibutadieenikumit (SBR), butadieenikumit (BR) ja isopreenikumit (IR). (Tietoa kumista)

2.1 Kumin historiaa

Kumin vulkanoinnin historiaan kuuluu kolme tärkeää henkilöä. Vuonna 1839 amerikkalainen Charles Goodyear valmisti vedenpitäviä postisäkkejä prosessilla, jossa kuivattiin kumin ja rikin sekoitusta auringossa. Vulkanoinnista hän keksi vahingossa jätettyään tällaisen seoksen takan lämpöön. Goodyear huomasi materiaalin ominaisuuksien muuttuvan lämmön vaikutuksesta. Samoihin aikoihin englantilainen Hancock tutki kumin vulkanointia erilaisilla aineilla, myös rikin avulla. Hän patentoi kumin vulkanoinnin vuonna 1840. (Laurila 2007, 16.)

Kuitenkin jo vuodelta 1795 on dokumentaatiota jonkinlaisesta vulkanoinnista, jossa ei käytetty tarvittavaa lämpökäsittelyä. Nicholson tutki palsamin valmistusta öljyistä, joista erään valmistuskomponentteihin kuului kumi ja sula rikki. (Laurila 2007, 16.)

Orgaaniset kemialliset vulkanoinnin kiihdyttimet keksittiin 65 vuotta sen jälkeen, kun Goodyear oli keksinyt rikkivulkanoinnin. Oenslager huomasi aniliinin kiihdyttävän vaikutuksen vulkanointiin. Aniliini oli kuitenkin liian myrkyllistä käytettäväksi kumituotteissa, joten aniliinista ja rikkihiilestä kehitettiin vähemmän myrkyllinen kiihdytin dife-nyylitiourea (DPTU). (Coran 2005, 331.)

2.2 Kumiteollisuus Suomessa

Suomen kumiteollisuus sai alkunsa vuonna 1895, kun oluttehtailija Mauritz Weissmann perusti Gummi Teollisuus Tehdas Pohjolan, valmistaakseen kalosseja, joita oli nähnyt tuotavan Pietarista Treugolnikin tehtaalta Suomeen. Ensimmäinen yritys kumiteollisuudella Suomessa ei kauaa kestänyt tehtaan mentyä konkurssiin osaamisen puutteen takia. (Laurila 2007, 17-18.)

Kolme vuotta myöhemmin perustettiin uusi yritys, Suomen Gummitehdas Oy, joka myöskin valmisti kalosseja, joskin huonolaatuisia sellaisia. Gummitehdas sinnitteli eteenpäin. Johtohenkilöiden vaihtuessa vuonna 1900 alkoi kasvu ja tilat Helsingissä jäivät liian pieniksi. Suomen Gummitehdas Oy muutti Nokialle vuonna 1904. (Laurila 2007, 18.)

Vuonna 1925 Nokian tehtaalla aloitettiin valmistaa polkupyöränrenkaita. Sinä vuonna myös Ensio Salmenkallio nimitettiin tehtaan tekniseksi johtajaksi. Salmenkalliolla on merkittävä rooli Suomen renkaanvalmistuksen historiassa, koska hänen johdollaan Nokialla valmistettiin ensimmäinen suomalainen autonrenkas vuonna 1932. Maailman ensimmäinen talvirengas valmistettiin Suomen Gummitehtaalla vuonna 1934. Sen nimi oli Kelirengas ja se toimi esikuvana Nokian Hakkapeliitalle, mikä tuli markkinoille vuonna 1936. (Laurila 2007, 19; Talvirenkaan keksimisestä 80 vuotta...)

30-luvulla Suomen Gummitehdas Oy hankki osake-enemmistöjä muista kumiteollisuuden yrityksistä Suomessa. Savion tehdas otettiin haltuun vuonna 1932, jonne vuonna 1935 siirrettiin kumituotteiden valmistus. Vuonna 1937 Suomen Gummiteollisuus Oy sai osake-enemmistön Tamperelaisesta Kumiteollisuus Oy:stä sekä Järvenpään Kumitehdas Oy:stä. (Laurila 2007, 19.)

Vuonna 1959 Suomen Gummitehdas Oy muutti nimensä Suomen Kumitehdas Osakeyhtiöksi. Nokian Renkaat Oyj hajaantui Oy Nokia Ab Kumitehtaasta vuoden 1988 jälkeen, kun Oy Nokia Ab päätti keskittää voimavaransa matkapuhelimien kehittämiseen. (Laurila 2007, 19-20.)

Nokian Renkaiden liikevaihto vuonna 2013 oli yli 1,5 miljardia euroa ja työntekijöitä oli 4170. Yhtiön päätuotteita, renkaita henkilö- ja kuorma-autoihin sekä raskaiden työkoneiden renkaita, valmistetaan Nokialla ja Vsevolozhskissa Venäjällä. Vuonna 2013 Nokian Renkaat valmisti 15 miljoonaa rengasta näillä tehtailla. (<http://www.nokianrenkaat.fi/yritys/perustietoa/>)

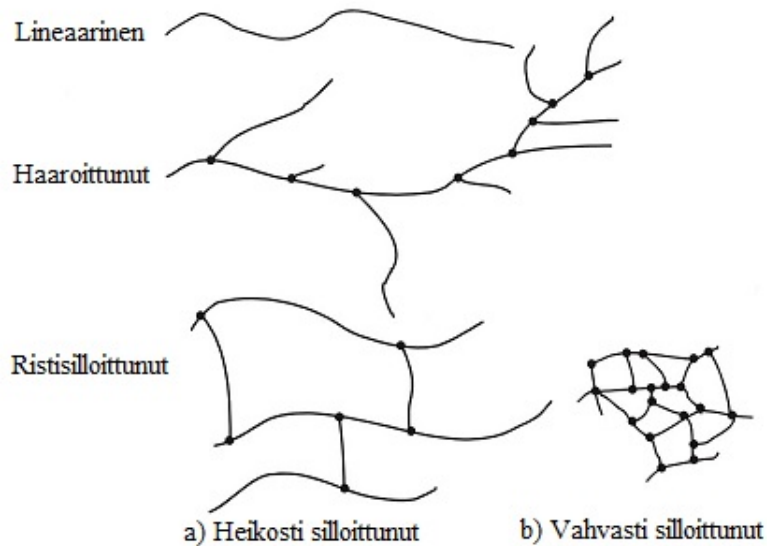
2.3 Rakenne ja ominaisuudet

Kumi on kimmoisa aine, jota saadaan luonnosta erityisesti kumipuun (Hevea brasiliensis) nesteestä (luonnonkumi, NR) tai valmistamalla keinotekoisesti (synteettinen kumi, esimerkiksi SBR). (Laurila 2007, 47, 54.)

Elastisuus eli kimmoisuus tarkoittaa sitä, että kappale, johon vaikutetaan muodonmuutosta aiheuttavilla voimilla, kuten puristuksella tai venytyksellä, palautuu kappale takaisin alkuperäiseen muotoonsa kun voimat poistetaan. Virallisen määritelmän mukaan kumi on elastomeeri, joka on käytännössä liukenematon kiehuvaan liuottimeen tai se voidaan muuttaa sellaiseksi. (Laurila 2007, 8-9.)

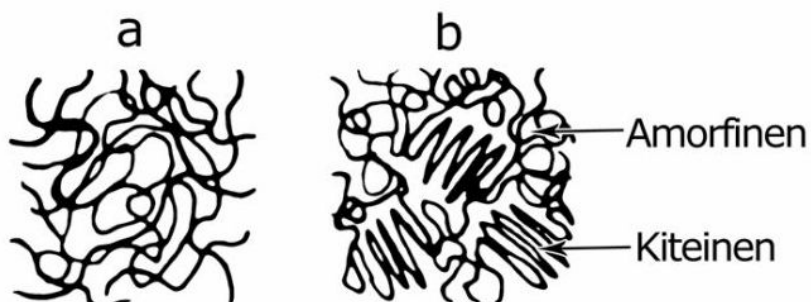
Elastomeeri on elastinen polymeeri. Ne ovat suuria orgaanisia molekyyliä, jotka koostuvat monomeereistä. Niitä kutsutaan myös makromolekyyleiksi ja niiden pituus vaihtelee 10 nanometristä 1000 nanometriin ja moolimassa on luokkaa 10,000 g/mol. (Wagner 2009, 17.)

Polymeerejä voidaan luokitella niiden rakenteen mukaan, niiden tuottamiseen käytetyn polymerointiprosessin mukaan tai polymeerin ominaisuuksien mukaan. Rakenteen mukaan voidaan erottaa lineaariset, haaroittuneet ja verkkorakenteiset polymeerit (kuva 1). Ominaisuuksiltaan polymeerit voidaan jakaa kolmeen luokkaan. Kertamuoveihin, kestomuoveihin sekä elastomeereihin. (Wagner 2009, 17.)



KUVA 1. Makromolekyylien rakenne (Schawe 2002, 24, muokattu)

Alhaisissa lämpötiloissa polymeerit esiintyvät lasimaisina. Lasisiirtymälämpötilan yläpuolella ne muuttuvat pehmeämmiksi ja niiden elastisuus kasvaa. Lasiutumislämpötilan (T_g) yläpuolella materiaali on joko osittain tai kokonaan joustavaa. Lasipisteen alapuolella amorfisten sekä osakietisten polymeerien amorfiset osat ovat jähmettyneet, jonka johdosta materiaali on kova ja lasimainen (kuva 2). (Seppälä 2008, 59; Wagner 2009, 17.)



KUVA 2. Polymeerien rakenne. (a) Amorfinen, (b) Osakiteinen. (Polymeerimateriaalien perusteet osa 1.)

Elastisuuden lisäksi kumilla on muitakin ominaisuuksia, jotka yhdessä tekevät siitä ainutlaatuisen materiaalin. Kumin jäykkyys on pieni, noin 10 N/mm^2 ja se on lähes kokoonpuristumatonta. Kumi kestää hyvin korroosiota sekä kulumista ja sen kitka on suuri. Muovien jäykkyys on luokkaa $100\text{-}50\,000 \text{ N/mm}^2$. Kumin elastiset ominaisuudet erottavat sen muoveista ja metalleista. Siksi se on hyvä materiaali vaimennukseen tai tiivistämiseen. (Laurila 2007, 23-24.)

2.4 Kumiresepti

Kumisekoitus koostuu elastomeeristä, täyteaineista, pehmittimistä, suoja-aineista, vulkanointisysteemistä ja mahdollisista muista aineista. Listaa aineista ja ainemääristä, jotka kumisekoitukseen kutsutaan reseptiksi. Resepti kirjoitetaan aina sataa kumiosaa kohden (phr, parts / hundred rubber), joten elastomeerin tai elastomeerien kokonaismäärä reseptissä on aina 100 phr ja muiden aineiden määrä suhteutetaan tähän. (Laurila 2007, 40, 43.)

Elastomeerilaatu, luonnonkumi tai synteettinen kumi, vaikuttaa valmiin tuotteen perusominaisuuksiin. Kumisekoitus voi sisältää myös useampaa elastomeeriä. (Laurila 2007, 40.)

Täyteaineiden ja pehmittimien avulla säädellään kumin kovuutta. Täyteaineet vaikuttavat tuotteen fysikaalisiin ominaisuuksiin ja ne alentavat kumisekoituksen hintaa. Pehmittiminä käytetään mineraaliöljyjä, jotka myös parantavat kumisekoituksen työstettävyyttä. Kumituotteen musta väri johtuu noesta, jota käytetään täyteaineena. (Laurila 2007, 41, 72.)

Suoja-aineet pidentävät kumituotteen kestoikää. Oikeat suoja-aineet estävät otsonin, hapen, valon, UV-säteilyn sekä lämmön vaikutuksia orgaanisiin elastomeereihin. (Laurila 2007, 42.)

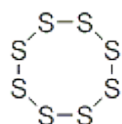
Vulkanointisysteemiin päävulkanointiaine on rikki. Vulkanointi pelkästään rikillä on kuitenkin hidasta, joten vulkanoitumisen parantamiseksi käytetään kiihdyttimiä, jotka tekevät reaktiosta nopeamman. Jotkin kiihdyttimet tarvitsevat toimiakseen aktivaattoreita. Vulkanoitumista voidaan viivyttää hidastimilla. (Laurila 2007, 42-43.)

3 KUMIN VULKANOINTI

Vulkanoinnissa kumin elastomeerin molekyyliketjut sidotaan toisiinsa vulkanointikemikaalien ja lämmön avulla pysyvästi siten, että molekyylien välille syntyy poikisidoksia ja kolmiulotteinen verkkomainen rakenne. Tapahtumassa plastinen, muokattava kumiseos muuttuu joustavaksi materiaaliksi, jolla on kumituotteelta vaadittavia fysikaalisia ominaisuuksia. (Laurila 2007, 12, 84, 168; Rätty 1993, 94.)

Yleisin vulkanointimenetelmä on muottivulkanointi. Se on syklinen prosessi, miten myös renkaita valmistetaan. Muottituote muotoillaan ja vulkanoidaan samassa muotissa ja valmis tuote on mittatarkka. (Laurila 2007, 129-130, 168.)

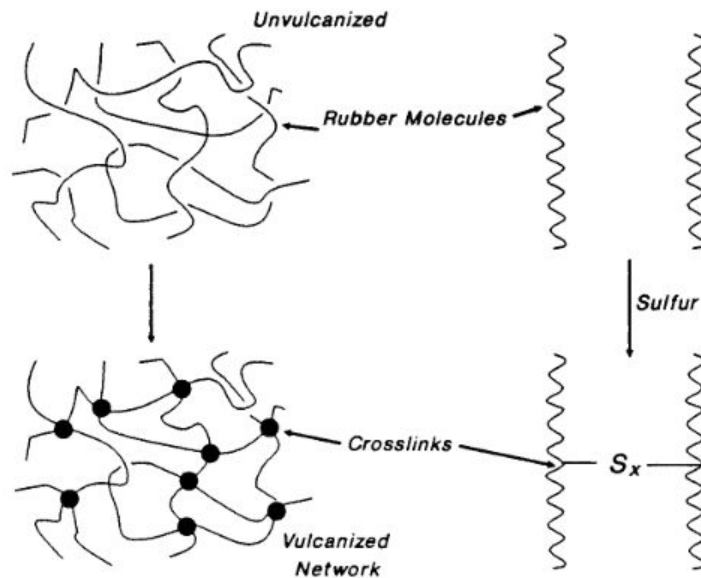
Yleisin vulkanointiaine on rikki. Luonnossa kahdeksan rikkiatomia muodostaa rombisen rakenteen (kuva 3), mikä on liukoinen kumiin. Vulkanoida voi myös rikinluovuttajien ja peroksidien avulla, mutta rikkivulkanoituminen on eniten käytetty menetelmä. Luonnonkumia vulkanoitaessa peroksiedeilla ongelmaksi muodostuu peroksidin reagoiminen suoja-aineiden kanssa, mikä vaikuttaa ristosilloittumiseen. (Laurila 2007, 42, 43, 87-88, 93.)



KUVA 3. Rombisen rikin rakennekaava (www.chemicalbook.com)

Rikillä on useita esiintymismuotoja, joista tärkeimmät ovat rombinen rikki (α -rikki) ja monokliininen rikki (β -rikki). Kun rombista rikkiä kuumennetaan yli 95,5 °C, muuttuu se hitaasti monokliiniseen muotoon. Rombisen rikin sulamispiste on 112,8 °C ja monokliinisen 119,6 °C. Rikin rengasrakenne aukeaa 159,4 °C ja kun lämpötilaa nostetaan vielä rikkiketjut pilkkoutuvat. (Laitinen, Toivonen 2007, 130-131; Kivinen, Mäkitie 1979, 362.)

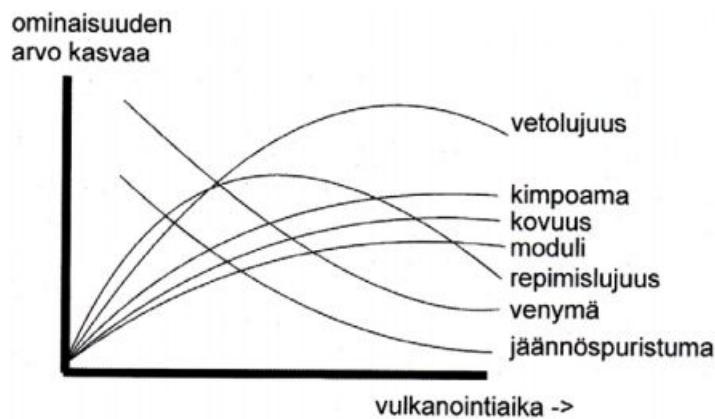
Rikkivulkanoiminen (kuva 4) on hidasta, minkä takia vulkanointiprosessissa käytetään rikin lisäksi kiihdyttäjiä, kiihdyttäjän aktivaattoreita ja toisinaan hidastimia. Vulkanoinnissa käytettävää kemikaalien yhdistelmää kutsutaan vulkanointisysteemiksi. Yleensä siihen kuuluu rikin lisäksi 4-5 muuta kemikaalia. (Laurila 2007, 42, 43, 87-88.)



KUVA 4. Rikkivulkanoiminen. (Coran 2005, 322)

Kumituotteen lopulliset ominaisuudet määräytyvät vulkanointiasteen ja kumisekoituksen perusteella. Ennen vulkanointia kumilla on muovin kaltaisia ominaisuuksia eli polymeeriketjut voivat liukua toistensa lomitse. Vulkanointi luo kolmiulotteisen verkon (kuva 3), eikä polymeeriketjujen liukuminen toistensa suhteen ole enää mahdollista. Kumi saa elastisia ominaisuuksia. (Zaimova, Bayraktar, Dishovsky 2011, 162.)

Kumituotteen ominaisuudet (kuva 5) riippuvat myös verkkoutumistiheydestä, millä tarkoitetaan ristisilloittumisen määrää yksikköä kohden. Mitä suurempi verkkoutumistiheys on sitä suurempi on vulkanoidun kumin kovuus ja moduuli. Veto-, ja repimislujuus saavuttavat huippuarvonsa ennen kuin maksimaalinen verkkoutuminen on saavutettu. (Laurila 2007, 84; Zaimova yms. 2011, 162.)

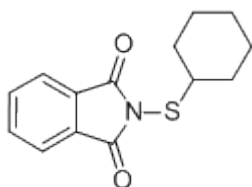


KUVA 5. Vulkanointiajan vaikutus kumin ominaisuuksiin. (Laurila 2007, 84)

3.1 Vulkanointisysteemin aineet

Päävulkanointiaine rikin lisäksi vulkanoinnin vauhdittamiseen käytetään kiihdyttimiä, kuten CBS ja DPG. Vulkanoitumisreaktion alkamisen viivästyttämiseksi käytetään PVI:tä

CTP (sykloheksyyliioftalimidi), joka tunnetaan paremmin kirjainyhdistelmällä PVI (pre-vulcanisation inhibitor) (kuva 6), on eniten käytetty ja tehokkain vulkanoitumisen inhibiittori, joka ei vaikuta valmiin kumituotteen ominaisuuksiin eikä aiheuta värjäytymistä tai huokoisuutta (Datta & Ingham 2001, 184).



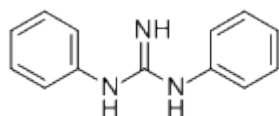
KUVA 6. PVI:n rakennekaava (www.chemicalbook.com)

PVI:n vaikutus on tehokkain sulfenamidi-kiihdyttimien kanssa, joista eniten käytetty on CBS sen hyvän ”scorch-safetyn” ja tuottaman vulkanoitumisasteen takia. PVI:n lisääminen kumiseokseen sallii prosessoinnin korkeammissa lämpötiloissa, joka johtaa tuotavuuden kasvuun (Datta ym. 2001, 174, 184).

PVI sulamispiste on 90 °C ja se alkaa hajota 170 °C (Käyttöturvallisuustiedote, PVI 100, 3-4.)

DPG (1,3-Difenyyliguanidiini) on toinen kahdesta pääguanidiinikiihdyttimistä, joita käytetään kumin vulkanoinnissa (kuva 7). Sen aiheuttama vulkanointinopeus on hidas, minkä takia sitä harvoin käytetään ensisijaisena kiihdyttimenä. Kuitenkin hitautensa ansiosta kumin prosessoitavuus helpottuu, minkä johdosta DPG:tä käytetäänkin suuri-koisten tuotteiden valmistuksessa. (Datta ym. 2001, 178).

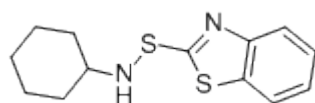
DPG sulaa 150 °C ja hajoaa yli 170 °C (Käyttöturvallisuustiedote, DPG, 3-4).



KUVA 7. DPG:n rakennekaava. (www.chemicalbook.com)

DPG:tä käytetään pääasiallisesti sekundaarisena kiihdyttimenä NR ja SBR kumisekoituksissa, joissa primaarisena kiihdyttimenä toimivat joko tiatsolit tai sulfenamidit. Sulfenamideista esimerkiksi CBS voi toimia pääkiihdyttimenä. (Datta ym. 2001, 174, 176).

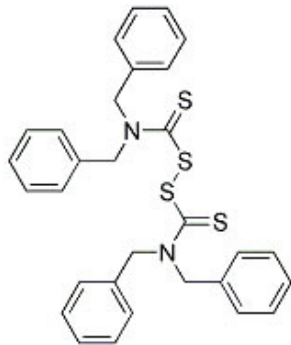
CBS (N-Sykloheksyyli-2-bentsotiatsolisulfenamidi) on yksi sulfenamidikiihdyttimistä (kuva 8). Sulfenamidikiihdyttimien avulla saadaan aikaan nopea vulkanoituminen ja vulkanoinnin alkua voidaan viivästyttää. Luonnonkumisekoitusten yhteydessä sulfenamidit hidastavat reversion alkamista. (Laurila 2007, 89-90.)



KUVA 8. CBS:n rakennekaava (www.chemicalbook.com)

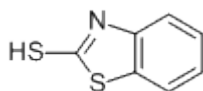
CBS sulaa lämpötilavälillä 94-102 °C ja sen hajoaminen alkaa 145 °C (Käyttöturvallisuustiedote, CBS, 4).

TBzTD:tä (Tetrabentsyylitiuraamidisulfidi) käytetään primaarisena tai sekundaarisena kiihdyttimenä ja rikinluovuttajana NR-, SBR- ja NBR-sekoituksissa. TBzTD on turvallisempi vaihtoehto TMTD:lle, mutta sen aiheuttama vulkanointiaste ja -nopeus eivät ole yhtä hyvät. TBzTD sulamispiste on 130 °C. TBzTD:n rakennekaava on esitetty kuvassa 9. (Accelerator TBzTD)



KUVA 9. TBzTD:n rakennekaava (ss-rubberage.com.br)

MBT (2-Merkaptobentsoetiatsoli) on vulkanoinnissa käytetty kiihdytin, joka antaa puolinopean vulkanoitumisnopeuden. MBT aiheuttaa vulkanoitumiselle nopean alun, mutta kokonaisreaktio on hidas. Yksinään käytettäessä MBT:n tuottama ristosilloittumisen määrä ei ole suuri, joten sen kanssa käytetään muita kiihdyttäimiä. (Laurila 2007, 88-89). Kuvassa 10 on esitetty MBT:n rakennekaava.



