

Jenni Ilomäki

# RENKAAN VULKANOINTIAIKAAN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Kandidaatintyö  
Maaliskuu 2023

# TIIVISTELMÄ

Jenni Ilomäki: Renkaan vulkanointiaikaan vaikuttavat tekijät  
(Factors affecting tire vulcanization time)

Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Materiaalitekniikka  
Maaliskuu 2023

---

Vulkanointi tarkoittaa renkaan valmistusprosessissa vaihetta, jolloin rengasaihio kuumennetaan muottipuristimessa ja lämmön vaikutuksesta kumin elastomeeriketjut ristosilloittuvat vulkanointisysteemin avulla. Vulkanoinnin kemiallinen reaktio muuttaa kumin ominaisuuksia elastisemmaksi sekä kulutusta kestäväksi. Tämä kandidaatintyö tarkastelee vulkanointireaktion etene- miseen ja sen myötä vulkanointiaikaan vaikuttavia tekijöitä kinetiikan ja termodynamiikan näkö- kulmista. Työn tavoitteena on selvittää, mitkä tekijät ovat määritettävä kumisekoituksen kom- ponenteista ja käytettävästä muottipuristimesta, jotta optimivulkanointiaika voidaan arvioida. Työ toteutetaan kirjallisuuskatsauksena hyödyntämällä tutkimusaineistoa liittyen vulkanoinnin kemial- liseen reaktioon sekä kumin läpi menevään lämpövirtaan vulkanoinnin aikana.

Rengastuotteelle saavutetaan optimaaliset ominaisuudet, kun muottipuristin aukeaa vul- kanointiasteen ollessa 90 %. Sitä pienemmällä ajalla kumi jää raa'aksi, eikä parhaita mahdollisia ominaisuuksia saavuteta. Sitä suuremmalla ajalla voi tapahtua reversio, jolloin kumi yli-vulkanoi- tuu ja saavutetut ominaisuudet heikkenevät muodostuneiden ristosiltojen hajotessa. Tietyn kumi- sekoituksen vulkanointireaktiota ja saavutettavia lujuusominaisuuksia ennustetaan reometriko- keella, jonka saadusta datasta määritetty optimivulkanointiaika muutetaan vastaamaan koko ren- gasaihion kokoista kappaletta. Optimivulkanointiaikaan vaikuttaa halutun vulkanoitumisasteen li- säksi induktiojakson pituus ja vulkanointinopeus. Niihin voidaan vaikuttaa kiihdyttimillä ja aktivaat- toreilla sekä muuttamalla vulkanointilämpötilaa.

Työssä havaittiin, että reometrikokeesta arvioitu optimivulkanointiaika rengasaihiolelle ei ota huomioon kumin huonoa lämmönjohtavuutta. Rengasaihion paksuus tuo haasteen, sillä aihion keskipiste saavuttaa vulkanointilämpötilan aihion pintaa myöhemmin. On löydettävä aika, jolla samaan aikaan muotin kanssa kosketuksissa oleva kumi ei yli-vulkanoidu, ja aihion keskiosa saa- vuttaa tarpeeksi korkean vulkanoitumisasteen. Lämpövirtaa lähestytään työssä ensin yksiaksiaa- lisesti. Siihen vaikuttavia tekijöitä havaittiin olevan kumiseoksen ominaislämpökapasiteetti, läm- mönjohtavuus ja tiheys sekä vulkanoitumisreaktiosta aiheutuva lämmönvapautusnopeus. Omi- naislämpökapasiteetti, lämmönjohtavuus ja tiheys muuttuvat lämpötilan ja ristosilloitustiheyden mukaan. Lämmön vapautumisen nopeus riippuu vuorostaan vulkanoitumisnopeudesta.

Jotta renkaalle löydetään oikea optimivulkanointiaika, on yhdistettävä reometrikokeista saatu data sekä matemaattisesti määritetty lämpövirta. Rengastuotteen vaihteleva paksuus ja vaihtelevat pinnanmuodot vaativat kolmiulotteisen lämpövirran määrittämisen. Sen numeerinen approk- simointi esimerkiksi elementtimenetelmällä vaatii vielä lisätutkimusta.