KUVA 10. MBT:n rakennekaava (www.chemicalbook.com)

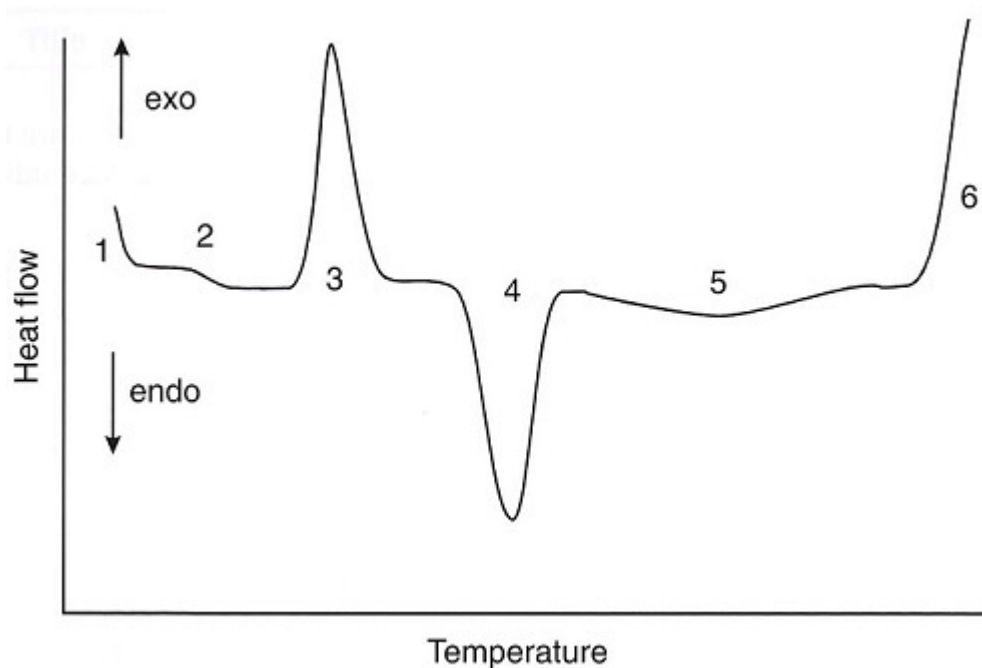
4 DSC

Kalorimetrian tarkoitus on mitata lämpöä. Lämmön mittaaminen taas tarkoittaa lämmön siirtymistä. Siirretty lämpö vaikuttaa kappaleen lämpötilaan ja tätä voidaan käyttää siirretyn lämmön mittana. Lämmönsiirto aiheuttaa lämpövirran, joka johtaa paikallisiin lämpötilaeroihin, joita voidaan käyttää hyväksi mittaamaan lämpövirran määrää. (Höhne, Hemminger & Flammestein 2010, 1.)

Kemialliset reaktiot ja monet fysikaaliset siirtymät ovat yhteydessä lämmöntuottoon tai lämmöntarpeeseen. Täten kalorimetria on hyvä tapa mitata näitä prosesseja. (Höhne ym. 2010, 1.)

Differentiaalista pyyhkäisykalorimetriä eli DSC:tä käytetään tutkimaan materiaalin lämpökapasiteetin muutosta lämpövirran avulla. DSC:n avulla voidaan määrittää materiaalin lasisiirtymää, sulamista, kiteytymistä, faasimuutoksia sekä ristosilloittumista. Monipuolisuutensa takia differentiaalista pyyhkäisykalorimetriä käytetään laajalti teollisuudessa, kuten lääke-, polymeeri-, elintarvike- ja paperiteollisuudessa sekä puolijohde- ja elektroniikkateollisuudessa. (Perkin Elmer: A Beginner's guide, 3.)

Kuvassa 11 on esitetty malli DSC-kuvaajasta ja siinä mahdollisesti havaittavista fysikaalisista muutoksista. Aivan ajon alussa näkyvää laskua lämpövirrassa kutsutaan ”startup deflection” alkusiirtymäksi (1). Alkusiirtymän voimakkuus riippuu materiaalin lämpökapasiteetista ja käytettävästä lämmitysnopeudesta. Kohdassa (2) tapahtuu lasisiirtymä. Kiteytyminen (3) aiheuttaa kuvaajaan eksotermisen piikin, jonka ala vastaa muutoksen entalpiaa. Sulaminen (4) näkyy endotermisenä piikkinä. Jos näytteessä on haihtuvia komponentteja, havaitaan ne laajoina endotermisinä piikkeinä (5) sekä näytteen massan pienemisellä. Näytteen massan pieneneminen voidaan havaita punnitsemalla näyte ennen ja jälkeen mittauksen. Korkeissa lämpötiloissa näyte alkaa hajoamaan (6). Kemialliset reaktiot voidaan havaita ajamalla sama näyte toista kertaa kun se on jäähtynyt. Kemialliset reaktiot ovat palautumattomia ja näkyvät eroina kuvaajissa. Kiteiset materiaalit kuitenkin kiteytyvät uudelleen kun ne viilenevät ja sulavat taas kun niitä lämmitetään. (Schawe 2002, 11).

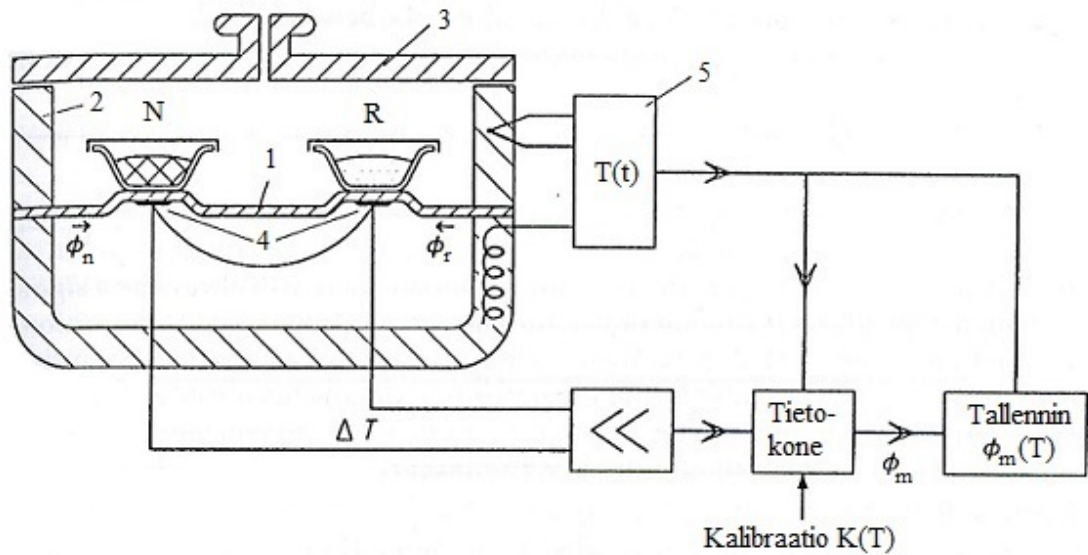


KUVA 11. Esimerkki DSC-kuvaajasta (Schawe 2002, 12)

4.1 DSC-laitteisto

Perinteisissä differentiaalisissa pyyhkäisykalorimetreissä käytetään lineaarisia lämpötilaohjelmia. Näytettä joko lämmitetään tai jäähdytetään vakionopeudella. Lämpötilamoduloidussa DSC:ssä ohjelmalle annettua lämpötilaa vaihdellaan lyhyissä jaksoissa. Lämpötilasignaali on aaltomainen. Lämpötilamoduloidun DSC:n etu perinteiseen on, että sen avulla voidaan erottaa yhtä aikaa tapahtuvat prosessit toisistaan. Esimerkiksi kemiallisen reaktion ominaislämpökapasiteetin muutos voidaan mitata suoraan. (Schawe 2002, 11-13.)

Kuvassa 12 on esitetty malli Heat flux DSC:stä, jossa lämmönsiirto näytteeseen tapahtuu metallilevyä pitkin. Näytteiden ja lämpötila-anturien symmetrinen sijoittelu takaa mittaustarkkuuden olevan sama näytteelle sekä referenssille. (Höhne ym. 2010, 11.)



KUVA 12. Heat flux DSC. 1 levy, 2 uuni, 3 kansi, 4 differentiaaliset lämpötila-anturit, 5 säädin. (Höhne ym. 2010, 11, muokattu)

DSC-laitteiston uuniin johdetaan kaasua, joka voi olla inerttiä, reaktiivista tai korroosioita aiheuttavaa. Kaasun tarkoitus on pitää laitteisto kuivana ja puhtaana sekä tarjota vakio-olosuhteet näytteen ajamiseen. Typpi on yleisin käytetty inertti suojakaasu, joka ei reagoi näytteen kanssa. (Wagner 2009, 51; Tiala 2011, 13).

Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri on yleensä yhteydessä tietokoneeseen. Tietokoneen avulla pystytään esittämään lämpövirran kuvaajia suhteessa lämpötilaan tai aikaan ja tekemään laskelmia uusia tuloksia DSC:n mittaamasta signaalista. (Höhne ym. 2010, 115.)

4.2 DSC-kuvaajien tulkinta

Pohjalinjan eli ”baselinen” valinta on tärkeää DSC-kuvaajien arvioinnissa ja oikeanlais-
ten tulosten saamisessa. Pohjalinjan tulisi yhdistää reaktion tai termisen muutoksen al-
ku- ja loppupiste toisiinsa. (Wagner 2009, 95.)

DSC mittaa ensisijaisesti lämpötilaeroa näytteen ja referenssin välillä. Lämpötilaerosta
määritetään lämmönsiirron intensiteetti, jonka avulla määritetään lämpövirta (Φ). Kun
lämpövirran arvo integroidaan ajan suhteen, saadaan entalpian muutos (ΔH). Vaikka
DSC-kuvaaja esitetään suhteessa lämpötilaan, integrointi tapahtuu aina suhteessa ai-
kaan. (Höhne ym. 2010, 10; Wagner 2009, 95)

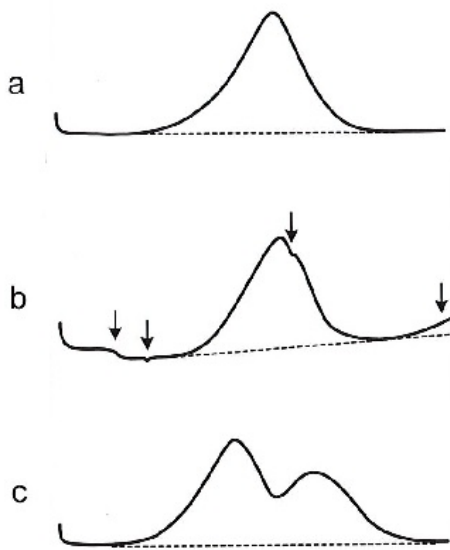
$$\Delta H = \int \Phi * dt = \int \frac{dH}{dt} * dt$$

DSC-kuvaajien endo- ja eksotermistä piikeistä saadaan arvot onset, peak ja end. Onset-
arvo vastaa piikin ekstrapoloitua alkamislämpötilaa pohjalinjaan asti. Peak-arvo on käy-
rän huippuarvo ja end piikin ekstrapoloitu loppumislämpötila pohjalinjaan. Endotermi-
sen piikin arvo onset vastaa sulamislämpötilaa. Lämpökapasiteetin muutos nähdään
DSC-kuvaajalla muutoksena lämpövirran arvossa. (Höhne ym. 2010,115-116; Wagner
2009, 45-47, 78.)

Isotermisiä kuvaajia on yleensä helpompi tulkita kuin dynaamisia DSC-käyriä, koska
isotermistä ajoa ei häiritse millään muulla lämpötila-alueella tapahtuvat reaktiot tai
muutokset. Muutoksia lämpökapasiteetissa ei voida mitata, koska lämpötila pysyy koko
ajan samana. Tämän takia pohjalinjan tulisi olla vaakasuora. (Wagner 2009, 86.)

4.2.1 Kemialliset reaktiot

Yleensä kemialliset reaktiot voidaan mitata vain ensimmäisellä lämmityskerralla. Reaktiotuotteet ovat kemiallisesti stabiileja, eikä toisella lämmityskerralla havaittaisi reaktiota, paitsi jos reaktio ei ole mennyt loppuun saakka. Vulkanoitumisen aikana tapahtuva ristisilloittuminen on yksi esimerkki tällaisesta eksotermisestä kemiallisesta reaktiosta. Kuvassa 15 on esitetty esimerkkejä kemiallisen reaktion muodosta DSC-kuvaajassa. Ihanteellisessa kemiallisen reaktion käyrässä olisi yksi selkeä piikki (kuva 13 a). Kuitenkin piikin muotoa yleensä vääristää päällekkäiset reaktiot, kuten lisäaineiden sulaminen tai alkava hajoaminen (kuva 13 b). Kuvan 13 kohdassa c) on esitetty kuvaaja reaktiosta, jonka jälkeen tapahtuu sekundäärinen reaktio. Reaktioiden kokonaisentalpiaan vaikuttavat täyteaineet ja vulkanointisysteemin aineet. (Schawe 2002, 56; Wagner 2009, 83-84.)



KUVA 13. Kemiallinen reaktio DSC-kuvaajassa (Wagner 2009, 84, muokattu)

5 MENETELMÄN KEHITYS

Menetelmän kehittäminen aloitettiin miettimällä miten kumisekoituksen vulkanointikemikaalikoostumus voitaisiin saada selville DSC:n avulla sokkonäytteestä. Eri kumisekoituksissa käytettävät vulkanointikemikaalit on tiedossa, joten vulkanointikemikaalien määrää vaihtelemalla ja tutkimalla muutosta DSC:n avulla, voitaisiin saada käsitys kemikaalin vaikutuksesta kumisekoituksessa.

Vulkanointikemikaalien määrää päätettiin vaihdella kaksin-, puolitoista-, puoli- ja nolalakertaiseen määrään verrattuna normaaleihin, tuotannossa käytettäviin määriin. Erilaisia kumisekoituksia tulisi siis $x*4+1$ määrä, missä x on kumisekoituksessa käytettyjen vulkanointikemikaalien lukumäärä. Plus yksi on sekoitus, jonka kemikaalien määrää ei ole muutettu. Seuraava tehtävä oli valmistaa näytteet testiajoja varten, joiden avulla tutkitaan millaisia mittauksia DSC:n avulla kannattaisi tehdä.

5.1 Näytteiden valmistus

Kumin esisekoitukset tulivat valmiina Nokian Renkaiden tehtaalta sekoitettuina. Vulkanointikemikaalien sekoittamisesta kumiin kutsutaan rikittämiseksi. Testiajot suoritettiin nokisekoituksella, jossa vaihdeltaisiin neljän vulkanointikemikaalin määrä. Kaikkiaan sekoituksia tulisi 17 ja esisekoitettua kumia tarvittiin noin 17 kiloa. Vulkanointikemikaalit CBS, DPG, rikki ja PVI punnittiin valmiiden reseptien mukaan Precisa LS2200C –vaa’alla.

Kemikaalien sekoittamiseksi kumiin käytettiin valssia, jonka telojen lämpötila asetettiin 58 °C. Valssi käynnistettiin ja nopeus säädettiin halutuksi. Taka- ja etuvalssi pyörivät eri nopeuksilla sekoittumisen parantamiseksi. Huoneenlämpöisellä kumilla kestää hetken aikaa ennen kuin se pehmenee valssissa. Kumin ollessa pehmeää tehdään kumista levy valssin telojen alle, jolle kemikaalit, jotka eivät heti sekoitu kumiin, tippuvat ja siitä ne on helppo lisätä kumiin. Levyn avulla suurin osa kemikaaleista saadaan kumiin ja virheen määrä sekoitusvaiheessa minimoitua. Kun kaikki kemikaalit ovat kumin seassa, ajetaan kumi mahdollisimman ohuena levynä kolme kertaa telojen välistä, jotta saa-

daan tasainen sekoittuminen aikaiseksi. Nyt esisekoitus on siis ”rikitetty” eli siihen on lisätty vulkanointikemikaalit. Sekoittamisen jälkeen valmistetaan yhden millimetrin paksuista kumilevyä, josta näytteet DSC:lle valmistetaan. Oikea paksuus saavutettiin leikkaamalla telalta paloja mattopuukolla, mittaamalla sen paksuus puristusmitalla. Kumilevyn paksuutta voidaan säätää telaväliä säätämällä.

Millimetrin paksuisesta kumilevystä pystyttäisiin leikkaamaan stanssilla näytteitä, joiden massa on noin 20-30 milligrammaa (kuva 14). Näytekokoon päädyttiin tutustumalla kirjallisuuteen, jossa käsiteltiin kuminäytteiden ajamista differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä. (Schawe 2002, 55-64; Tiala 2011, 15.)



KUVA 14. Kumilevy ja stanssi

Stanssatut kuminäytteet punnittiin Precisa ES 2255M-DR vaa’alla (max 225g, min 10 mg, e=1mg, d=0.01/0.1mg). Punnistusalue ja näytepannu (Perkin-Elmer DSC, Part no. BO14-3017, 50 mikrolitraa, 0.1x2.1) asetettiin vaa’alle ja nollattiin. Kuminäyte (kuva 15) asetettiin pannulle ja näytteen paino mitattiin ja merkittiin ylös. Näyte painellaan hyvin pannun pohjaan kiinni, jotta saadaan hyvä kontakti lämmönsiirrolle. Pannun päälle asetettiin kansi (Perkin-Elmer DSC, Part no. BO14-3003, cover, 0.1) ja kansi suljettiin Perkin-Elmer merkisellä prässillä. Pannun kanteen tehtiin kaksi reikää kehän ulko-reunalle, jotta välttyttäisiin pannun pullistumiselta, mikä voisi häiritä lämmön siirtymistä

näytteeseen. Kahden reiän avulla voidaan olla varmoja, että painetta ei pääse kertymään pannun sisälle, vaikka näyte olisi tukkinut rei'istä toisen.

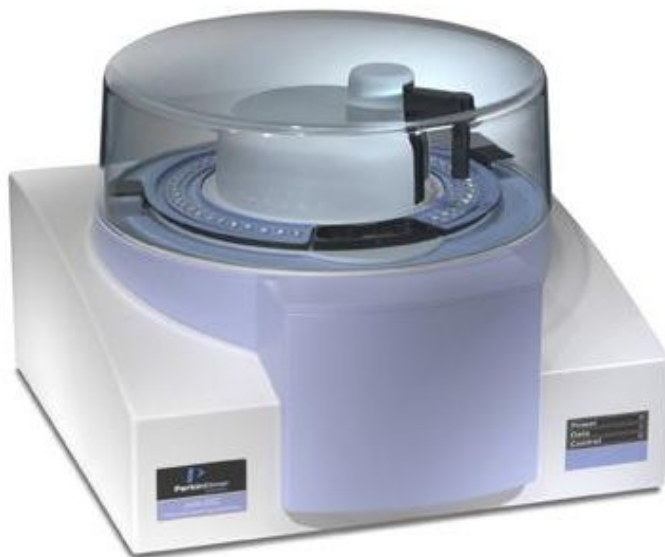


KUVA 15. Valmis näyte pannussa

5.2 Testiajot

DSC-ajoon voidaan yhdistää lämmittämistä, jäädyttämistä ja isotermistä osuutta. Kumin vulkanoituminen on kuitenkin irreversiibeli reaktio, joten dynaamisessa ajossa riittää pelkkä näytteen lämmittäminen tarpeeksi korkeaan lämpötilaan. Testiajoissa pyrittiin määrittämään paras lämmitysnopeus näytteiden ajamiseen ja se onko isotermisestä ajosta hyötyä vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittämisessä. Dynaamisia testiajot ja suoritettiin lämmitysnopeuksilla 5, 10 ja 20 K/min.

Ajot suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun Perkin Elmer DSC 4000:lla, joka on heat flux -laitteisto, missä on levy-tyyppinen mittausjärjestelmä (kuva 15). Jäähdytyksestä vastaa Perkin Elmer Intracooler SP. Laitteistossa on automaattinen näytteiden asettaja, jonka avulla laitteisto pystyy itsenäisesti ajamaan 45 näytettä käyttäjän ohjeiden mukaan. Suojakaasuna toimii inertti kaasu typpi, jota syötetään laitteelle virtausnopeudella 20 ml/min. DSC-laitteiston antaman datan käsittely suoritettiin Perkin Elmer Pyris-ohjelmistolla (versio 10.1.0.0412).



KUVA 15. Perkin Elmer DSC 4000. muokattu
([http://www.mmd.nl/eng/portfolio/\(medical\)_devices_](http://www.mmd.nl/eng/portfolio/(medical)_devices_))

Lämmitysnopeuden tiedettiin vaikuttavan DSC-käyrän muotoon, piikkien korkeuteen ja piikin lämpötiloihin. Nopeammat nostonopeudet aiheuttavat korkeampia piikkien lämpötiloja ja myös piikin korkeus kasvaa suhteessa nostonopeuteen. (Höhne ym. 2010, 76-77; Matecic, Fiamengo, Suceska 2010, 238; Schawe 2002, 59)

5.3 Valitut DSC-ajot

Dynaamisen ajon lämmitysnopeudeksi valittiin 10 K/min, koska se tarjosi paremman tarkkuuden ja erottelukyvyn piikeille, verrattuna lämmitysnopeuteen 20 K/min, ollen kuitenkin tarpeeksi nopea suorittaa verrattuna lämmitysnopeudella 5 K/min tehtyyn ajoon, mikä kestäisi noin tunnin.

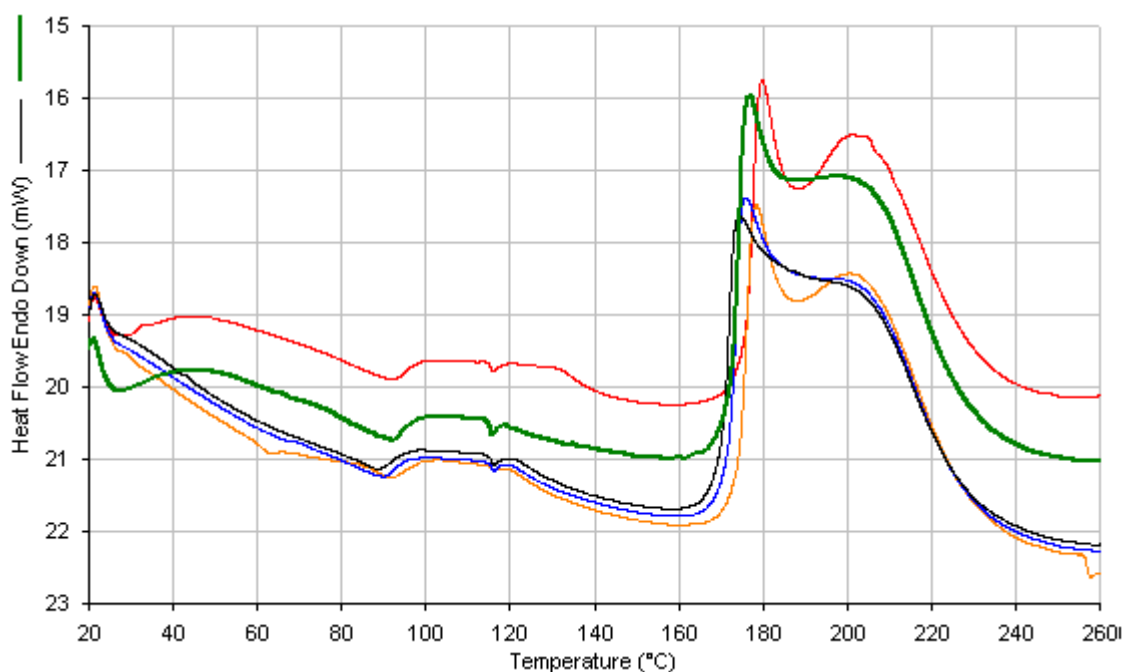
Toiseksi menetelmäksi vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittämiseen valittiin isoterminen ajo 150 °C. Isotermisen ajon havaittiin korostavan kemikaalien vaikutusta eri tavalla verrattuna dynaamiseen ajoon. Kappaleessa 6 käsitellään tarkemmin DSC-ajojen tuloksia. Isotermisen ajon lämpötila valittiin kumin tutkimiseen käytetystä reometrimitäuksesta. Näin tuloksia voitaisiin jatkossa vertailla.

Vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittämiseen valittiin kaksi DSC-ajoa. Dynaaminen ajo huoneenlämmöstä 280 °C lämmitysnopeudella 10 K/min ja isoterminen ajo lämpötilassa 150 °C 20 minuutin ajan. Isotermisen ajon lämpötilaan päästään lämmittämällä uuni nopeasti 150 °C nostonopeudella 50 K/min. Näiden ajojen avulla tutkittiin vulkanointikemikaalin määrän vaihtelun vaikutusta DSC:n tuloksiin kahden kumisekoituksen osalla. Seuraavassa kappaleessa on tarkasteltu tutkittujen noki- ja silikasekoitusten tuloksia.

6 TULOSTEN KÄSITTELY JA TARKASTELU

Tässä kappaleessa tulkitaan Pyris-ohjelmistolla saatuja tuloksia. Dynaamisten DSC-ajojen selvästi havaittavista endo- ja eksotermisistä piikeistä laskettiin Pyris-ohjelmiston avulla tulokset onset-, peak- ja end-lämpötiloille sekä entalpian muutokselle (Delta H) ja piikin korkeudelle (Peak Height). Pyris-ohjelmisto suhteuttaa tuloksen delta H automaattisesti näytteen painoon. Piikin korkeuden tulos täytyy jakaa näytteen massalla, jotta tulokset olisivat vertailukelpoiset.

Kuviossa 1 on esitetty DSC-kuvaajat nokisekoituksen DPG-sarjan näytteille lämmitysnopeudella 10 K/min. DSC-kuvaajissa musta käyrä on näyte, missä on kaksinkertainen määrä kemikaalia verrattuna normaaliin, sinisessä puolitoistakertainen, oranssissa puolikertainen ja punaisessa ei ole tiettyä kemikaalia ollenkaan. Vihreä käyrä on normaali-näyte. Samaa merkitsemiskäytäntöä on käytetty kaikissa kuvaajissa. Kaikki nokisekoituksen DSC-kuvaajat lämmitysnopeudella 10 K/min ovat liitteessä 1.



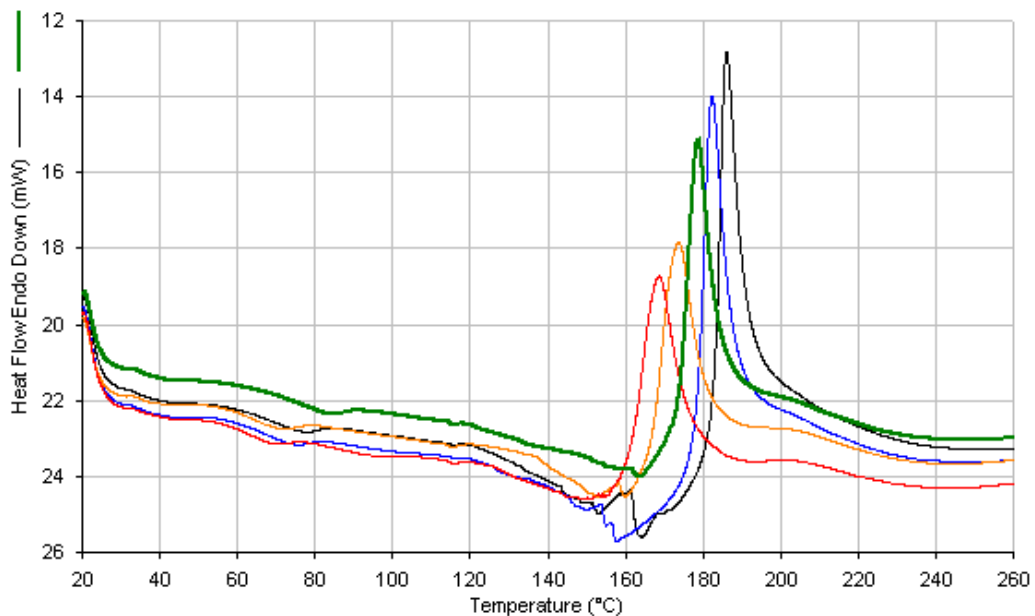
KUVIO 1. Dynaaminen ajo lämmitysnopeudella 10 K/min (DPG-sarja, 5 näytettä, nokisekoitus)

Perinteisessä DSC-ajossa tietokone piirtää lämpövirran määrää lämpötilan suhteen. Käyristä on tutkittu endotermiset piikit, jotka ovat lämpötiloissa 90 °C ja 115 °C sekä

selvästi havaittava eksoterminen tapahtuma lämpötilavälillä 160-240 °C. Kutsutaan endotermisiä piikkejä piikeiksi 1 ja 2. Eksoterminen reaktio on vulkanoituminen. Eksotermisten tulosten arvot ovat negatiivisia, johtuen valitusta y-akselin suunnasta (Endo Down, kuvio 1). Vulkanoitumisen tulosten kohdalla negatiivisempi arvo on siis suurempi.

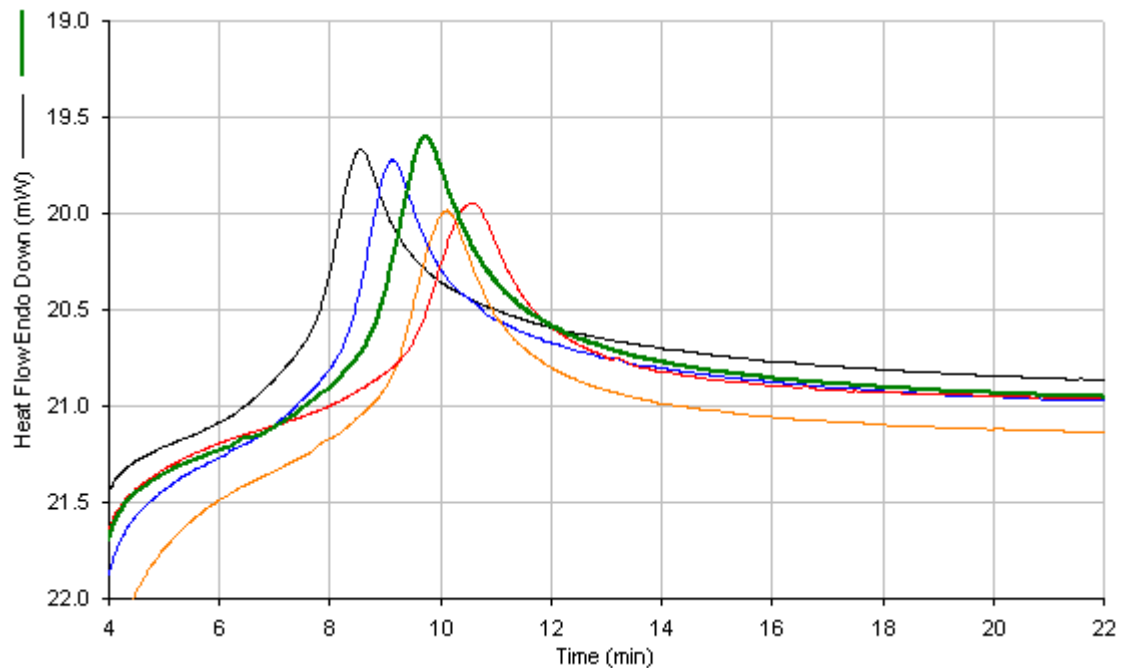
Piikin 1 baseline on vedetty endotermisen piikin tasaannuttua vaakasuoraan vasemmalle käyrään saakka, koska piikille ei löydy kunnollista pohjalinjaa vasemmalta puolelta piikkiä. Tästä johtuen piikin 1 arvojen onset ja delta H tulosten tulkinnessa täytyy käyttää harkintaa niiden oikeellisuudesta. Piikin 2 pohjalinja on vedetty normaalisti yhdistäen piikin alkua- ja loppupiste. Nokisekoitusten vulkanoitopiikkien pohjalinjat on vedetty vasemmalta, vulkanoitumisen alkamisesta, vaakasuoraan oikealle. Tällä tavoin piikin korkeuksien arvoista saadaan vertailukelpoisia arvon end kustannuksella.

Kuviossa 2 on esitetty DSC-kuvaajat silikasekoituksen PVI-sarjalle. Osassa silikasekoituksen dynaamisten ajojen kuvaajista havaitaan häiriöstä tai fyysikaalisesta muutoksesta johtuvaa sahalaitakuviota ennen vulkanoitumista. Tästä johtuen pohjalinjan löytäminen vasemmalta puolelta on vaikeaa, joten pohjalinja on vedetty vulkanoitumisreaktion päätyttyä jälkeen vaakasuoraan vasemmalle. Silikasekoituksen DSC-kuvaajat ovat liitteessä 2.



KUVIO 2. Dynaaminen ajo lämmitysnopeudella 10 K/min (PVI-sarja, 5 näytettä, silikasekoitus)

Isoterminen ajo antaa DSC-kuvaajalle yhden piikin (kuvio 3), jos vulkanoituminen tapahtuu ja tästä piikistä saadaan tulokset ajankohdille (min), jolloin vulkanoituminen alkaa (onset) ja päättyy (end) ja missä sen huippukohta (peak) on. Myös isoteremisistä DSC-ajoista laskettiin arvot entalpiian muutokselle (delta H) ja piikin korkeudelle (peak height) Pyris-ohjelmiston avulla. DSC-kuvaajat isoteremisistä ajoista ovat liitteissä 3 ja 4.



KUVIO 3. Isoterminen ajo (DPG-sarja, 5 näytettä, nokisekoitus)

Isotermisen ajon kuvaajassa vaaka-akselilla on aika (min) ja pystyakselilla lämpövirta (Heat Flow, mW). Isotermisten ajojen pohjalinja on toteutettu vetämällä DSC-käyrien ajon lopusta vaakasuoraan pisteeseen, jossa se kohtaa taas käyrän.

6.1 Piikit 1 ja 2

Taulukkoon 1 on laskettu keskiarvot, keskihajonnat ja vaihteluvälit piikkien 1 ja 2 on-
set, peak ja end arvoille nokisekoitukselle liitteen 5 tiedoista.

TAULUKKO 1. Nokisekoituksen piikkien 1 ja 2 lämpötiloista

°C	Piikki 1			Piikki 2		
	Onset	Peak	End	Onset	Peak	End
keskiarvo	81,2	91,1	96,8	115,2	116,1	118,0
keskihajonta	1,8	1,1	1,3	0,2	0,2	0,3
vaihteluväli	8,6	5,3	5,7	1,3	0,8	0,9
n	32	32	32	31	31	31

Vertailtaessa piikkien 1 ja 2 arvoja nähdään, että piikin 2 keskihajonnan ja vaihteluvälin arvot ovat pienemmät kuin piikillä 1. Piikki 2 sijoittuu tarkasti lämpötilaan 116 °C, kun taas piikin 1 paikka vaihtelee enemmän. Piikin 1 onset-lämpötilan vaihteluväli on 8,6 °C ja arvoille peak ja end se on päälle 5 °C. Piikin 2 arvot sijoittuvat noin asteen tarkkuudella samaan kohtaan ja koska näytemäärä on suuri (n=31), voidaan olettaa, että jokin tietty aine aiheuttaa tämän sulamispiikin. PVI:n ja CBS:n sulamislämpötilat ovat piikin 1 alueella, mutta tulosten hajonneisuudesta johtuen ei voida olla varmoja aiheuttavatko nämä kemikaalit piikin 1. Rikin sulaminen tapahtuu 115 °C ja tulokset näyttävät johdonmukaisilta.

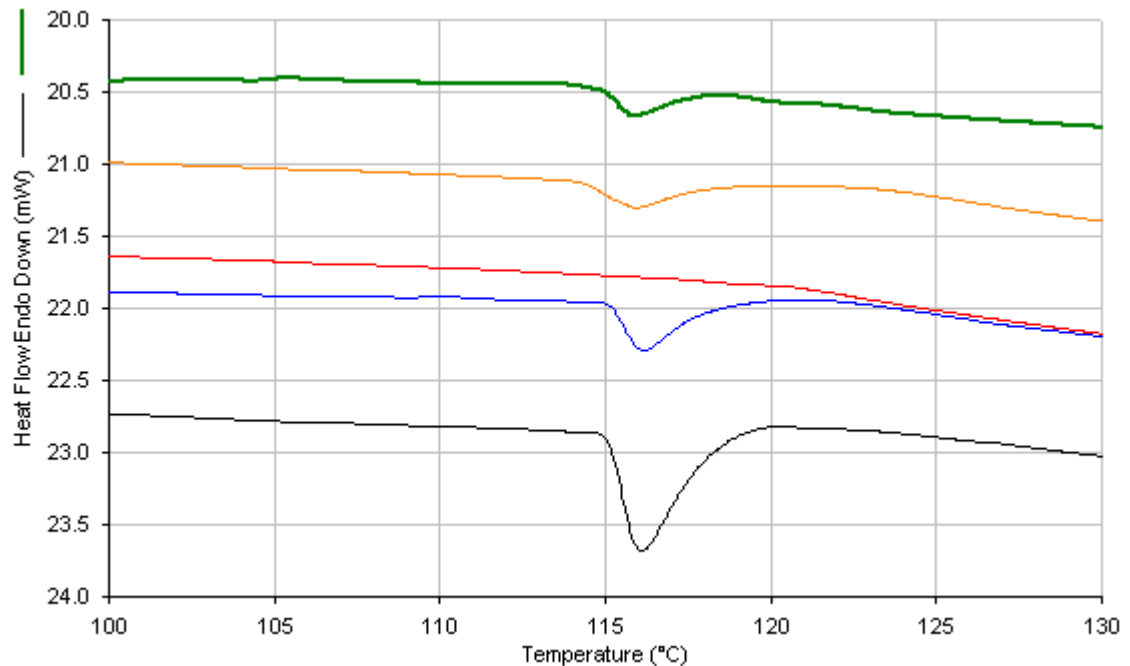
Taulukkoon 2 on laskettu keskiarvot, keskihajonnat ja vaihteluvälit silikasekoituksen piikkien 1 ja 2 arvoille onset, peak ja end. Tulokset ovat liitteessä 6.

TAULUKKO 2. Silikasekoituksen piikkien 1 ja 2 lämpötiloista

°C	Piikki 1		Piikki 2		
	Peak	End	Onset	Peak	End
keskiarvo	77,4	81,7	114,5	115,6	117,5
keskihajonta	5,3	5,5	0,3	0,3	0,4
vaihteluväli	17,7	20,0	1,7	1,5	1,8
n	24	24	27	27	26

Silikasekoituksen lämpötilojen keskihajonnan ja vaihteluvälin tulokset ovat samansuuntaiset nokisekoituksen kanssa. Piikin 2 paikka osuu hyvin samaan lämpötilaan, tosin piikin 1 paikka vaihtelee enemmän kuin nokisekoituksessa.

Molemmissa sekoituksissa piikki 2 osuu tarkasti samaan lämpötilaan. Kemikaalien sulamislämpötiloja tarkkailtaessa rikin sulaminen tapahtuu lämpötila-alueella 113-120 °C. Tutkimalla endotermistä piikkiä tarkemmin näytteillä, joissa vaihdeltiin rikin määrää, näyttäisi siltä, että kyseessä on rikin sulamspiikki (kuvio 4). Musta käyrä on näyte Sx2, sininen on Sx1;5, vihreä normaalinäyte, oranssi Sx0;5 ja punainen on nollanäyte.



KUVIO 4. Rikin sulamspiikit

Kuviosta 4 nähdään, että mitä enemmän näytteessä on rikkiä, sitä voimakkaampi on piikki. Sama voidaan havaita myös piikkien entalpien muutoksen arvoista taulukosta 3.

TAULUKKO 3. Piikin 2 delta H-arvot rikkinäytteille (nokisekoitus)

Näyte	Delta H Piikki 2 (J/g)		
	5 K/min	10 K/min	20 K/min
S x 2,0	0,211	0,352	0,495
S x 1,5	0,084	0,147	0,283
S x 0,5	0,015	0,098	0,147
S x 0,0	0,000	0,000	0,000

Näytteiden entalpien muutoksen arvot kasvavat mitä enemmän rikkiä näytteessä on. Kun näytteessä ei ole rikkiä, DSC-kuvaajaan ei tule endotermistä piikkiä (punainen viiva, kuvio 3). Vaikka kyseessä olisikin rikin sulamspiikki, kaikkien lämmitysnopeudella 10 K/min ajettujen näytteiden (n=32, liite 7) rikin määrän ja entalpien muutoksen tulok-

sen korrelaatiokertoimeksi tulee vain 0,681, joten rikin määrän ei voida sanoa olevan yhteydessä piikin 2 entalpian muutoksen arvoon.

6.2 Vulkanoituminen

6.2.1 Nokisekoitus

Taulukossa 4 on dynaamisten ajojen tulokset vulkanoitumisen lämpötila-arvoille nokisekoitukselle. Nokisekoitukselle vulkanoitumisen aikana tulee joko yksi piikki tai kaksi piikkiä. VP1 on ensimmäinen vulkanoitumispiikki ja VP2 on toinen vulkanoitumispiikki

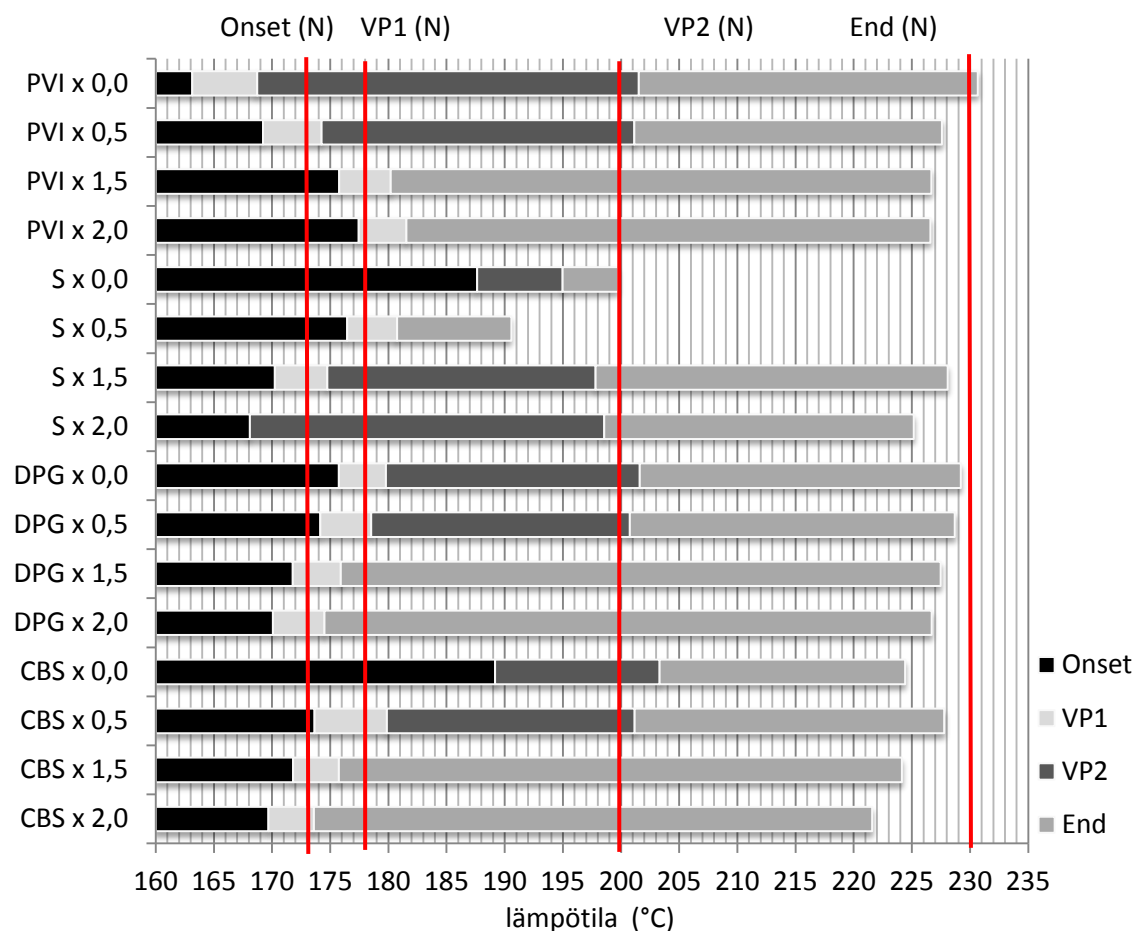
TAULUKKO 4. Vulkanoitumisen lämpötilat (nokisekoitus)

Näyte	Onset (°C)	VP1 (°C)	VP2 (°C)	End (°C)
CBS x 2,0	169,7	173,6	-	221,6
CBS x 1,5	171,8	175,7	-	224,1
N (ka)	172,8	177,1	199,8	229,2
CBS x 0,5	173,6	179,9	201,2	227,8
CBS x 0,0	189,2	-	203,3	224,4
DPG x 2,0	170,1	174,5	-	226,7
DPG x 1,5	171,8	175,9	-	227,5
N (ka)	172,8	177,1	199,8	229,2
DPG x 0,5	174,1	178,5	200,8	228,7
DPG x 0,0	175,7	179,8	201,6	229,2
S x 2,0	168,1	-	198,6	225,2
S x 1,5	170,3	174,8	197,8	228,1
N (ka)	172,8	177,1	199,8	229,2
S x 0,5	176,5	180,8	-	190,6
S x 0,0	187,6	-	195,0	199,8
PVI x 2,0	177,5	181,6	-	226,6
PVI x 1,5	175,8	180,2	-	226,7
N (ka)	172,8	177,1	199,8	229,2
PVI x 0,5	169,2	174,3	201,1	227,6
PVI x 0,0	163,1	168,7	201,5	230,7

Taulukon 4 normaalinäytteiden tulokset arvoille onset ja VP1 sijoittuvat oletetusti 1,5x- ja 0,5x-näytteiden väliin. Vulkanoitumispiikin 2 paikka vaihtelee enemmän ja normaali-

linäytteiden vulkanoituminen loppuu muita näytteitä myöhemmin. Kemikaalien vaikutusta voidaan myös havainnoida myös itse kuvaajista, jotka ovat liitteessä 1.

Taulukon 4 arvojen avulla on tehty kuvio 5. Punaisella on merkitty normaalinäytteiden tulosten keskiarvot. Normaalinäytteitä oli 7 (n=7). Palkkidiagrammissa ensimmäinen osa vastaa onset-lämpötilaa eli sitä milloin vulkanoitumisreaktio alkaa. Toinen ja kolmas osa peak-lämpötiloja. Näistä voidaan havainnoida reaktion nopeutta. Kaikilla näytteillä ei tule kumpaakin vulkanoitumispiikkiä. Pylvään päättymisen vastaa arvoa end, lämpötilaa, jossa reaktio päättyy.



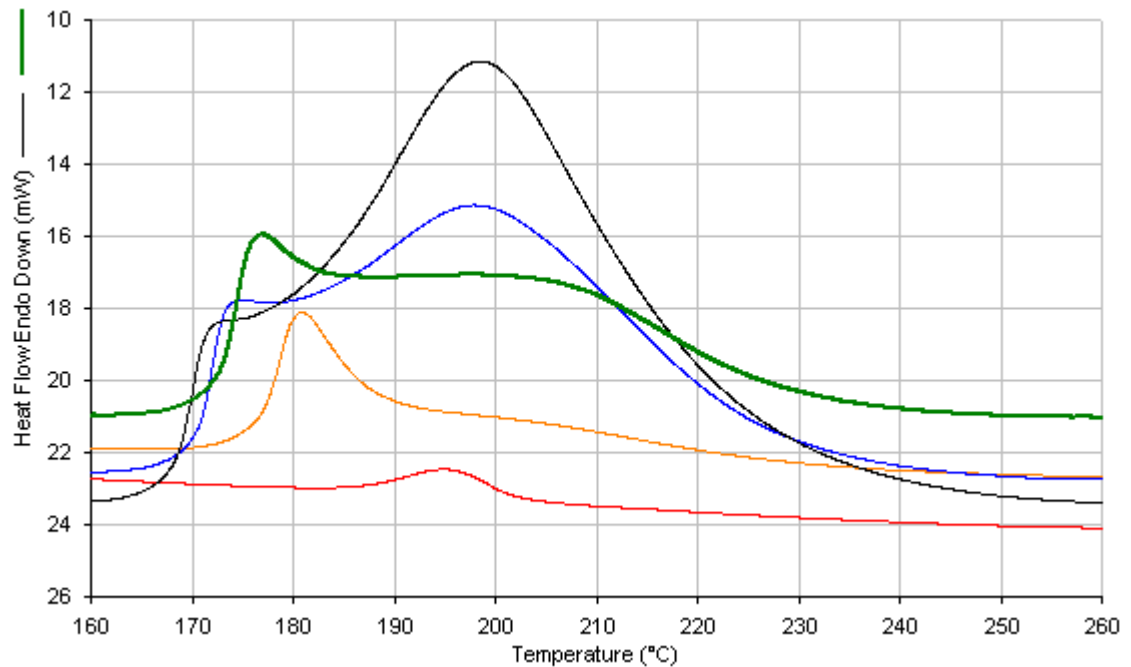
KUVIO 5. Vulkanoitumisen lämpötilat (nokisekoitus)

Kuviosta 5 nähdään yksittäisen kemikaalin vaikutus vulkanoitumisen lämpötiloihin nokisekoituksessa. Jos CBS:n tai DPG:n määrä kasvaa, vaikuttaa se vain muutaman astetta alentavasti onset-lämpötilaan. DPG määrän väheneminen ei vaikuta suuresti tuloksiin. Onset-VP1 ja onset-end -lämpötilojen erotukset pysyvät samoina, joten DPG ei vaikuta huomattavasti reaktion nopeuteen.

Näytteen CBSx0,5 lämpötilaväli Onset-VP1 kasvaa eli reaktio hidastuu ja jos CBS:ää ei ole, reaktio alkaa vasta 189 °C ja kuvaajan tulee vain yksi vulkanoitumispiikki (VP2).