Avainsanat: Vulkanointi, vulkanointireaktio, vulcanization, optimal vulcanization, tire curing process, optimal cure steps

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. KUMIT .....	3
2.1 Kumin ominaisuudet.....	3
2.2 Kumisekoituksen raaka-aineet .....	6
3. VULKANOINNIN KINETIIKKAA .....	10
3.1 Vulkanointiprosessi .....	11
3.2 Vulkanointisysteemin aineet.....	15
3.3 Luonnonkumin ristosilloitus .....	17
4. RENKAAN MUOTTIPURISTUS .....	20
5. VULKANOINTIPROSESSIN TERMODYNAAMISET PARAMETRIT .....	24
5.1 Yksiaksaalinen lämpövirta .....	24
5.1.1 Termiset ominaisuudet.....	24
5.1.2 Reaktion lämmönvapautusnopeus .....	25
5.1.3 Termiset kontaktipinnat.....	26
5.2 Kolmiulotteinen lämpövirta .....	27
6. YHTEENVETO.....	28
LÄHTEET .....	30

# 1. JOHDANTO

Charles Goodyearin vuonna 1839 keksimä vulkanointi aiheutti vallankumouksen kumin käyttämisessä materiaalina. Sen aikana tapahtuva kemiallinen reaktio ristosilloittaa raakakumin polymeeriketjut toisiinsa muuttaen samalla kumin ominaisuuksia [1, s. 338]. Vulkanoinnin keksiminen mahdollisti rengasteollisuuden syntymisen sekä renkaan kehittymisen monimutkaiseksi yhdistelmäksi elastomeerejä, kangasta ja terästä. Vulkanointi tapahtuu renkaiden valmistusprosessin viimeisessä vaiheessa, muottipuristuksessa, jolloin rengasaihiota paistetaan korkeassa lämpötilassa ja sen seurauksena materiaalin elastisuus paranee sekä siitä tulee kulutusta kestävä.

Muodostuvien ristisiltojen pituus ja tiheys kertovat, millaiset ominaisuudet rengastuotteelle saadaan [1, s. 444]. Niihin voidaan vaikuttaa muuttamalla vulkanointisysteemin ainesosia, vulkanointilämpötilaa sekä vulkanointiaikaa. Optimaalinen vulkanointiaika on rengasteollisuudessa  $t_{90}$ -aika, jonka aikana reaktio on edennyt 90 % [2]. Sen määrittäminen on tärkeää, jotta lopulliselle rengastuotteelle saavutetaan parhaat mahdolliset ominaisuudet.  $t_{90}$ -aikaa lyhyemmällä vulkanointiajalla niitä ei saavuteta, ja liian pitkällä voi tapahtua ristisiltojen hajoaminen eli reversio, jolloin saavutetut materiaaliominaisuudet heikkenevät.

Työn tavoitteena on tutkia vulkanointireaktiota sekä selvittää vulkanointiaikaan vaikuttavia tekijöitä kinetiikan ja termodynamiikan näkökulmista. Koska vulkanointi on kokonaisuudessaan hyvin laaja aihe, työn aihe rajataan renkaiden tuotannossa käytettäviin komponentteihin sekä valmistusprosesseihin. Työssä tarkastellaan vain rikillä tapahtuvaa vulkanointireaktiota muottipuristimessa. Työssä pyritään vastaamaan siihen, mitkä tekijät vaikuttavat muottipuristimessa tapahtuvaan renkaan rikkivulkanointiaikaan.