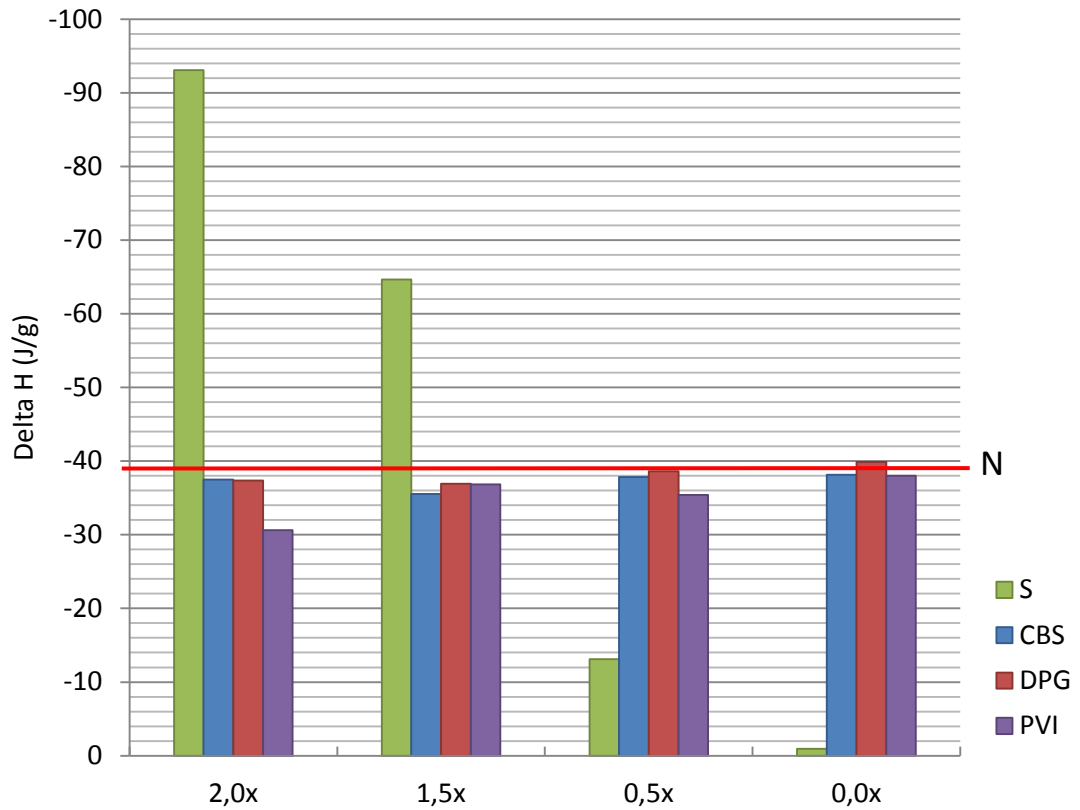
PVI hidastaa reaktion alkamista. Näytteen PVIx0 onset-lämpötila on kaikista alhaisin 163,1 °C ja end-lämpötila korkein eli reaktio kestää kauimmin.

Rikin vaikutus havaitaan hyvin DSC-kuvaajasta (kuvio 6). Rikin määrän lisääminen alentaa onset-lämpötilaa ja tietyn pisteen jälkeen vulkanoitupiikkiä 1 ei enää tule. Rikin määrän aleneminen nostaa onset-lämpötilaa huomattavasti, mutta kuten kuviosta 5 nähdään, tämä johtuu vain siitä, ettei näyte vulkanoidu kunnolla (punainen käyrä).



KUVIO 6. DSC-kuvaajat rikin vaihtelulle (nokisekoitus)

Kuvio 7 on tehty nokisekoituksen entalpian muutoksen tuloksista vulkanoitumisessa liitteestä 7. CBS:n ja DPG:n tulokset ovat keskiarvoja kahdesta ajosta ja normaalinäytteen tulos keskiarvo seitsemästä ajosta.



KUVIO 7. Vulkanoitumisen Delta H, nokisekoitus

Kuvion 6 perusteella rikki näyttäisi olevan ainoa tekijä, joka vaikuttaa vulkanoitumisen entalpian muutoksen arvoon nokisekoituksessa.

Pelkästään rikin näytteillä rikin määrän ja vulkanoitumisreaktion entalpian korrelaatiokertoimeksi tulee 0,994. Taulukossa 5 on esitetty laskelmia muiden näytteiden tulosten perusteella, siis rikin vaihtelun tulokset on jätetty taulukon 5 laskelmien ulkopuolelle.

TAULUKKO 5. Delta H -tulosten laskelmia (nokisekoitus)

	Delta H (J/g)
keskiarvo	-37,74
keskihajonta	2,28
vaihteluväli	10,55
minimi	-30,63
maksimi	-41,19
n	28

Näytteiden määrä on 28. Keskiarvo 37,74 J/g ja keskihajonta vain 2,28 J/g. Normaalinäytteiden ja kaikkien muiden näytteiden paitsi rikin näytteiden keskiarvot ovat melkein samat. Keskihajonta on vain 2,28 J/g eli näytteiden, joissa on saman verran rikkiä, vulkanoitumisreaktion entalpia-arvo on lähes sama.

Korrelaatiokerroin rikin määrälle ja arvolle delta H nokisekoituksen kaikkien tulosten osalta on 0,936. Kaiken kaikkiaan voidaan olettaa, että rikin määrä on suuri vaikuttava tekijä vulkanoitumisreaktion entalpian muutoksen arvoon nokisekoituksessa.

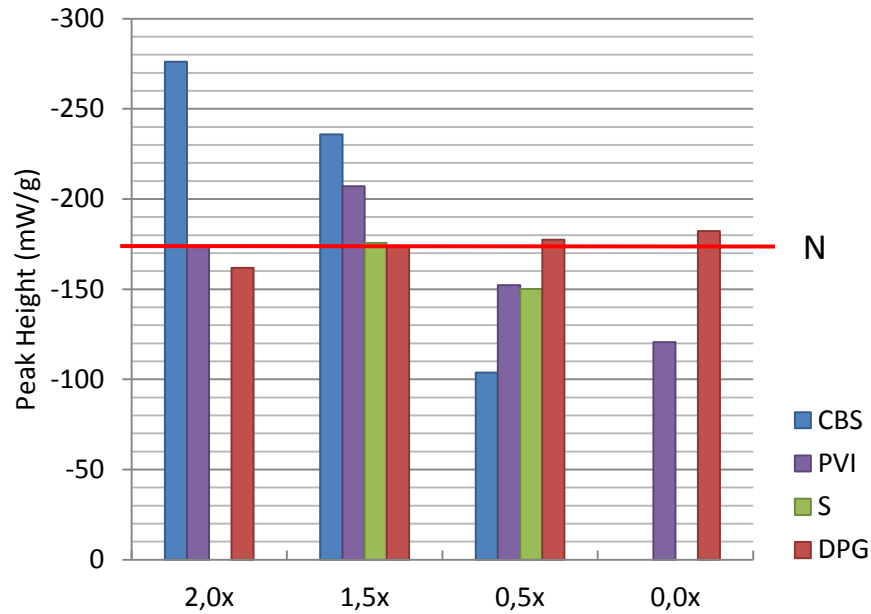
Nokisekoituksen vulkanointipiikkien korkeuden tulokset on esitetty taulukossa 6.

TAULUKKO 6. Vulkanoitumispiikin korkeus, nokisekoitus

Näyte	Peak Height (mW/g)	
	VP1	VP2
CBS x 2,0	-276,1	
CBS x 1,5	-235,9	
N (ka)	-176,1	-135,4
CBS x 0,5	-103,8	-193,0
CBS x 0,0		-268,5
DPG x 2,0	-221,9	
DPG x 1,5	-207,4	
N (ka)	-176,1	-135,4
DPG x 0,5	-177,4	-146,1
DPG x 0,0	-182,3	-151,4
S x 2,0	-167,7	
S x 1,5	-187,6	
N (ka)	-176,1	-135,4
S x 0,5	-150,1	
S x 0,0		-20,3
PVI x 2,0	-164,4	-129,1
PVI x 1,5	-191,3	-139,4
N (ka)	-176,1	-135,4
PVI x 0,5	-152,2	-119,9
PVI x 0,0	-120,7	-123,9

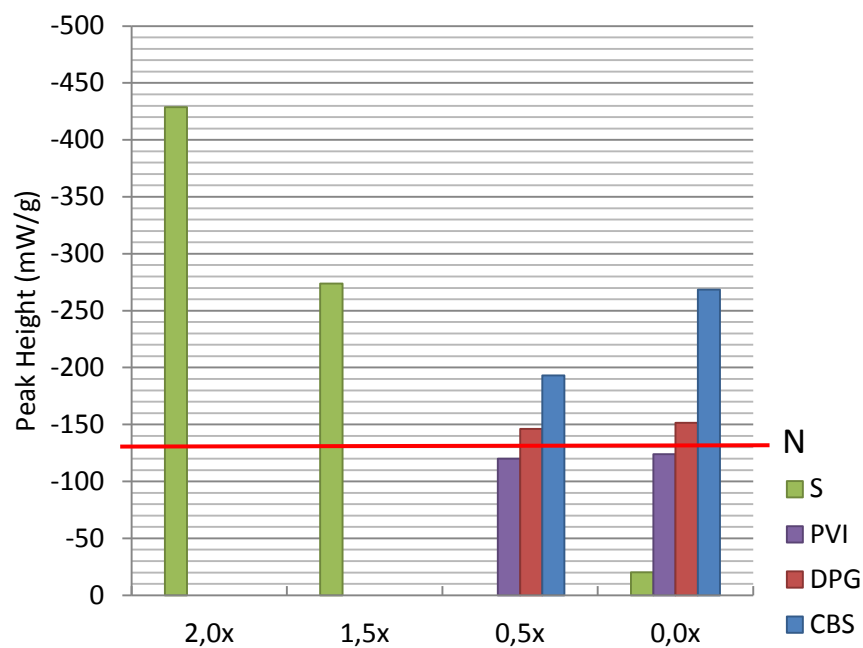
Nokisekoituksen vulkanointipiikkien korkeuksien suora tulkitseminen on vaikeaa, koska vulkanoitumisreaktion aikana DSC-kuvaajalle voi tulla kaksi piikkiä. Vaikutus on helpompi hahmottaa DSC-kuvaajien avulla liitteestä 1.

Kuvioissa 8 on esitetty tulokset vulkanointipiikin 1 korkeudelle nokisekoituksessa.



KUVIO 8. Peak Height (VP1), nokisekoitus

DPG:n määrän vaihtelu ei vaikuta vulkanointipiikin 1 korkeuteen. CBS:n määrän nostaminen kasvattaa taas korkeutta ja PVI:n määrän vähentäminen alentaa VP1:n korkeutta. Kuvioissa 9 on esitetty tulokset vulkanointipiikin 2 korkeudelle nokisekoituksessa.



KUVIO 9. Peak Height (VP2), nokisekoitus

Rikin määrän kasvattaminen siirtää piikin kohtaan kaksi ja korkeus kasvaa huomattavasti. Muiden kemikaalien määrän kasvattaminen taas johtaa siihen, että vulkanointipiikkiä 2 ei ilmesty. Vulkanoitumisen paino on piikillä 1 (kuvio 6). CBS:n määrän nostaminen kasvattaa VP2:n korkeutta.

6.2.2 Silikasekoitus

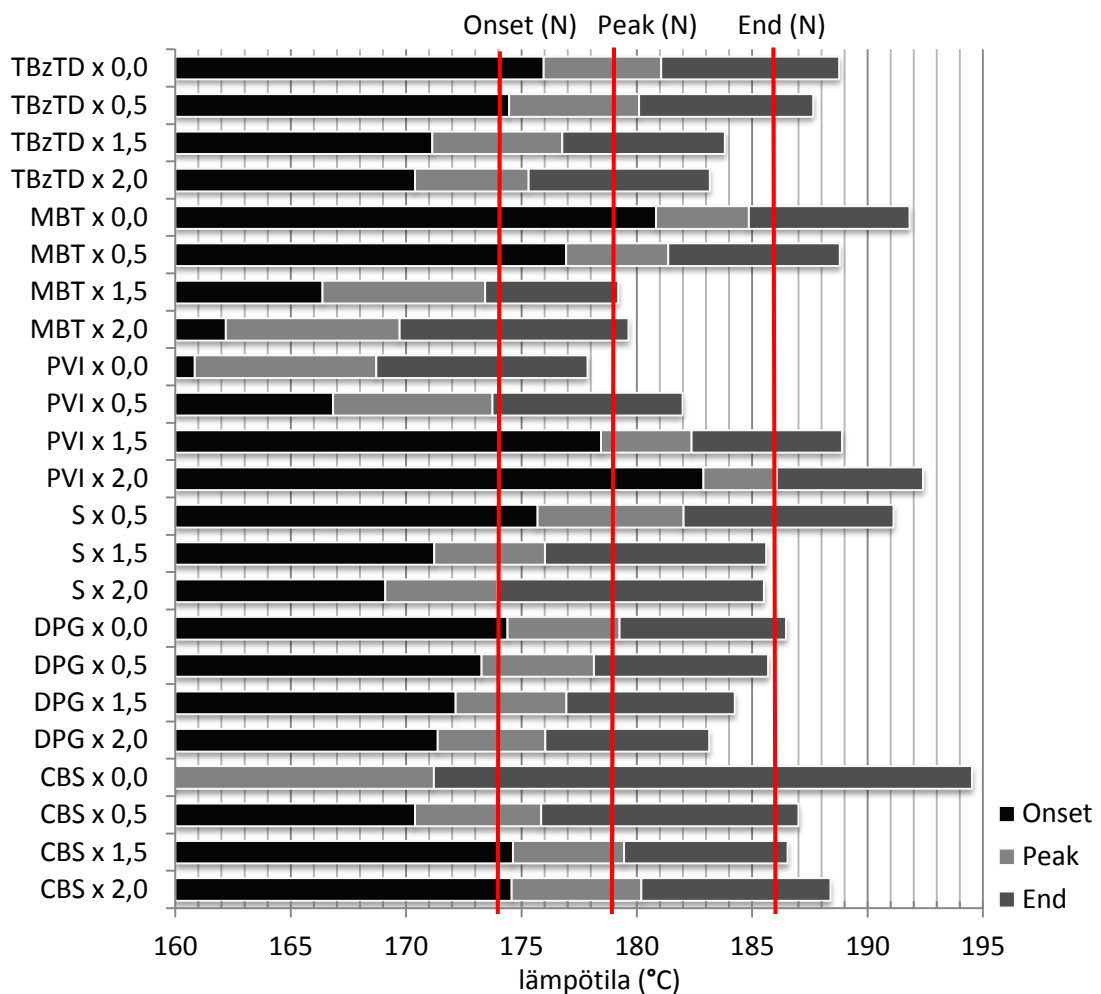
Taulukossa 7 on esitetty silikasekoituksen tulokset arvoille onset, peak ja end vulkanoitumisen aikana.

TAULUKKO 7. Vulkanoitumisen lämpötilat (silikasekoitus)

Näyte	Onset (°C)	Peak (°C)	End (°C)
CBS x 2,0	174,6	180,2	188,4
CBS x 1,5	174,6	179,5	186,5
N (ka)	174,1	178,9	185,8
CBS x 0,5	170,4	175,9	187,0
CBS x 0,0	145,3	171,2	194,5
DPG x 2,0	171,4	176,0	183,1
DPG x 1,5	172,2	177,0	184,2
N (ka)	174,1	178,9	185,8
DPG x 0,5	173,3	178,1	185,7
DPG x 0,0	174,4	179,3	186,5
S x 2,0	169,1	174,0	185,5
S x 1,5	171,2	176,0	185,6
N (ka)	174,1	178,9	185,8
S x 0,5	175,7	182,0	191,1
PVI x 2,0	182,9	186,1	192,4
PVI x 1,5	178,4	182,4	188,9
N (ka)	174,1	178,9	185,8
PVI x 0,5	166,8	173,8	182,0
PVI x 0,0	160,8	168,7	177,9
MBT x 2,0	162,2	169,7	179,6
MBT x 1,5	166,4	173,4	179,2
N (ka)	174,1	178,9	185,8
MBT x 0,5	176,9	181,4	188,8
MBT x 0,0	180,8	184,9	191,8
TBzTD x 2,0	170,4	175,3	183,2
TBzTD x 1,5	171,1	176,8	183,8
N (ka)	174,1	178,9	185,8
TBzTD x 0,5	174,5	180,1	187,6
TBzTD x 0,0	176,0	181,1	188,8

Taulukosta 7 nähdään CBS kriittinen vaikutus silikasekoituksessa. Ilman CBS:ää vulkanoitumisreaktio tapahtuu hyvin hitaasti. MBT ja PVI vaikuttavat eniten vulkanoitumislämpötiloihin.

Taulukon 7 tietojen perusteella on tehty kuvio 10. Kuvio 10 on vastaava kuin nokisekoituksen yhteydessä. Lämpötila-asteikko kulkee 160 °C 195 °C, eli reaktio tapahtuu nopeammin kuin nokisekoituksessa, jonka reaktio tapahtuu lämpötilavälillä 160 - 235 °C.



KUVIO 10. Vulkanoitumisen lämpötilat (silikasekoitus)

Voimakkaimmin silikasekoituksen vulkanoitumislämpötiloihin vaikuttavat MBT ja PVI. Tuplamäärä MBT:tä aikaistaa reaktiota normaalista 12 °C ja vulkanoituminen päättyy 6 °C aikaisemmin. Näytteiden MBTx2 ja MBTx0 onset-arvon lämpötilaero on 19 °C. PVI:n vaikutus on 22 °C.

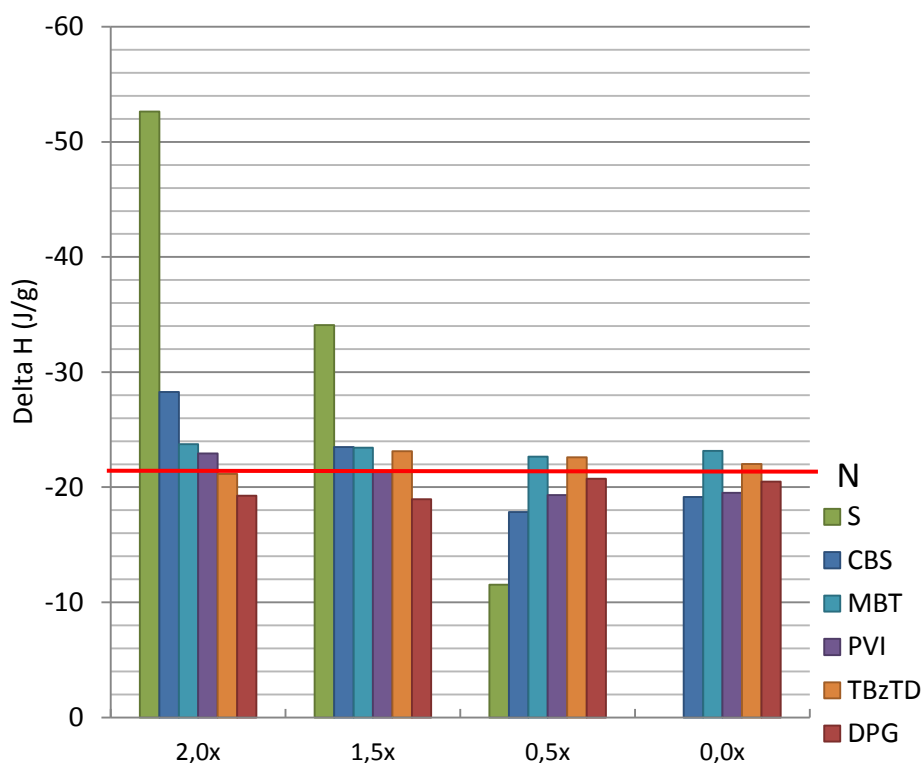
DPG:n vaikutus on hyvin pieni silikasekoituksen yhteydessä. Näytteen tulokset, jossa ei ole DPG:tä on käytännössä samat mitä normaalinäytteellä. DPG:n lisääminen ei vaikuta huomattavasti. Tuplamäärä DPG alentaa onset-, peak- ja end-lämpötiloja vain alle kolme celsius-astetta.

CBS:n määrän väheneminen vaikuttaa merkittävästi alentaen onset-lämpötilaa. CBS:n ylimäärä ei vaikuta kovin merkittävästi lämpötilan tuloksiin.

Rikin ylimäärä alentaa muutamalla asteella lämpötilaa, jossa vulkanoituminen alkaa, mutta vulkanoituminen loppuu samassa lämpötilassa kuin normaalinäytteellä.

TBzTD:n vaikutus on vastaava kuin DPG:n mutta hieman voimakkaampi, nostaen tai alentaen lämpötilojen tuloksia muutamilla asteilla. Normaalinäytteeseen verrattuna näytteet, joissa on enemmän TBzTD:tä alentavat tuloksia ja ne, joissa on vähemmän, lämpötilat ovat hieman korkeammat mitä normaalinäytteellä.

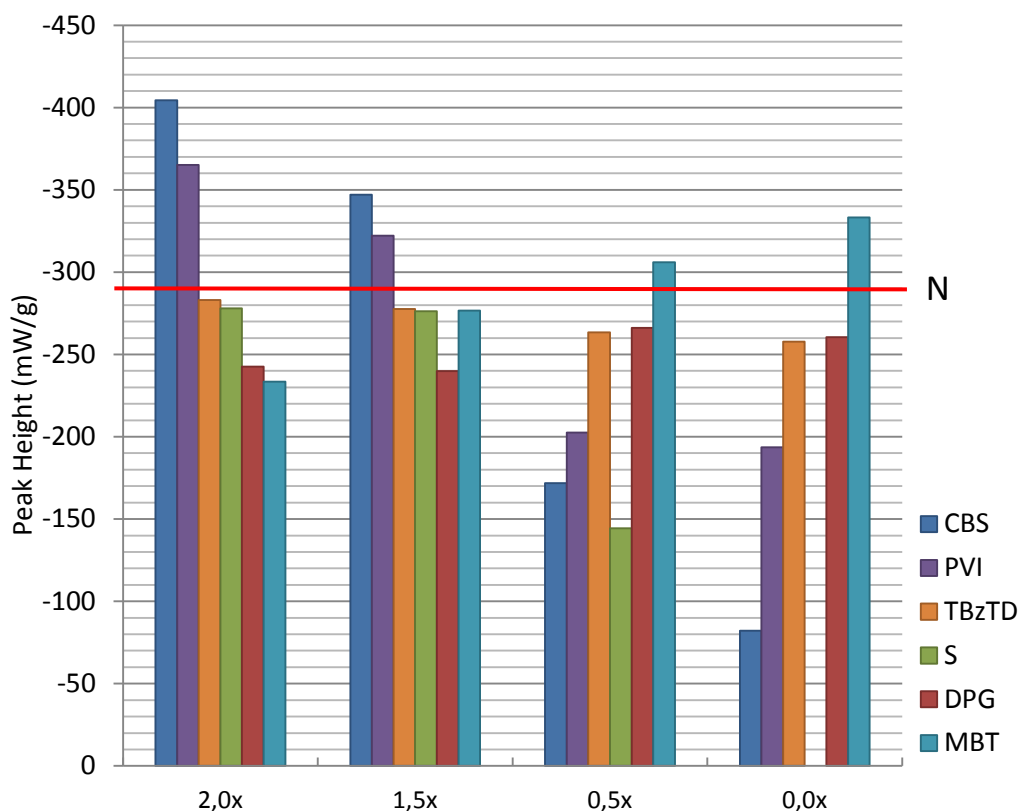
Kuviossa 11 on esitetty kemikaalin vaikutus vulkanoitumisen entalpiatulokseen silikasekoituksessa. N on normaalinäytteiden tulosten keskiarvo. Tulokset ovat liitteessä 8.



KUVIO 11. Vulkanoitumisen Delta H, silikasekoitus

Vain rikin määrä vaikuttaa merkittävästi vulkanoitumisen entalpiaan silikasekoituksessa. CBSx2,0-näytteen tulos on noin -28 J/g, mutta muiden näytteiden tulokset ovat vain noin kolmen joulen päässä normaalinäytteen tuloksesta.

Kuviossa 12 on esitetty kemikaalin vaikutus vulkanoitupiikin korkeuteen silikasekoituksessa. N on normaalinäytteiden tulosten keskiarvo. Piikin korkeuden tulos on jaettu näytteen massalla, jotta tulokset ovat vertailukelpoisia. Tulokset ovat liitteessä 8.



KUVIO 12. Vulkanoitumspiikin korkeus, silikasekoitus

TBzTD:n ja DPG:n vaihtelu ei vaikuta vulkanoitumspiikin korkeuteen silikasekoituksessa. Rikin ylimäärä ei myöskään vaikuta piikin korkeuteen, mutta kuvaajalla alkaa muodostua toinen piikki korkeampaan lämpötilaan. Jos rikkiä on vähemmän, piikin korkeus pienenee.

Mitä enemmän näytteessä on MBT:tä, sitä pienempi on vulkanoitumspiikin korkeus. CBS vaikuttaa eniten piikin korkeuteen. Tämä voidaan havaita myös CBS-sarjan DSC-kuvaajasta liitteessä 2.

PVI:n ylimäärä nostaa vulkanoitumispiikin korkeutta yli normaalinäytteen, muttei yhtä voimakkaasti kuin CBS. Jos PVI:tä on liian vähän, Peak Height -arvo on noin 100 mW/g pienempi.

6.3 Isotermiset ajot

Isotermisissä ajoissa näytteen lämpötila nostettiin huoneenlämmöstä 150 °C nostonopeudella 50 K/min ja pidettiin 150 °C 20 minuutin ajan.

6.3.1 Nokisekoitus

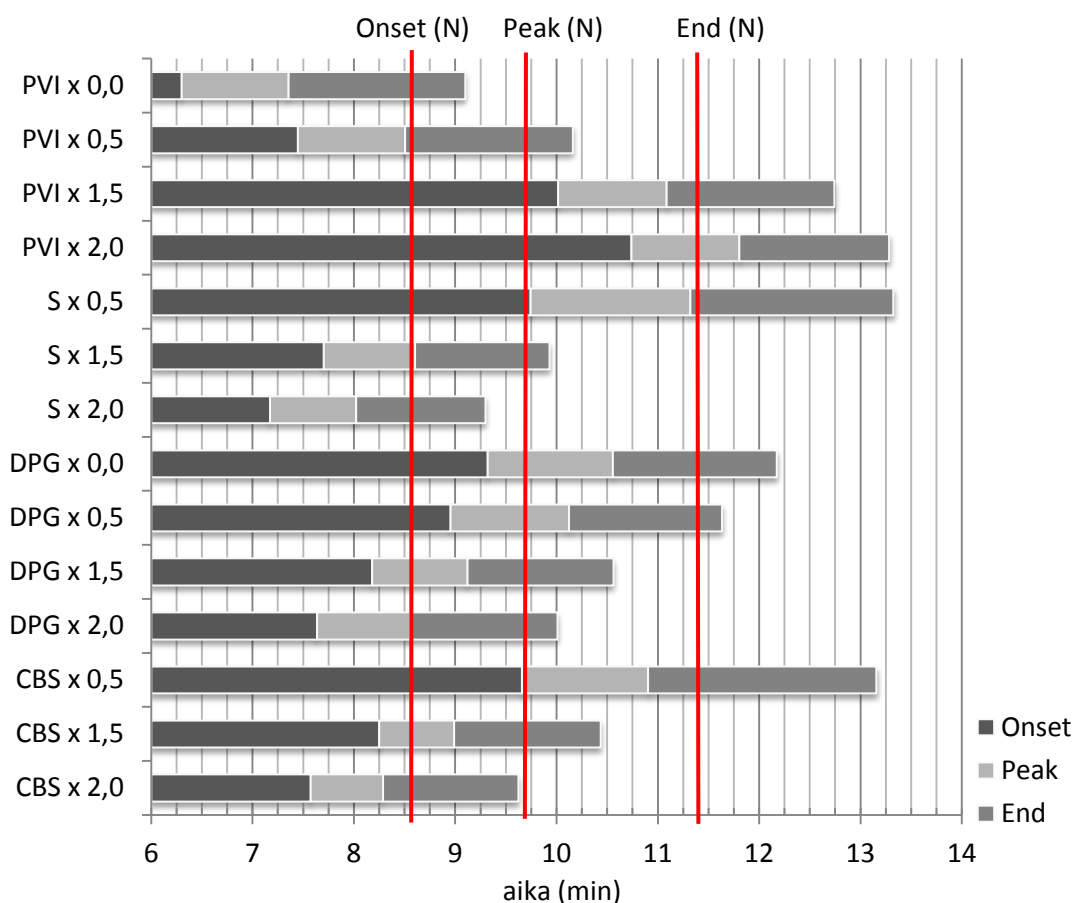
Taulukossa 8 on esitetty tulokset arvoille onset, peak ja end nokisekoituksen isotermisistä ajoista.

TAULUKKO 8. Tulokset isotermisistä ajoista (nokisekoitus)

Näyte	Onset	Peak	End
CBS x 2,0	7 min 34 s	8 min 17 s	9 min 37 s
CBS x 1,5	8 min 15 s	8 min 59 s	10 min 26 s
N	8 min 38 s	9 min 44 s	11 min 23 s
CBS x 0,5	9 min 40 s	10 min 54 s	13 min 9 s
DPG x 2,0	7 min 38 s	8 min 33 s	10 min 1 s
DPG x 1,5	8 min 11 s	9 min 7 s	10 min 34 s
N	8 min 38 s	9 min 44 s	11 min 23 s
DPG x 0,5	8 min 57 s	10 min 7 s	11 min 38 s
DPG x 0,0	9 min 19 s	10 min 33 s	12 min 10 s
S x 2,0	7 min 10 s	8 min 1 s	9 min 18 s
S x 1,5	7 min 42 s	8 min 36 s	9 min 56 s
N	8 min 38 s	9 min 44 s	11 min 23 s
S x 0,5	9 min 45 s	11 min 19 s	13 min 19 s
PVI x 2,0	10 min 44 s	11 min 48 s	13 min 17 s
PVI x 1,5	10 min 1 s	11 min 5 s	12 min 45 s
N	8 min 38 s	9 min 44 s	11 min 23 s
PVI x 0,5	7 min 27 s	8 min 30 s	10 min 10 s
PVI x 0,0	6 min 18 s	7 min 21 s	9 min 6 s

Taulukon 8 tietojen mukaan on tehty kuvio 13. Pylväsdiagrammin ensimmäinen osa kertoo millä ajanhetkellä vulkanoituminen alkaa (onset). Seuraava osuus kertoo kuinka

kauan kestää saavuttaa isotermisen ajon huippu (peak) ja pylvään päätyminen vastaa arvoa end. Punaisilla viivoilla on merkitty normaalinäytteen (N) tulokset vastaaville arvoille.



KUVIO 13. Isotermisten ajojen ajankohdat (nokisekoitus)

Nokisekoituksen vulkanointisysteemin kemikaaleista PVI vaikuttaa voimakkaimmin Onset-, Peak- ja End-arvojen tuloksiin. Kaksinkertainen määrä PVI:tä hidastaa reaktion alkamista noin 4,5 minuuttia, verrattuna näytteeseen, jossa ei ole PVI:tä.

Rikin lisääminen aikaistaa ja nopeuttaa reaktiota. Ja jos rikkiä (Sx0,5) on liian vähän, reaktion alkaminen hidastuu ja reaktio pitkittyy. Näyte, jossa ei ole lainkaan rikkiä ei vulkanoidu 150 °C isotermisessä ajossa.

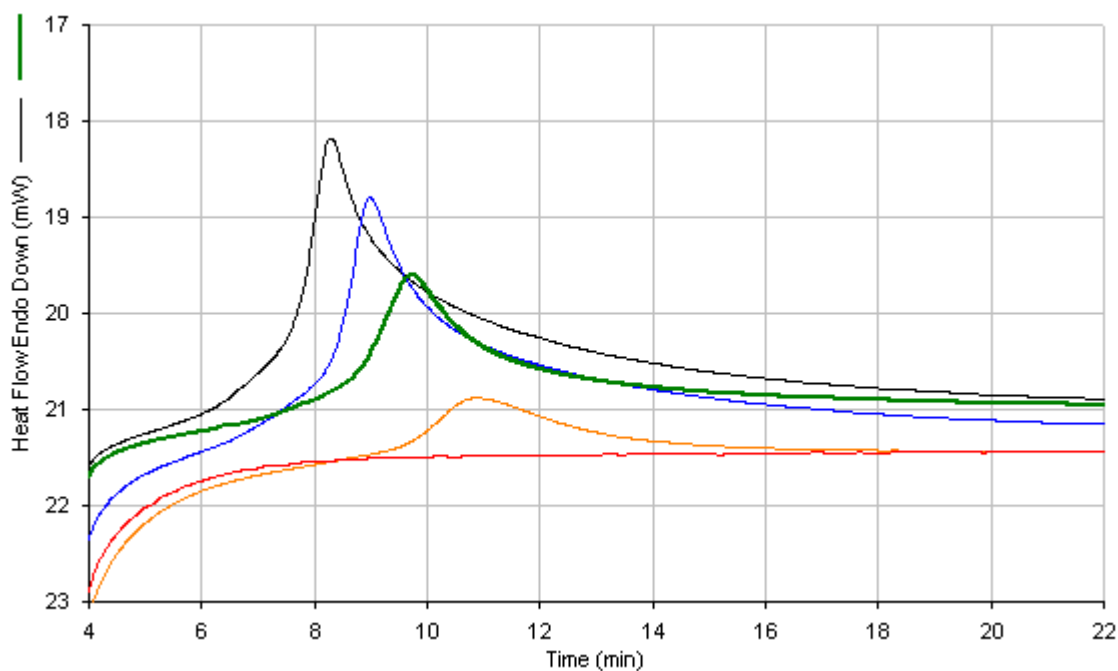
CBS:n ja DPG:n määrän lisääminen vaikuttaa yhtä paljon aikaistaen vulkanoitumisen alkamista. CBS:n reaktiota nopeuttava vaikutus on kuitenkin suurempi. Näyte CBSx0

ei vulkanoidu isotermisessä ajossa. Nokisekoituksen tulokset arvoille Delta H ja Peak Height on esitetty taulukossa 9.

TAULUKKO 9. Isotermisten ajojen tulokset Delta H ja Peak Height (nokisekoitus)

Näyte	Delta H (J/g)	Peak Height (mW/g)
CBS x 2,0	-18,2	-100,1
CBS x 1,5	-13,2	-76,3
N	-7,2	-44,4
CBS x 0,5	-3,1	-18,7
CBS x 0,0	0,0	0,0
DPG x 2,0	-8,2	-45,8
DPG x 1,5	-7,7	-46,2
N	-7,2	-44,4
DPG x 0,5	-6,3	-41,3
DPG x 0,0	-6,0	-38,4
S x 2,0	-6,7	-41,3
S x 1,5	-7,3	-44,5
N	-7,2	-44,4
S x 0,5	-6,4	-33,6
S x 0,0	0,0	0,0
PVI x 2,0	-6,2	-40,3
PVI x 1,5	-6,8	-42,9
N	-7,2	-44,4
PVI x 0,5	-6,9	-43,4
PVI x 0,0	-6,5	-40,7

Nokisekoituksen isotermisessä ajossa vain CBS vaikuttaa huomattavasti arvoihin Delta H ja Peak Height. Normaalinäytteen tulos Delta H:lle on -7,2 J/g ja arvolle Peak Height -44,4 mW/g. Delta H:n arvo vaihtelee DPG:n, rikin ja PVI:n näytteillä normaalinäytteen arvosta noin +/- 1 J/g. Piikin korkeuteenkaan näiden kemikaalien vaihtelu ei vaikuta liiemmin. Vain rikin määrän pieneneminen laskee piikin korkeutta. CBS:n määrän vaihtelun vaikutus isotermisen ajon DSC-kuvaajaan nähdään kuviosta 14.



KUVIO 14. Isotermiset ajot CBS-sarjalle (nokisekoitus)

Kun CBS:n määrä kasvaa, piikin korkeus ja ala kasvaa sekä vulkanoitumisreaktio alkaa aikaisemmin. CBS:n määrän pienentyessä piikin korkeus ja ala pienenevät ja niiden arvot lähestyvät nollaa.

CBS:n määrä korreloi vahvasti arvojen Delta H ja Peak Height kanssa. Korrelaatiokerroin Delta H:lle ja CBS:n määrälle on 0,982 ja arvolle Peak Height 0,990.

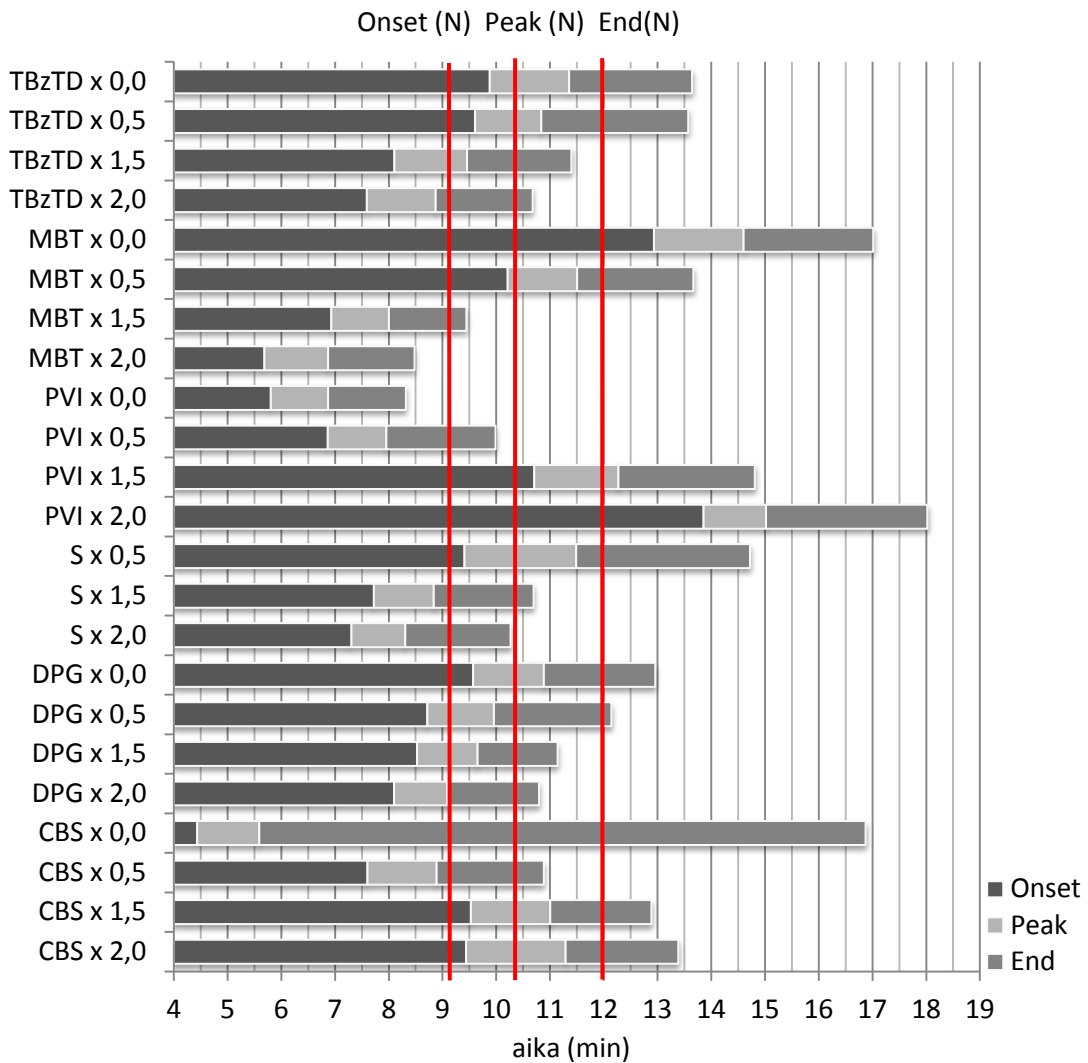
6.3.2 Silikasekoitus

Taulukossa 10 on esitetty tulokset arvoille onset, peak ja end silikasekoituksen isotermisistä ajoista. Normaalinäytteen tulokset ovat keskiarvoja neljästä ajosta.

TAULUKKO 10. Tulokset isotermisistä ajoista (silikasekoitus)

Näyte	Onset	Peak	End
CBS x 2,0	9 min 26 s	11 min 17 s	13 min 23 s
CBS x 1,5	9 min 32 s	11 min 0 s	12 min 53 s
N (ka)	9 min 9 s	10 min 22 s	12 min 0 s
CBS x 0,5	7 min 36 s	8 min 53 s	10 min 53 s
CBS x 0,0	4 min 26 s	5 min 35 s	16 min 52 s
DPG x 2,0	8 min 6 s	9 min 5 s	10 min 48 s
DPG x 1,5	8 min 32 s	9 min 39 s	11 min 9 s
N (ka)	9 min 9 s	10 min 22 s	12 min 0 s
DPG x 0,5	8 min 43 s	9 min 57 s	12 min 8 s
DPG x 0,0	9 min 34 s	10 min 53 s	12 min 57 s
S x 2,0	7 min 19 s	8 min 18 s	10 min 16 s
S x 1,5	7 min 43 s	8 min 50 s	10 min 42 s
N (ka)	9 min 9 s	10 min 22 s	12 min 0 s
S x 0,5	9 min 25 s	11 min 29 s	14 min 43 s
PVI x 2,0	13 min 51 s	15 min 1 s	18 min 1 s
PVI x 1,5	10 min 42 s	12 min 16 s	14 min 49 s
N (ka)	9 min 9 s	10 min 22 s	12 min 0 s
PVI x 0,5	6 min 52 s	7 min 57 s	9 min 59 s
PVI x 0,0	5 min 48 s	6 min 52 s	8 min 19 s
MBT x 2,0	5 min 41 s	6 min 52 s	8 min 29 s
MBT x 1,5	6 min 56 s	8 min 0 s	9 min 27 s
N (ka)	9 min 9 s	10 min 22 s	12 min 0 s
MBT x 0,5	10 min 13 s	11 min 30 s	13 min 40 s
MBT x 0,0	12 min 56 s	14 min 36 s	17 min 1 s
TBzTD x 2,0	7 min 35 s	8 min 52 s	10 min 41 s
TBzTD x 1,5	8 min 6 s	9 min 27 s	11 min 24 s
N (ka)	9 min 9 s	10 min 22 s	12 min 0 s
TBzTD x 0,5	9 min 36 s	10 min 50 s	13 min 34 s
TBzTD x 0,0	9 min 53 s	11 min 21 s	13 min 39 s

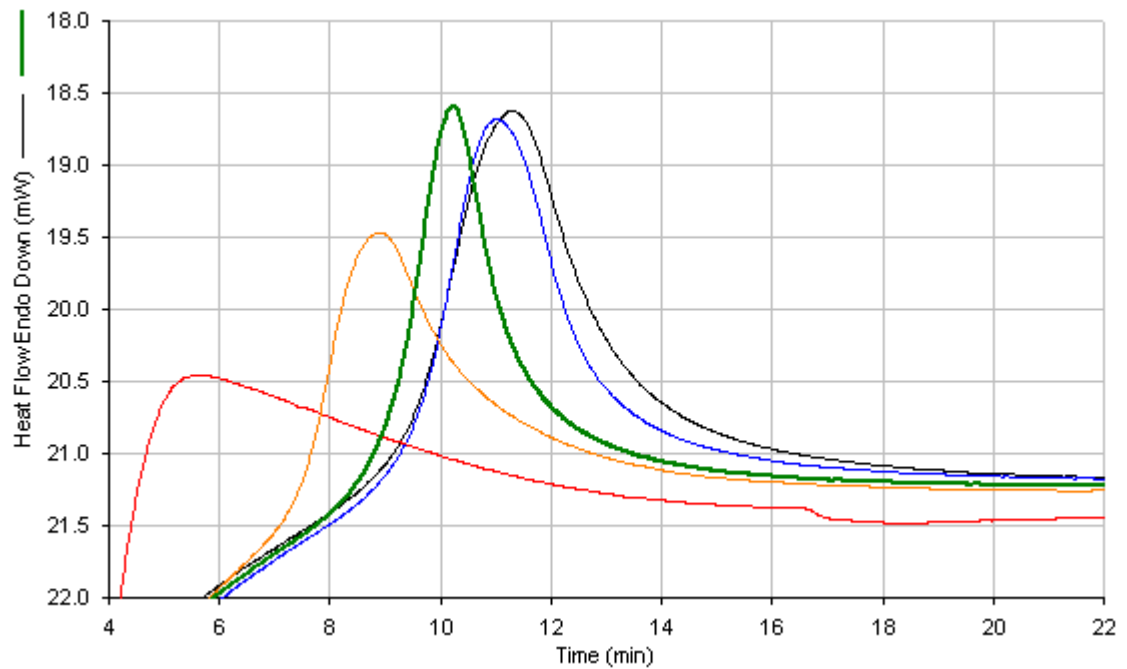
Taulukon 10 tietojen mukaan on tehty kuvio 15. Palkkikaavion ensimmäinen osa kertoo millä ajanhetkellä vulkanoituminen alkaa (onset). Seuraava osuus kertoo kuinka kauan kestää saavuttaa isotermisen ajon huippu (peak) ja pylvään päättymisen vastaa arvoa end. Punaisilla viivoilla on merkitty normaalinäytteen (N) tulokset vastaaville arvoille.



KUVIO 15. Isotermisten ajojen ajankohdat (silikasekoitus)

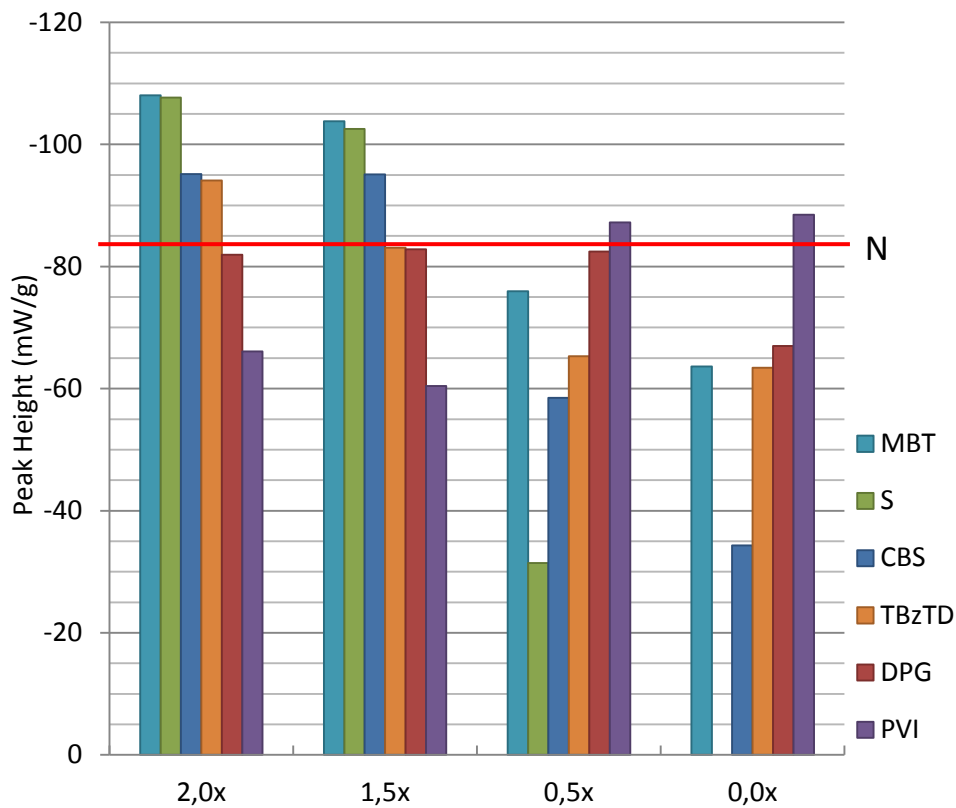
Silikasekoituksen isotermisen ajon onset-, peak- ja end-arvojen tuloksiin voimakkaimmin vaikuttavat MBT ja PVI. PVI:n reaktion alkamista hidastava vaikutus näkyy PVIx2 näytteen onset-arvosta, mikä on 13 minuuttia 51 sekuntia. Vulkanoituminen alkaa hie- man yli neljä ja puoli minuuttia myöhemmin kuin normaalinäytteellä. Näytteiden MBTx2 ja PVIx0 tulokset ovat samansuuntaiset. Reaktio alkaa aikaisemmin kuin muilla näytteillä ja päättyy huomattavasti aiemmin.