Työ toteutetaan kirjallisuusselvityksenä. Työn toinen luku käsittelee renkaassa käytettävää kumisekoitusta sekä renkaiden tuotannossa yleisimmin käytettäviä elastomeerejä. Työn kolmas luku käsittelee vulkanointiprosessin eri vaiheita, renkaan vulkanointisysteemissä käytettäviä komponentteja sekä rikkivulkanoinnin reaktiomekanismia. Kolmas luku vastaa tutkimuskysymykseen kinetiikan näkökulmasta selvittämällä, miten prosessi etenee ja ristisillat muodostuvat. Neljäs luku tarkastelee renkaan valmistusprosessin viimeistä vaihetta, muottipuristusta, jonka aikana vulkanointi tapahtuu. Viides luku käsittelee muottipuristuksen aikana renkaan läpi

kulkevaa lämpövirtaa, ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Se vastaa tutkimuskysymykseen termodynamiikan näkökulmasta esittämällä yksiakseliselle ja kolmiulotteiselle lämpövirralle matemaattiset mallit.

## 2. KUMIT

Kumi on käytännön kielessä yleisnimitys joukolle materiaaleja ja tuotteita, joiden tärkeimmät ominaisuudet ovat joustavuus, venyvyys sekä muodon palautuminen. Se on materiaalina laajalle levinnyt moniin arkielämän sovelluksiin, joista merkittävin on renkaat [3].

Virallisesti kumi tarkoittaa elastomeeria, joka omaa tietyt ominaisuudet [4, s. 9]. Elastomeerit ovat elasteja polymeerejä, jotka koostuvat tuhansista toistuvista perusyksiköistä, monomeereistä [4, s.8]. Elastomeereille on tunnusomaista kyky palautua reversiibelisti lähes alkuperäisiin mittoihinsa ja muotoihinsa suuristakin ulkoisten voimien aiheuttamista muodonmuutoksista. Ominaisuutta kutsutaan elastisuudeksi [5, s. 1533]. Kumi- tuotteiden valmistuksessa elastomeeri yhdistetään muiden raaka-aineiden kanssa homogeeniseksi eli tasalaatuiseksi massaksi. Tätä massaa, eli kumisekoitusta, sekoitetaan, prosessoidaan ja vulkanoidaan, ja lopulta saadaan haluttu kumituote.

Tässä työssä kumilla tarkoitetaan yleisesti materiaalia, josta renkaat on valmistettu.

### 2.1 Kumin ominaisuudet

Kumin ainutlaatuisuus materiaalina perustuu siihen, että sillä on samanaikaisesti seuraavat ominaisuudet:

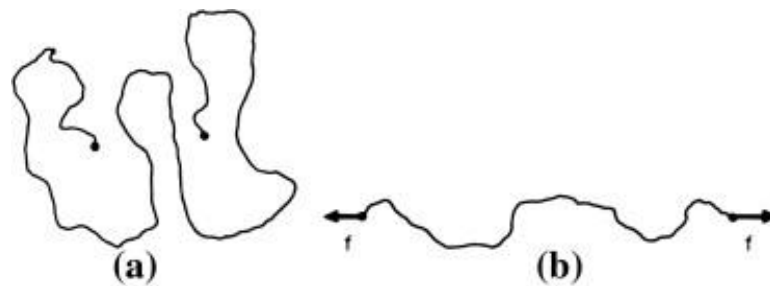
- sen jäykkyys on pieni,
- se ei puristu kokoon juuri lainkaan,
- se kestää hyvin kulumista,
- sen kitka on suuri, ja
- sen korroosionkesto on hyvä. [4, s. 23]

Kumin tunnusmaisoin materiaaliominaisuus on viskoelastinen muodonmuutos. Se tarkoittaa ominaisuutta palautua aikariippuvaisesti takaisin alkuperäiseen muotoonsa ulkoisen kuormituksen jälkeen. Viskoelastisuus saadaan aikaan yhdistämällä elastinen, eli palautuva, ja viskoosinen, eli aikariippuva, muodonmuutos.