TBzTD:n vaikutus ei ole niin voimakas kuin MBT:n, mutta samansuuntainen. Lisääminen alentaa ja vähentäminen nostaa arvoja. CBS:n lisääminen nostaa arvoja peak ja end hieman, mutta onset-arvo ei käytännössä muutu. Näyte, missä ei ole kemikaalia CBS, erottuu selvästi kuviossa 10 ja sama havaitaan isothermisen ajon kuvaajasta kuviosta 16 (punainen käyrä).



KUVIO 16. CBS-sarjan isothermisten ajojen kuvaajat (sillikasekoitus)

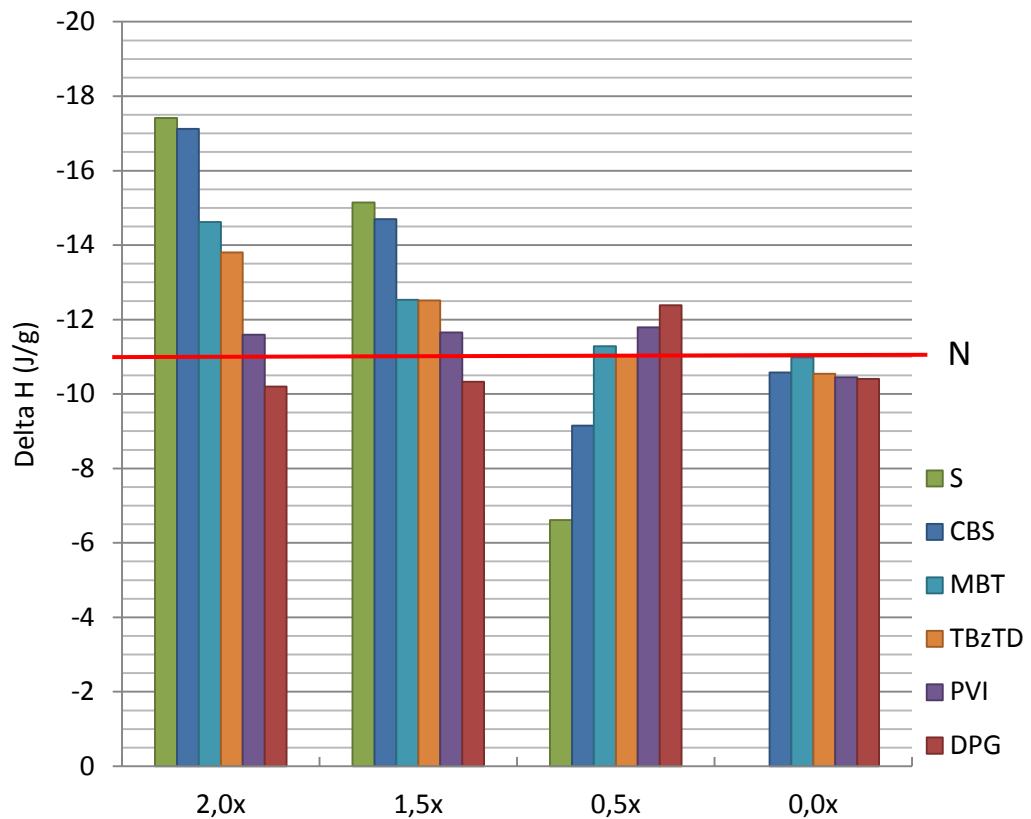
Kuviossa 17 on esitetty silikasekoituksen isotermisten ajojen tulokset arvolle Peak Height. Tulokset ovat liitteessä 9



KUVIO 17. Isotermisen ajon piikin korkeus (silikasekoitus)

Suuremmat määrät MBT:tä ja rikkiä nostavat isotermisen piikin korkeutta noin 20 mW/g. CBS:n vastaava vaikutus on noin 10 mW/g. CBS:n määrän pieneminen vaikuttaa merkittävästi kumin vulkanoitumiseen. Ilman rikkiä vulkanoitumisreaktio ei käynnisty. 150 °C ei ole riittävä, jotta reaktio alkaisi.

Kuviossa 18 on esitetty silikasekoituksen isotermisten ajojen tulokset arvolle Delta H. Tulokset ovat liitteessä 9.



KUVIO 18. Isotermisen ajon entalpian muutos (silikasekoitus)

Nollanäytteiden tulokset entalpian muutokselle ovat lähes samat kuin normaalinäytteellä. Rikin, CBS:n, MBT:n ja TBzTD:n määrän lisääminen kasvattaa entalpian muutoksen arvoa ja Rikin ja CBS:n määrän vähentäminen alentaa arvoa.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kemikaalin määrän vaihtelun vaikutus pystytään havaitsemaan dynaamisen ja isotermissen DSC-ajon avulla. Jo DSC-kuvaajan muodosta voidaan vetää johtopäätöksiä, mitä kemikaaleja ja kuinka paljon, näytteessä on. Tietämys kemikaalien vaikutuksista arvoihin onset, peak ja end auttaa määrittämään kemikaalikoostumusta.

Rikin määrä on suurin vaikuttava tekijä dynaamisen ajon vulkanoitumisen delta H tulokselle. Nokisekoituksen CBS:n määrä voidaan todeta isotermissen ajon tuloksista delta ja peak height. CBS:n määrä vaikutti huomattavasti näihin tuloksiin kun taas muiden kemikaalien lisäämisellä tai vähentämisellä ei ollut vaikutusta tuloksiin.

Jotkin kemikaalit vaikuttavat päinvastaisesti samaan tulokseen dynaamisessa ja isotermissessä ajossa. Isotermissessä ajossa MBT:n määrän lisääminen korottaa ja vähentäminen laskee piikin korkeutta, mutta dynaamisessa ajossa lisääminen taas laskee ja vähentäminen korottaa piikin korkeuden tulosta. PVI:n vaikutus silikasekoituksessa on vastaava, mutta päinvastainen.

Tulkinta vaatii tietoa kemikaalien toiminnasta eri sekoituksissa, koska saman kemikaalin vaikutus voi olla päinvastainen sekoitusten välillä. Tieto sekoituksen primäärisistä ja sekundäärisistä kiihdyttimistä auttaa tulkintaa. Esimerkiksi CBS:n määrän lisääminen alentaa nokisekoituksessa sekä isotermissen että dynaamisen DSC-ajon arvoa onset, kun taas silikasekoituksessa määrän lisääminen ei vaikuta alentavasti näihin arvoihin. Silikasekoituksessa CBS:n määrän lisääminen pitkittää vulkanoitumisreaktion kestoa.

Kemikaalien määrän lisäämisen tai vähentämisen vaikutukset on koottu yhteen taulukoihin. Taulukoiden avulla voidaan nopeasti ja vaivattomasti arvioida tuntemattomien näytteiden mahdollista vulkanoitukemikaalikoostumusta. Koontitaulukot ovat liitteessä 10.

8 POHDINTA

Vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittäminen DSC:llä ei ole helppoa. Absoluuttisia arvoja jokaisen vulkanointikemikaalin määrästä on mahdotonta saada. Suuntaa antavaa tietoa on kuitenkin mahdollista saada.

DSC on hyvä työkalu vulkanointikemikaalikoostumuksen tutkimiseen. DSC:n avulla nähdään yksittäisen kemikaalin vaikutus kumisekoituksen vulkanoitumiseen. Tuntemattoman näytteen vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittämiseen tarvitaan harjaantuneisuutta ja kokemusta. Kumisekoituksia, joista valmistetaan renkaita on satoja ja ne kaikki ovat hieman erilaisia ja vulkanointikemikaalien vaikutus sekoitusten välillä vaihtelee.

DSC-laitteiston ominaisuuksia voitaisiin hyötykäyttää paremmin vulkanointikemikaalikoostumuksen määrittämisessä. Reaktion kinetiikkaa analysoimalla saataisiin lisää tietoa kemikaalikoostumuksesta, koska kemikaalien vaikutus vulkanoitumisnopeuteen vaihtelee.

LÄHTEET

Accelerator TBzTD. Akrochem Co. [pdf]. Tallennettu 5.2.2014.

http://www.akrochem.com/pdf/product/rubber_chemicals/accelerator_tbztd.pdf

CBS:n rakennekaava.

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9360750.htm

Coran, A.Y. 2005. Vulcanization. Teoksessa J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich. Science and technology of rubber. 3. painos. Elsevier academic press. 321-366.

Datta, R.N., Ingham, F.A.A. 2001. Rubber Additives – Compounding Ingredients. Teoksessa J.R White, S.K. De (toim.) Rubber Technologist's Handbook. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: Rapra Technology Limited, 167-208.

DPG:n rakennekaava.

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5671991.htm

Höhne, G.W.H., Hemminger, W.F., Flammersheim, H.-J. 2010. Differential Scanning Calorimetry. 2. painos. Berliini: Springer.

Perkin Elmer. 2013. A Beginner's guide. [pdf]. Luettu 19.11.2013.

http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf

Polymeerimateriaalien perusteet osa 1. 31.4.2010. TTY. [pdf]. Luettu 24.2.2014.

https://www.tut.fi/ms/muo/polyko/materiaalit/TTY/Perus/Polymeerimateriaalien_perusteet_osa1.pdf

PVI:n rakennekaava.

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9315619.htm

Rikin rakennekaava.

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0854287.htm

Kivinen, A., Mäkitie, O. 1979. Kemia. 2. tarkistettu painos. Keuruu: Otava.

Laitinen, R., Toivonen, J. 2007. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 17. painos. Helsinki: Hakapaino Oy.

Laurila, T. 2007. Kumitekniikka. Lyhyt johdatus kumitekniikan perusteisiin. Edita Prima.

Matecic, S., Fiamengo, I., Suceasca, M. 2010. Applicability of non-isothermal DSC and ozawa method for studying kinetics of double base propellant decomposition. Central European journal of energetic materials 7 (3), 233-251.

MBT:n rakennekaava.

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2853123.htm

Räty, I. 1993. Ajoneuvojen renkaiden pinnoittaminen. Käsikirja. Espoo: Erkki Ahlavuo Oy.

Schawe, J.E.K. Elastomers Volume 1. Collected applications. Thermal analysis. Mettler Toledo.

Seppälä, J. 2008. Polymeeritekniikan perusteet. 6. painos. Helsinki: Hakapaino Oy.

TBzTD:n rakennekaava. <http://ss-rubberagent.com.br/product-1-3-1-rubber-accelerator-tbztd-en/134350>

Talvirenkaan keksimisestä 80 vuotta: Nokian Kelirengas hallitsi turvalliset kaarteet ja käännökset lumikelissä. 2014. Nokian Renkaat Oyj. [Tuotetiedote]. Julkaistu 4.2.2014. Luettu 13.5.2014. <http://www.nokianrenkaat.fi/yritys/uutinen/talvirenkaan-keksimisesta-80-vuotta-nokian-kelirengas-hallitsi-turvalliset-kaarteet-ja-kaannokset/>

Tiala, J. 2011. Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Tietoa kumista. Marwe Oy. Luettu 13.3.2014. <http://www.marwe.com/fi/tietoa-kumista.html>

Wagner, M. Thermal analysis in practice. Collected applications. Application handbook. Mettler Toledo.

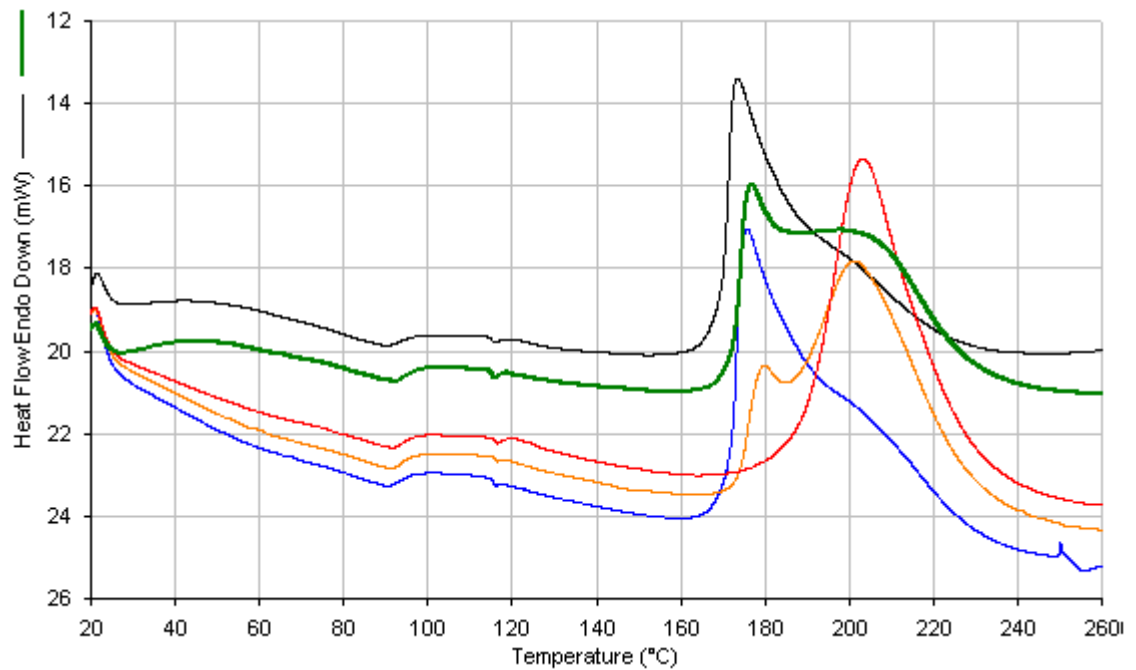
LIITTEET

Liite 1. DSC-kuvaajat lämmitysnopeudella 10 K/min, nokisekoitus

1 (3)

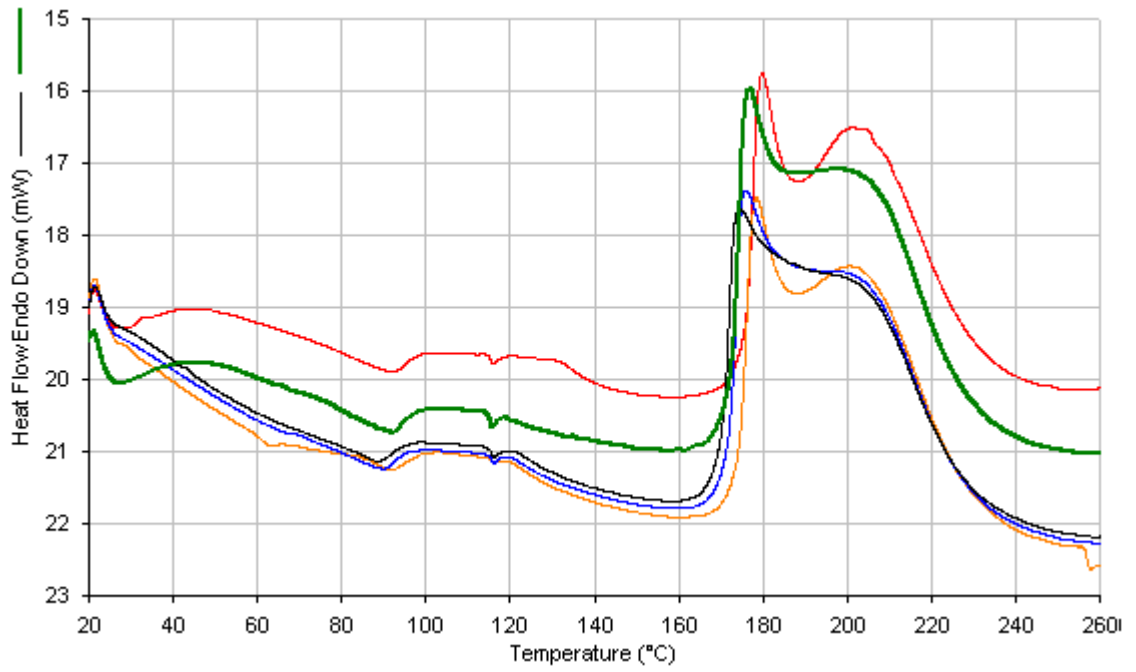
Kuvaajien tulkintaa ja kemikaalin vaikutuksen havainnoinnin helpottamiseksi kaikissa kuvaajissa normaalisekoitus (N) on merkitty vihreällä, 2.0x mustalla, 1.5x sinisellä, 0.5x oranssilla ja 0.0x punaisella.

CBS

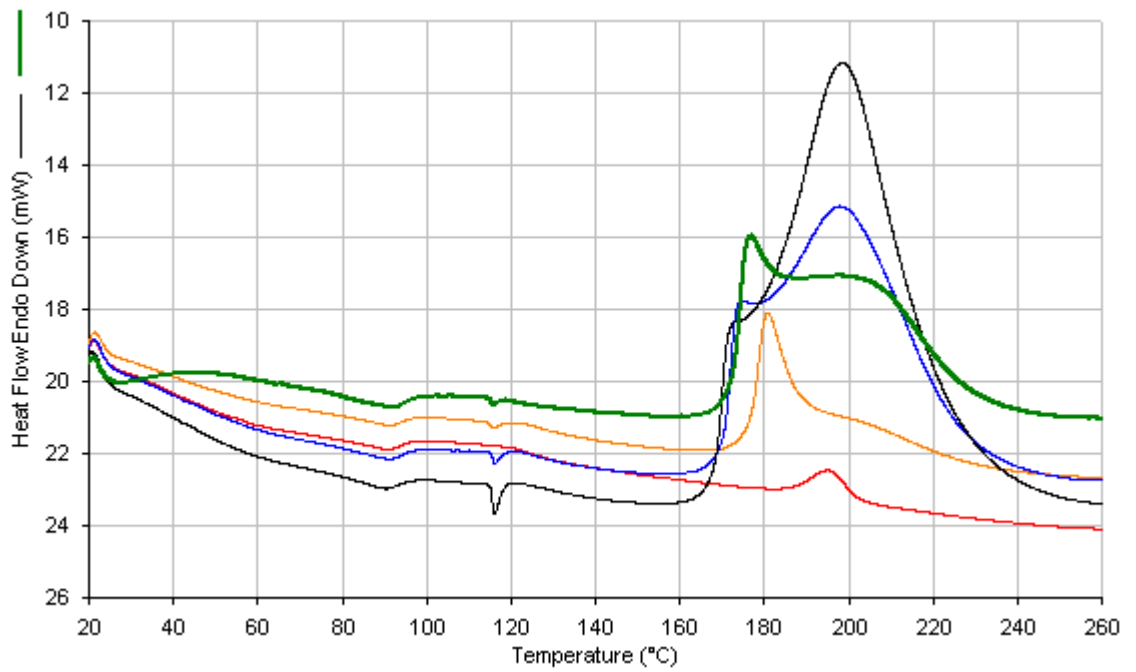


(jatkuu)

DPG

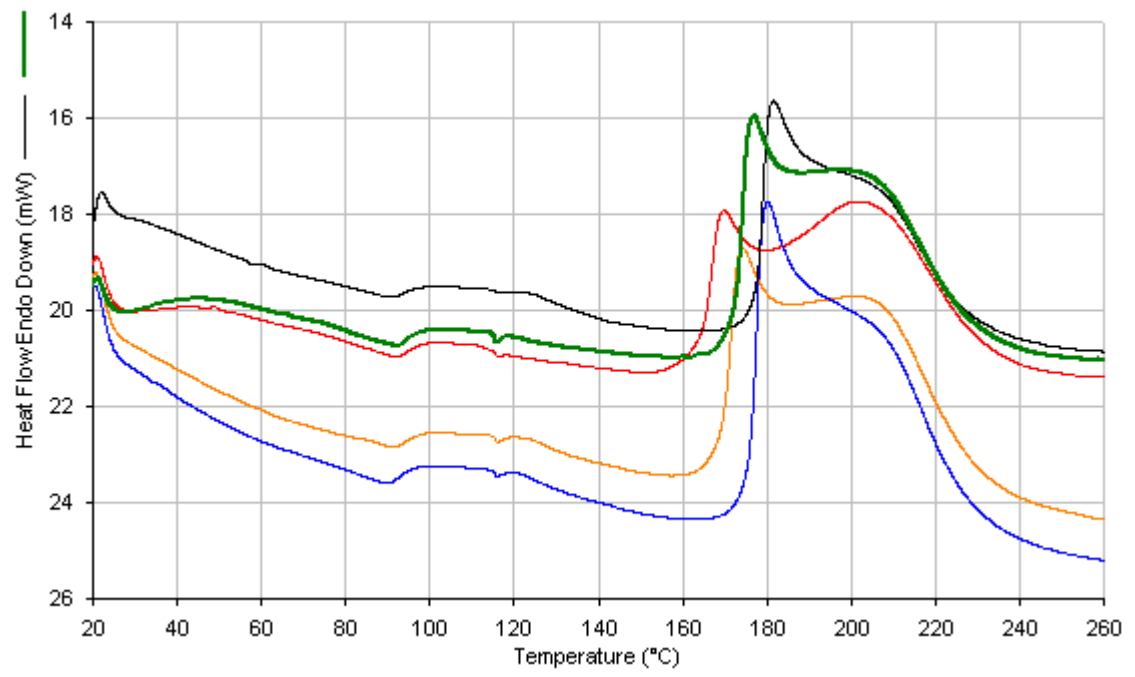


Rikki



(jatkuu)

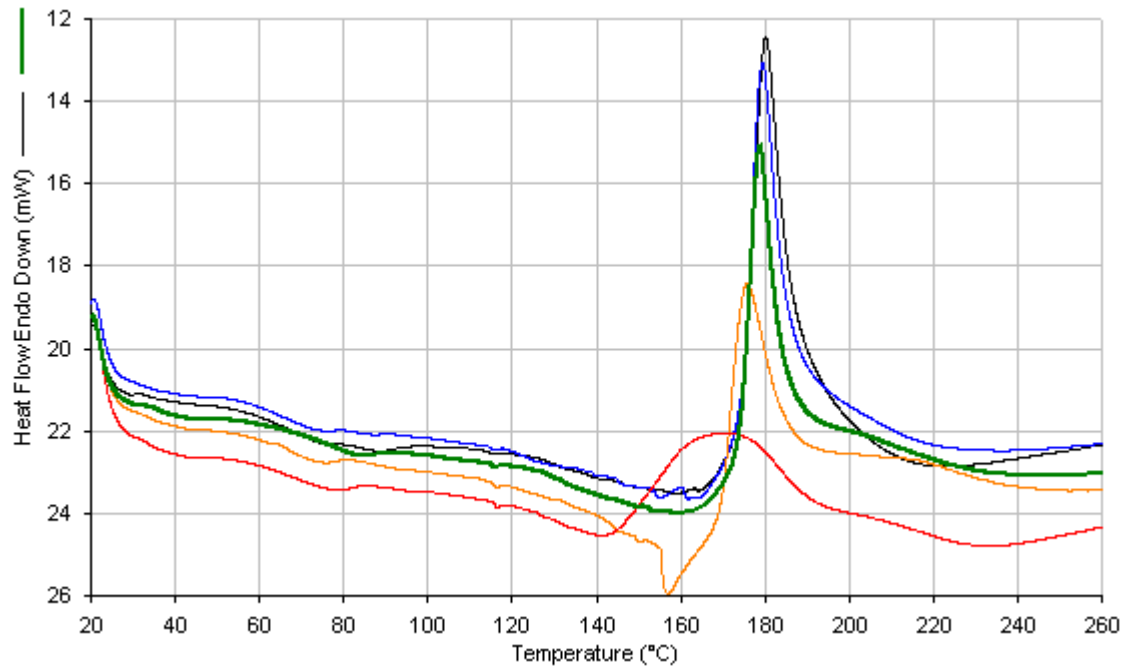
PVI



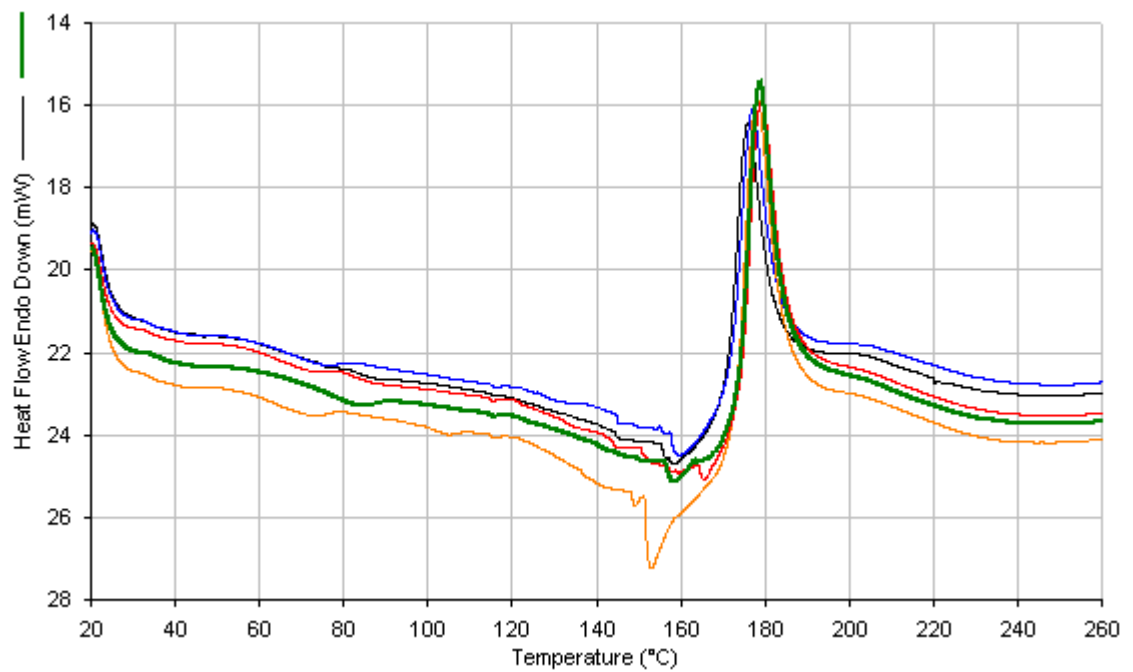
Liite 2. DSC-kuvaajat lämmitysnopeudella 10 K/min, silikasekoitus

1 (3)

CBS

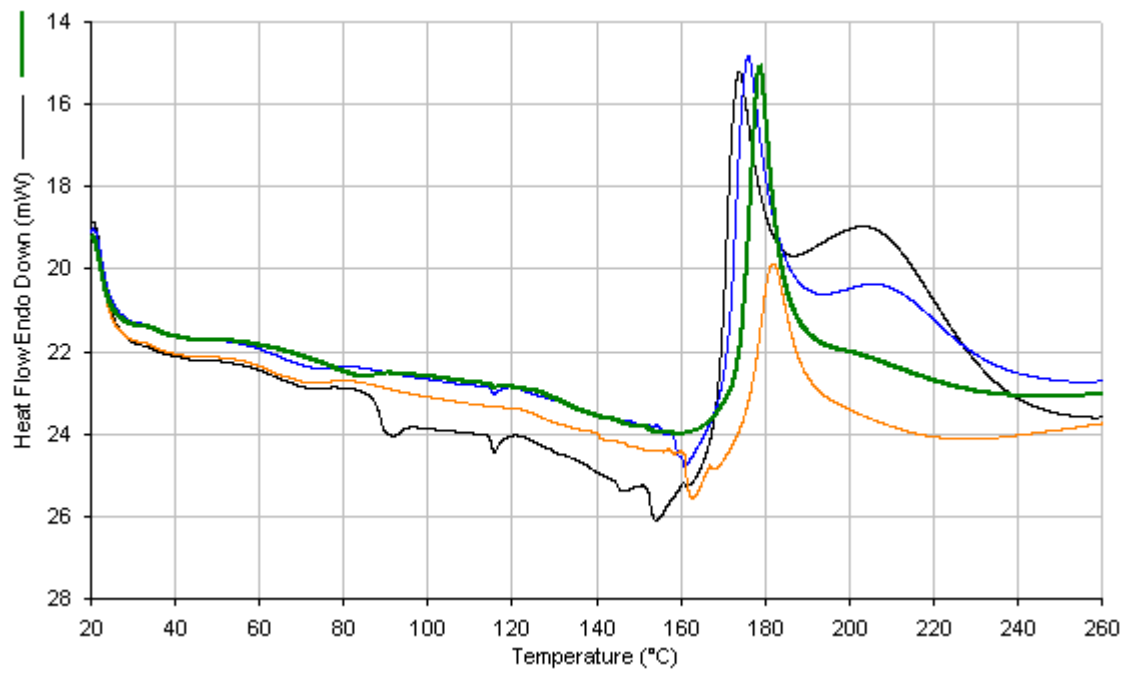


DPG

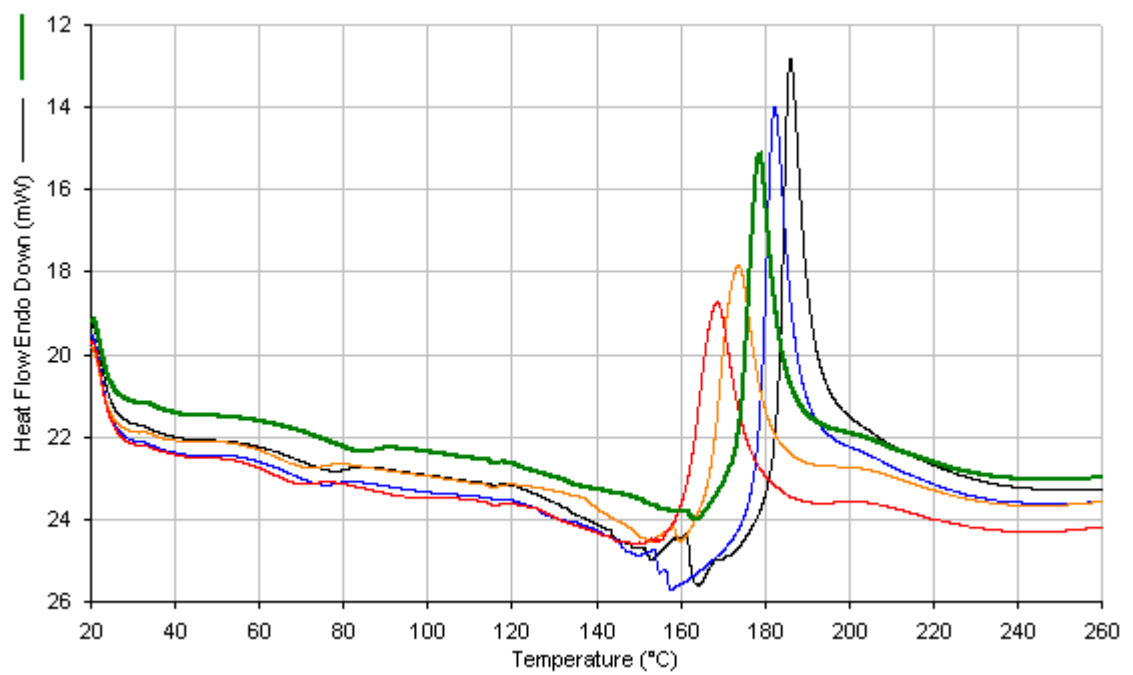


(jatkuu)

Rikki

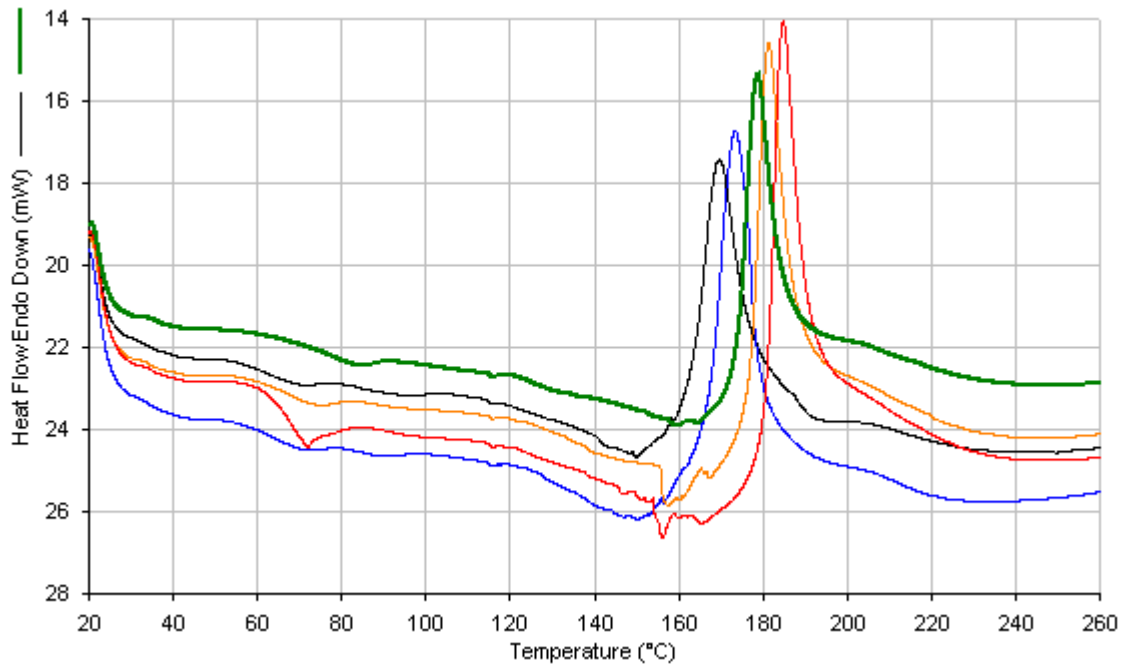


PVI

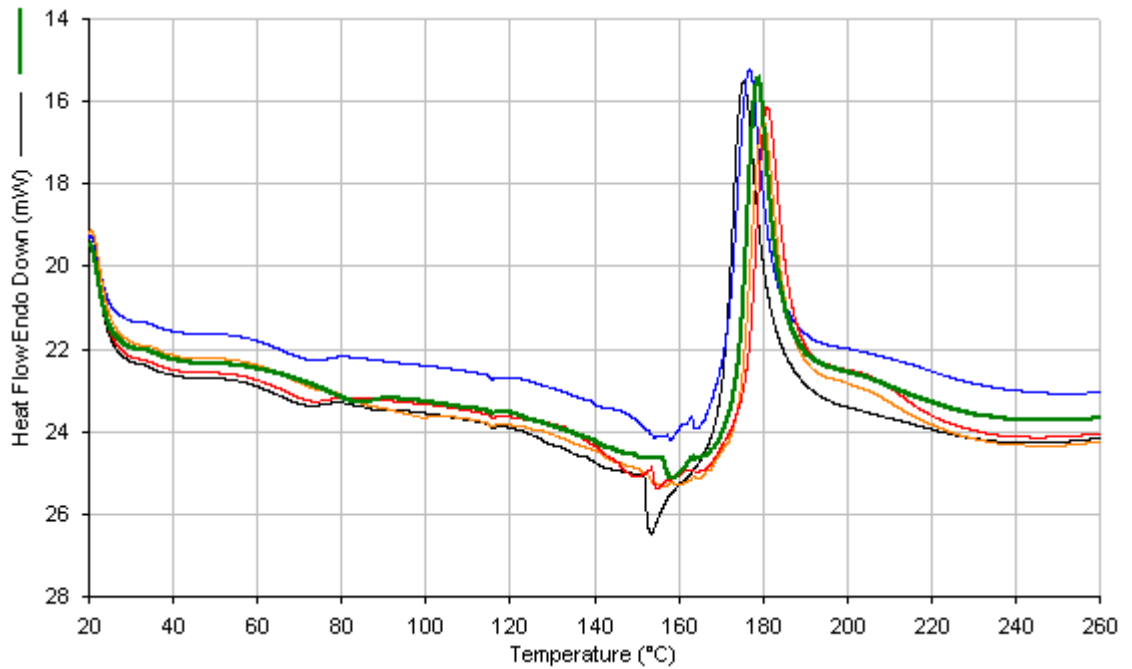


(jatkuu)

MBT



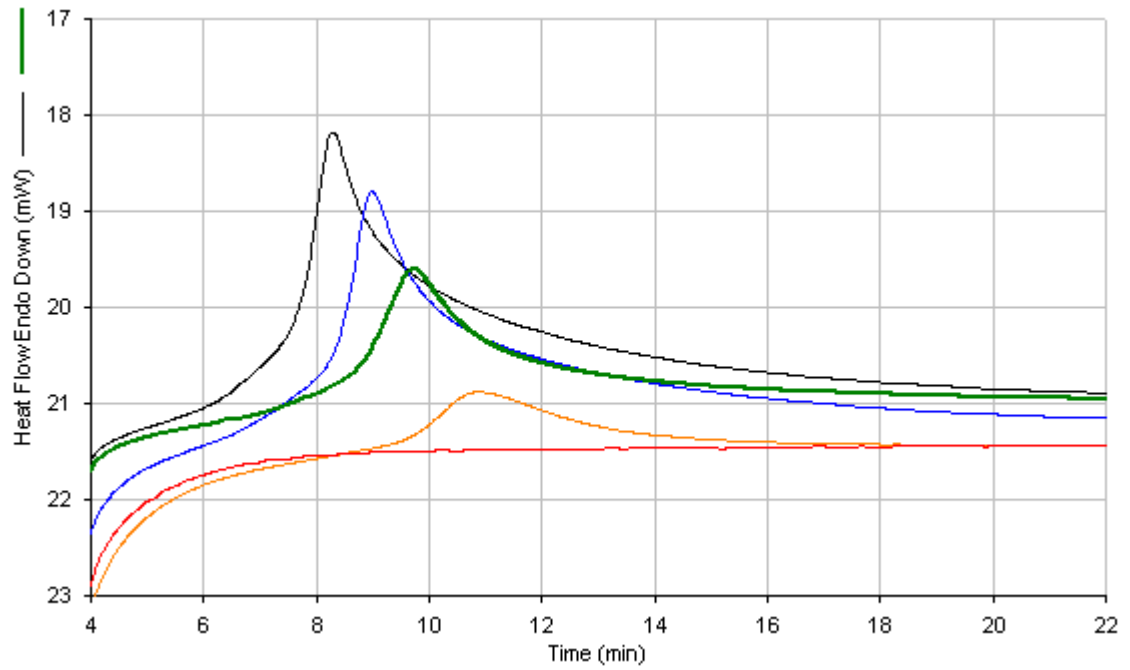
TBzTD



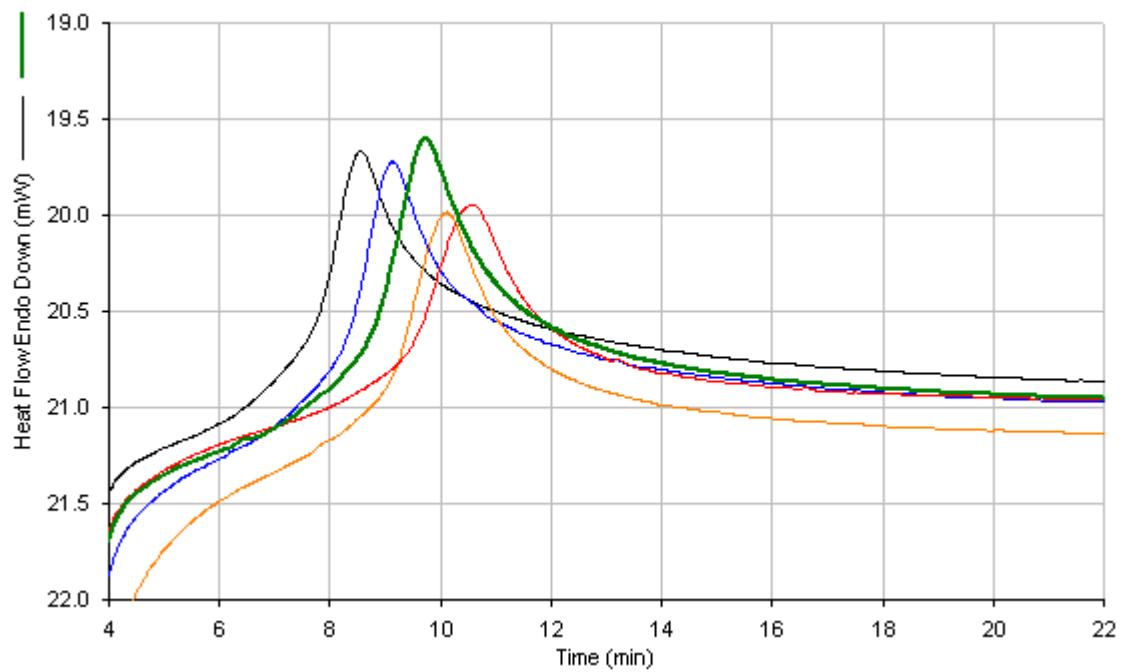
Liite 3. Isotermiset ajot, nokisekoitus

1 (2)

CBS

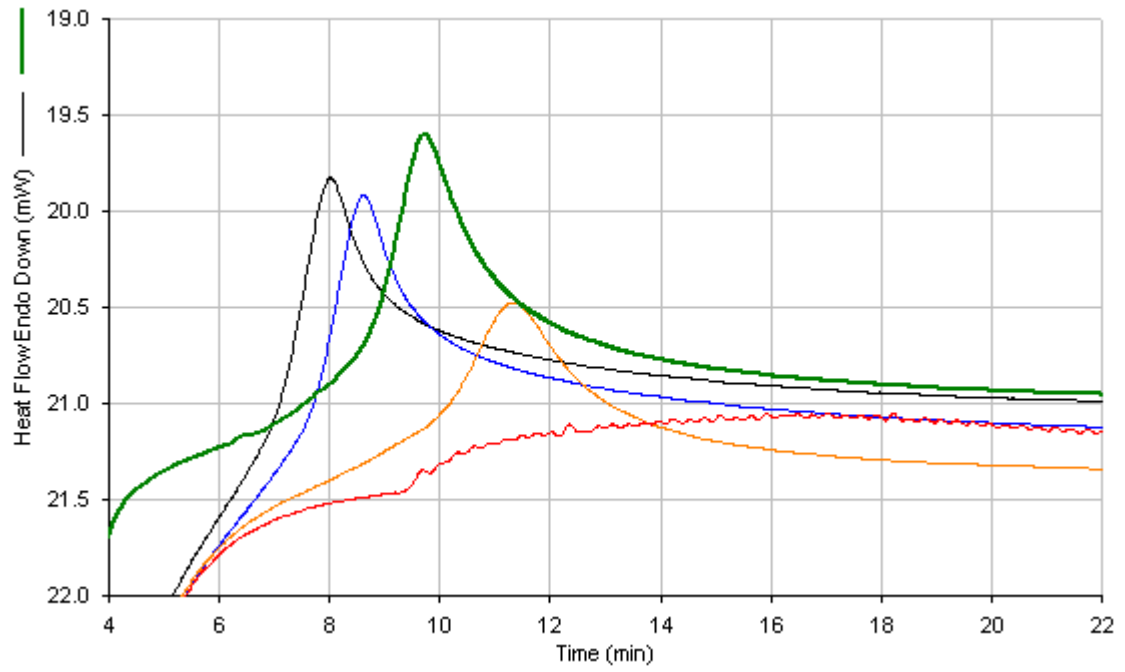


DPG

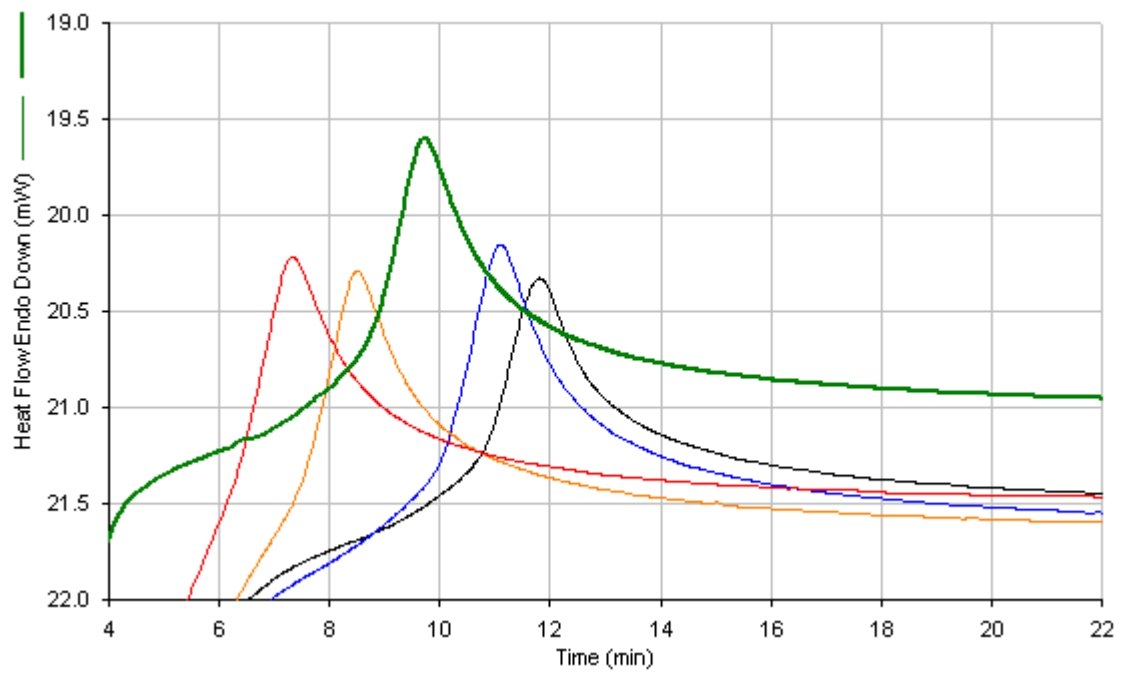


(jatkuu)

Rikki



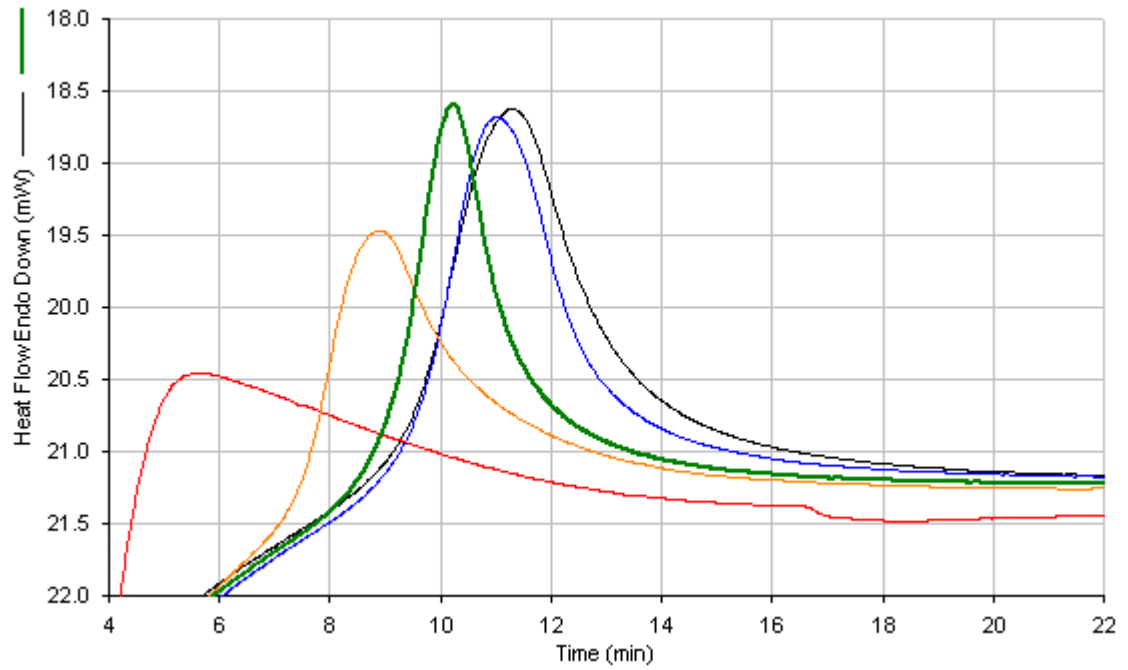
PVI



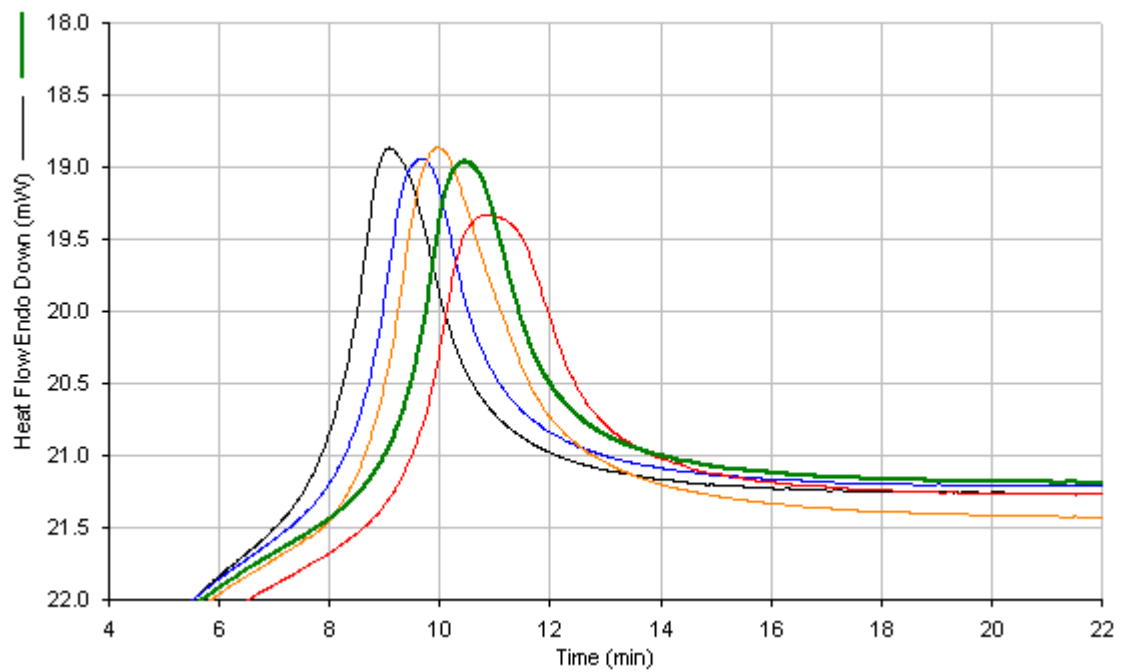
Liite 4. Isotermiset ajot, silikasekoitus

1 (3)

CBS



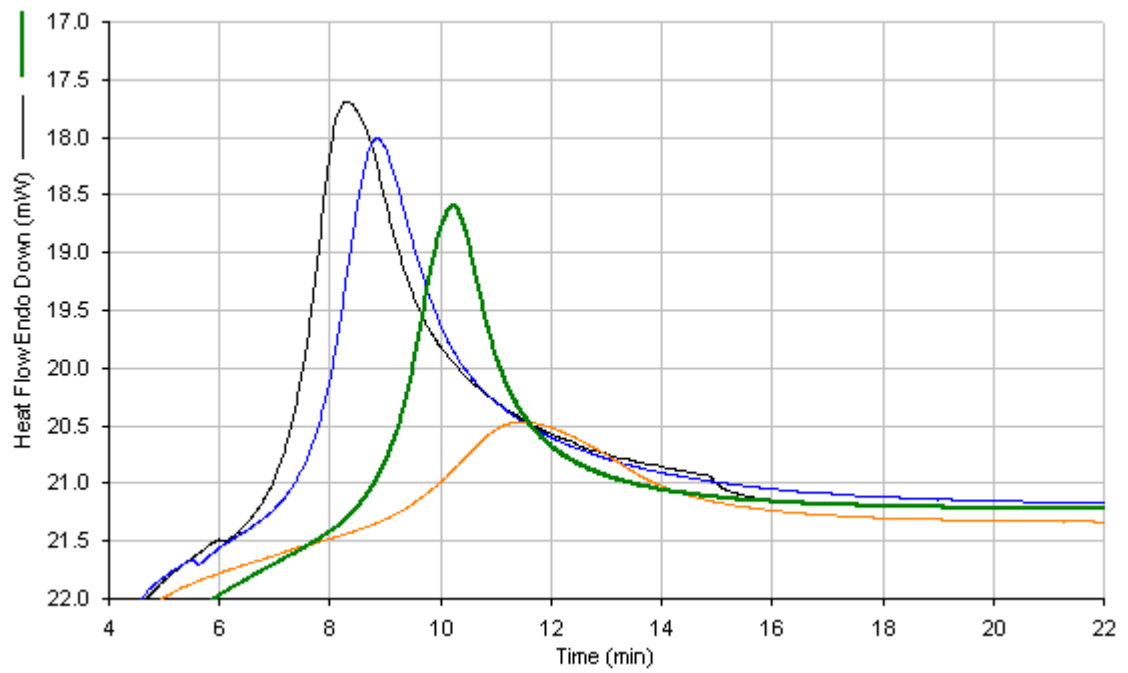
DPG



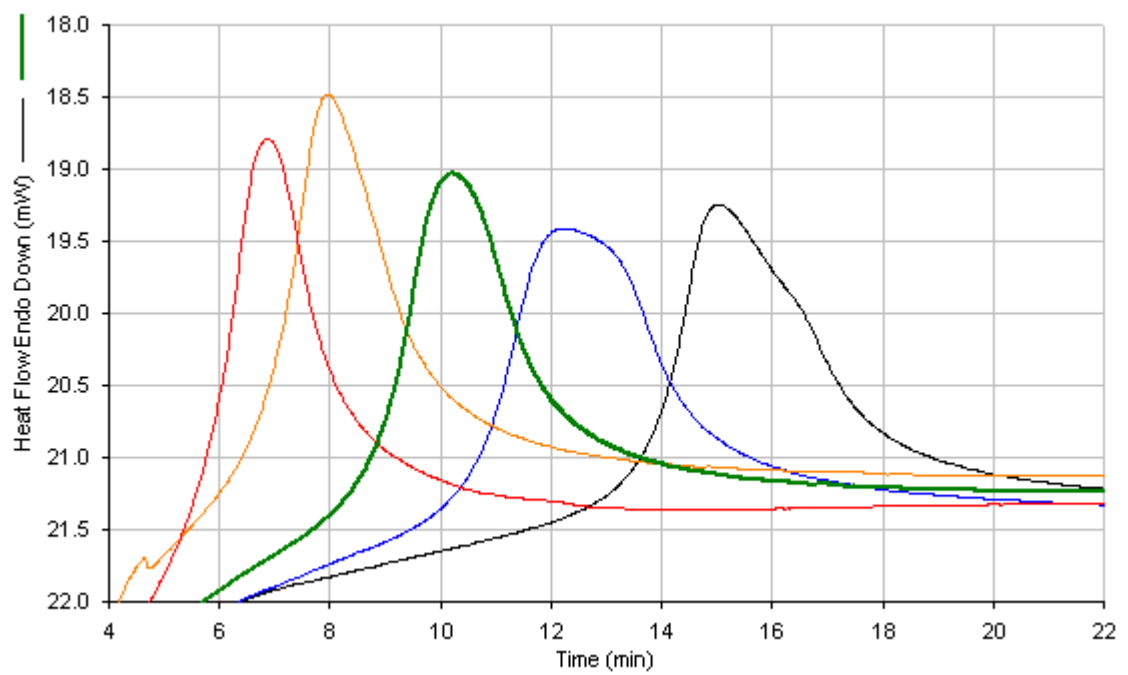
(jatkuu)

2 (3)

Rikki

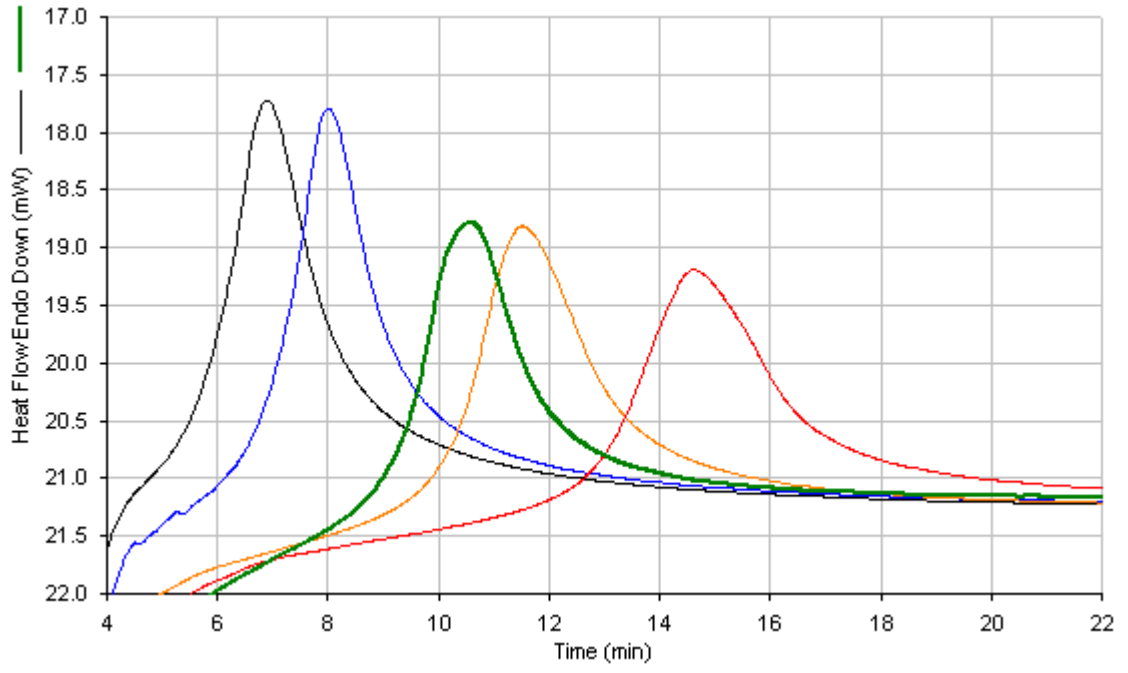


PVI

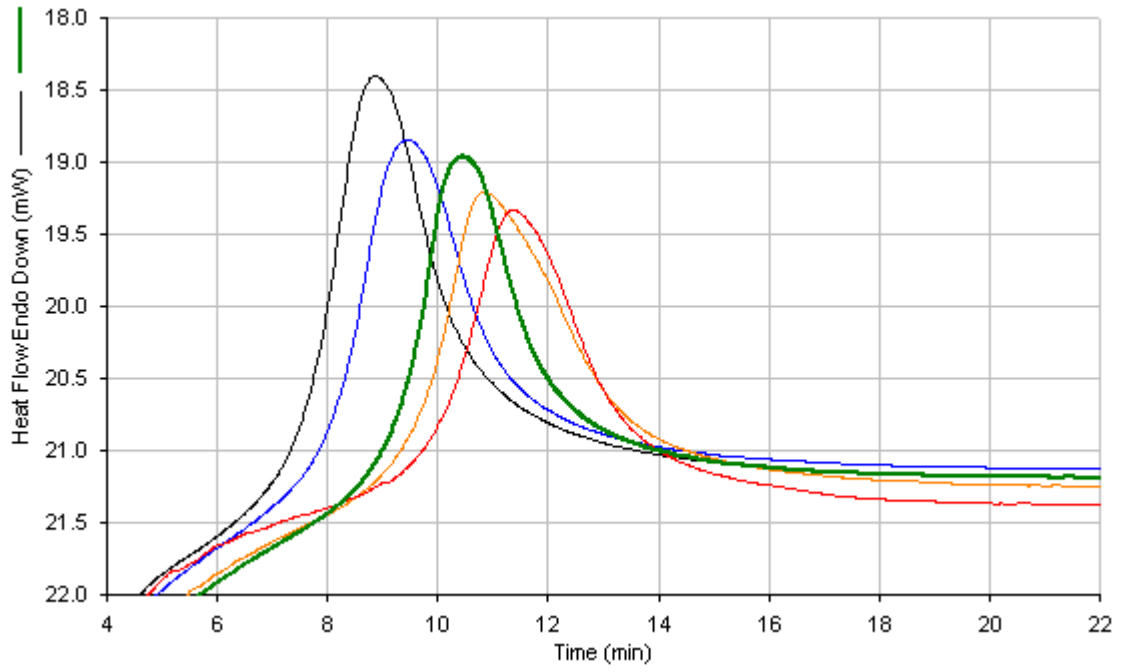


(jatkuu)

MBT



TBzTD



Liite 5. Piikkien 1 ja 2 lämpötilat, nokisekoitus

Näyte	Peak 1 (°C)			Peak 2 (°C)		
	Onset	Peak	End	Onset	Peak	End
CBS x 2,0	76,7	90,4	96,8	115,0	116,1	117,7
CBS x 1,5	78,9	90,0	96,7	115,2	116,0	117,8
CBS x 0,5	85,3	92,2	98,2	115,5	116,4	118,5
CBS x 0,0	81,0	90,9	97,5	115,7	116,6	118,0
CBS x 2,0	82,3	90,3	96,1	114,6	115,8	117,8
CBS x 1,5	82,3	90,6	95,7	115,2	116,1	118,4
CBS x 0,5	80,3	91,0	96,7	115,4	116,2	117,6
CBS x 0,0	81,1	91,4	96,4	115,5	116,4	118,1
DPG x 2,0	82,4	90,1	96,5	115,2	116,0	118,0
DPG x 1,5	79,2	90,1	96,2	115,2	116,0	118,0
DPG x 0,5	83,7	93,9	99,8	115,4	116,4	118,2
DPG x 0,0	81,0	92,7	100,4	115,3	116,2	117,9
DPG x 2,0	80,5	88,8	94,7	115,2	116,2	118,2
DPG x 1,5	79,7	89,7	95,7	115,1	116,0	117,7
DPG x 0,5	84,4	92,4	98,3	115,2	116,1	117,8
DPG x 0,0	79,2	92,1	98,0	114,9	116,0	118,2
PVI x 2,0	82,0	91,1	96,1	115,4	116,2	117,7
PVI x 1,5	77,7	90,0	96,1	115,2	116,1	118,5
PVI x 0,5	81,4	91,1	97,9	115,1	116,0	118,2
PVI x 0,0	83,7	94,1	99,4	115,0	115,8	117,6
PVI x 0,0	82,2	91,9	97,9	115,2	116,2	117,7
S x 2,0	83,2	90,5	95,7	115,1	116,2	118,3
S x 1,5	81,7	91,0	96,7	115,2	116,2	118,1
S x 0,5	82,0	91,3	96,6	114,4	116,0	117,9
S x 0,0	81,1	90,7	96,7			
N	80,1	92,1	96,5	115,0	115,9	117,7
N	80,6	90,2	96,6	115,3	116,1	118,3
N	81,1	90,2	95,8	115,2	115,9	117,6
N	82,2	90,8	96,0	115,2	116,2	118,1
N	81,2	90,9	96,0	115,2	116,1	118,2
N	80,7	90,5	95,6	115,2	116,1	118,1
N	81,4	90,8	95,5	115,2	115,9	118,1

Liite 6. Piikkien 1 ja 2 lämpötilat. silikasekoitus

Näyte	Piikki 1 (°C)		Piikki 2 (°C)		
	Peak	End	Onset	Peak	End
CBS x 2,0	88,8	95,0	113,8	114,9	116,7
CBS x 1,5	87,3	90,1	114,3	115,5	117,4
CBS x 0,5	75,6	79,8	115,0	116,0	
CBS x 0,0	78,7	83,8	115,5	116,4	118,3
DPG x 2,0			114,6	115,5	116,5
DPG x 1,5	76,8	80,6	114,7	116,1	117,7
DPG x 0,5	73,3	77,8	114,5	115,5	117,7
DPG x 0,0	74,6	77,0	114,4	115,5	117,5
S x 2,0	74,0	77,4	114,6	115,7	117,9
S x 1,5	74,6	78,6	114,6	115,8	118,1
S x 0,5	73,5	78,6	114,6	115,9	117,9
PVI x 2,0	78,2	82,7	114,7	115,5	117,5
PVI x 1,5	75,7	79,8	114,5	115,5	117,1
PVI x 0,5	72,7	77,5	114,1	115,6	117,7
PVI x 0,0	71,1	75,0	114,3	115,6	117,0
MBT x 2,0	71,8	76,0	114,2	115,5	117,1
MBT x 1,5	73,4	77,2	114,4	115,4	116,9
MBT x 0,5	75,6	80,3	114,7	115,7	117,7
MBT x 0,0			114,8	115,6	116,9
TBzTD x 2,0	73,4	77,6	114,5	115,7	117,6
TBzTD x 1,5	74,1	78,7	114,5	115,4	117,7
TBzTD x 0,5			114,5	115,5	117,5
TBzTD x 0,0	74,1	79,2	114,7	115,8	117,6
N1	85,2	89,3	114,6	115,7	117,6
N2	84,6	89,4	114,4	115,6	117,4
N3	84,8	89,6	114,8	115,9	118,1
N4	84,7	89,5	114,6	115,6	117,2

Liite 7. Delta H, nokisekoitus

Näyte	Delta H (J/g)		
	Piikki 1	Piikki 2	Vulk.
CBS x 2,0	0,778	0,027	-34,90
CBS x 1,5	0,764	0,038	-37,27
CBS x 0,5	0,404	0,037	-37,52
CBS x 0,0	0,607	0,048	-39,07
CBS x 2,0	0,753	0,065	-40,04
CBS x 1,5	0,634	0,033	-33,80
CBS x 0,5	0,708	0,024	-38,16
CBS x 0,0	0,593	0,045	-37,20
DPG x 2,0	0,485	0,044	-38,33
DPG x 1,5	0,645	0,066	-38,00
DPG x 0,5	0,627	0,042	-40,25
DPG x 0,0	0,789	0,045	-39,94
DPG x 2,0	0,693	0,046	-36,39
DPG x 1,5	0,691	0,043	-35,83
DPG x 0,5	0,513	0,024	-37,02
DPG x 0,0	0,739	0,055	-39,85
PVI x 2,0	0,452	0,019	-30,63
PVI x 1,5	0,726	0,046	-36,85
PVI x 0,5	0,651	0,052	-35,41
PVI x 0,0	0,524	0,038	-38,03
PVI x 0,0	0,598	0,030	-39,95
S x 2,0	0,372	0,352	-93,06
S x 1,5	0,536	0,147	-64,65
S x 0,5	0,455	0,098	-13,09
S x 0,0	0,509		-0,96
N	0,661	0,067	-41,19
N	0,612	0,062	-37,83
N	0,514	0,042	-36,21
N	0,473	0,059	-40,84
N	0,567	0,063	-39,44
N	0,563	0,057	-37,36
N	0,549	0,042	-39,52

Liite 8. Delta H & Peak Height, vulkanoituminen, silikasekoitus

Näyte	Delta H (J/g)	Peak Height (mW/g)
CBS x 2,0	-28,3	-404,4
CBS x 1,5	-23,5	-347,1
N (ka)	-21,4	-288,8
CBS x 0,5	-17,9	-171,8
CBS x 0,0	-19,2	-82,2
DPG x 2,0	-19,3	-242,5
DPG x 1,5	-19,0	-239,9
N (ka)	-21,4	-288,8
DPG x 0,5	-20,7	-266,1
DPG x 0,0	-20,5	-260,5
S x 2,0	-52,6	-278,1
S x 1,5	-34,1	-276,3
N (ka)	-21,4	-288,8
S x 0,5	-11,5	-144,4
PVI x 2,0	-22,9	-365,1
PVI x 1,5	-21,4	-322,1
N (ka)	-21,4	-288,8
PVI x 0,5	-19,3	-202,6
PVI x 0,0	-19,5	-193,5
MBT x 2,0	-23,7	-233,5
MBT x 1,5	-23,4	-276,7
N (ka)	-21,4	-288,8
MBT x 0,5	-22,7	-306,0
MBT x 0,0	-23,2	-333,2
TBzTD x 2,0	-21,1	-283,0
TBzTD x 1,5	-23,1	-277,7
N (ka)	-21,4	-288,8
TBzTD x 0,5	-22,6	-263,5
TBzTD x 0,0	-22,0	-257,7

Liite 9. Isotermisen ajon tulokset delta H & Peak Height, silikasekoitus

Näyte	Delta H (J/g)	Peak Height (mW/g)
CBS x 2,0	-17,1	-95,1
CBS x 1,5	-14,7	-95,1
N (ka)	-11,0	-83,6
CBS x 0,5	-9,2	-58,5
CBS x 0,0	-10,6	-34,3
DPG x 2,0	-10,2	-81,9
DPG x 1,5	-10,3	-82,8
N (ka)	-11,0	-83,6
DPG x 0,5	-12,4	-82,5
DPG x 0,0	-10,4	-67,0
S x 2,0	-17,4	-107,7
S x 1,5	-15,1	-102,5
N (ka)	-11,0	-83,6
S x 0,5	-6,6	-31,4
PVI x 2,0	-11,6	-66,1
PVI x 1,5	-11,7	-60,4
N (ka)	-11,0	-83,6
PVI x 0,5	-11,8	-87,2
PVI x 0,0	-10,5	-88,5
MBT x 2,0	-14,6	-108,0
MBT x 1,5	-12,5	-103,8
N (ka)	-11,0	-83,6
MBT x 0,5	-11,3	-76,0
MBT x 0,0	-11,0	-63,6
TBzTD x 2,0	-13,8	-94,1
TBzTD x 1,5	-12,5	-83,1
N (ka)	-11,0	-83,6
TBzTD x 0,5	-11,0	-65,3
TBzTD x 0,0	-10,5	-63,4

Liite 10. Koontitaulukot, nokisekoitus

DYNAAMINEN AJO								
	Onset	Peak 1	Peak 2	End	Delta H	Peak Height 1	Peak Height 2	Piikin muoto
CBS:n määrä ↗	↗	↗	-	↗	≈	↗	-	piikki 1 korostuu, ei toista vulkanoitumispiikkiä
CBS:n määrä ↘	↖	≈/-	↗	↗	≈	↘	↗	piikki 1 pienenee, piikki 2 kasvaa
DPG:n määrä ↗	↗	↗	-	↗	≈	≈	-	paino piikillä 1, kynnys piikillä 2
DPG:n määrä ↘	↗	↗	≈	≈	≈	≈	≈	paino piikillä 1, piikistä 2 tulee erottuvampi
S:n määrä ↗	↗	-	↗	↗	↑	≈ -	↑	piikki 2 kasvaa
S:n määrä ↘	↗	↗	↗	↘	↓	↘	-	piikki 2 häviää
PVI:n määrä ↗	↗	↗	-	↗	≈	≈	-	piikki kapenee ja painottuu kohtaan 1
PVI:n määrä ↘	↓	↗	≈	≈	≈	↘	≈	piikin leveys kasvaa sekä piikki 2 korostuu

ISOTERMINEN AJO				
	Onset	Peak	End	Peak Height
CBS:n määrä ↗	↗	↗	↗	↑
CBS:n määrä ↘	↖	↖	↖	↓
DPG:n määrä ↗	↗	↗	↗	≈
DPG:n määrä ↘	↗	↗	↗	≈
S:n määrä ↗	↗	↗	↗	≈
S:n määrä ↘	↖	↖	↖	≈
PVI:n määrä ↗	↗	↗	↗	≈
PVI:n määrä ↘	↓	↗	↘	≈

Liite 11. Koontitaulukot, silikasekoitus

	DYNAAMINEN AJO					
	Onset	Peak	End	Delta H	Peak Height	Piikin muoto
CBS:n määrä ↗	~	~	↗	↗	↑	~
CBS:n määrä ↘	↓	↘	↑	~	↓	piikki pienenee ja levenee
DPG:n määrä ↗	↘	↘	↘	~	↘	~
DPG:n määrä ↘	~	~	~	~	↘	~
S:n määrä ↗	↘	↘	~	↑	~	toinen piikki (~200 °C)
S:n määrä ↘	↗	↗	↗	↓	↓	~
PVI:n määrä ↗	↑	↑	↑	~	↗	~
PVI:n määrä ↘	↓	↓	↓	~	↘	~
MBT:n määrä ↗	↓	↓	↓	~	↘	~
MBT:n määrä ↘	↑	↑	↑	~	↗	~
TBzTD:n määrä ↗	↘	↘	↘	~	~	~
TBzTD:n määrä ↘	↗	↗	↗	~	↘	~

	ISOTERMINEN AJO					
	Onset	Peak	End	Delta H	Peak Height	
CBS:n määrä ↗	↗	↗	↗	↑	↗	
CBS:n määrä ↘	↘	↘	↘	↘	↓	
DPG:n määrä ↗	↘	↘	↘	~	~	
DPG:n määrä ↘	~	~	↗	~	↘	
S:n määrä ↗	↘	↘	↘	↑	↑	
S:n määrä ↘	↗	↗	↗	↓	↓	
PVI:n määrä ↗	↑	↑	↑	~	↘	
PVI:n määrä ↘	↓	↓	↓	~	↗	
MBT:n määrä ↗	↓	↓	↓	↗	↑	
MBT:n määrä ↘	↑	↑	↑	~	↘	
TBzTD:n määrä ↗	↘	↘	↘	↗	↗	
TBzTD:n määrä ↘	↗	↗	↗	~	↘	