Elastisuus, jota kutsutaan myös kumimaisuudeksi, on välitöntä ja palautuvaa muodonmuutosta. Kun materiaaliin kohdistetaan ulkoinen kuormitus, elastisessa muodonmuutoksessa se tapahtuu välittömästi ja kuormituksen poistuttua materiaali palautuu takaisin alkuperäisiin mittoihinsa. Kumia voidaan venyttää nopeasti jopa 1000 % ilman, että

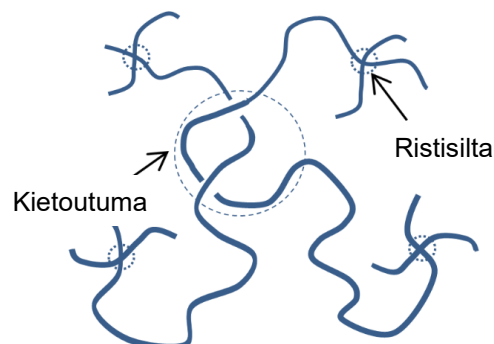
kuormituksen poistuttua jää plastista, eli pysyvää muodonmuutosta. Sellaista ominaisuutta ei ole millään muulla materiaalilla. Kumin suuri elastisuus perustuu elastomeerin sekä yksittäisen molekyylin että kolmiulotteisen rakenteen ominaisuuksiin. [1, s.1–5, 4, s. 24–27]

Tarkastellessa yksittäistä elastomeerimolekyyliä elastisuuden näkökulmasta, molekyyliketjun rungon tulee olla hyvin pitkän sekä sen on sisällettävä yksinkertaisia hiili-hiili-sidoksia, jotka kiertyvät helposti. Yksinkertaiset sidokset ketjun rungossa mahdollistavat ketjun pyörimisen ja kiertymisen lämpöliikkeen seurauksena. Kuormittamattomana ketju värähtelee jatkuvasti uusiin satunnaisiin konformaatioihin ja pyrkii kohti mahdollisimman suurta epäjärjestystä eli entropiaa. Kun kumiin kohdistetaan ulkoinen voima, sidosten kiertyminen mahdollistaa muutoksen kohti järjestäytyneitä tilaa, jolloin entropia vähenee (kuva 1). Tällöin kumi venyy. Kun kuormitus poistetaan, elastomeeriketju palautuu takaisin alkuperäiseen olotilaansa elastisesti ja plastista muodonmuutosta ei tapahdu. [1, s.1–5, 4, s. 24–27]



**Kuva 1:** (a) Satunnainen ketju ja (b) järjestäytynyt ketju. [1, s.2]

Toisena vaatimuksena on elastomeerin geometrisesti erityinen molekyyli rakenne. Molekyyliketjujen tulee olla paikoitellen sidottuja toisiinsa [4, s. 24]. Sidokset voivat olla kemiallisia ristisilloja, kuten rikkisilloja, tai fysikaalisia, kuten poolisista sidoksista aiheutuneita kietoutumia (kuva 2) [6].



**Kuva 2:** Molekyyliketjuja, jotka sidottu toisiinsa ristisilloilla sekä kietoutumilla. [mukailen lähdettä 6]

Kemiallisia ristosilloja saadaan aikaan esimerkiksi vulkanoinnin kautta [6]. Ristosiltojen tulee kuitenkin olla tarpeeksi harvassa, jotta niiden välillä molekyylin osat voivat liikkua toisiinsa nähden. Ristosiltojen lukumäärä vaikuttaa suoraan kumin venymiseen ulkoisessa kuormituksessa ja sen myötä asettaa venymiselle tietyn rajan. Mitä enemmän ristosilloja on, sitä vähemmän kumi venyy [4, s. 27]. Ristosillat ovat kuitenkin pakollisia elastomeeriketjujen välillä, sillä ne estävät irreversiibelin virtauksen sekä edesauttavat materiaalin palautumista elastisesti.

Viskoosinen muodonmuutos vuorostaan tarkoittaa aikariippuvaista, palautumatonta muodonmuutosta. Kun materiaaliin kohdistetaan ulkoinen kuormitus, viskoosisessa muodonmuutoksessa molekyyliketjut virtaavat toistensa ohi, ja järjestäytyvät uudelleen [4, s.29]. Kuormituksen poistuttua materiaalissa on tapahtunut pysyvä muodonmuutos. Viskoosin muodonmuutoksen aikariippuvuus johtuu kitkasta. Kun kumia venytetään, molekyyliketjujen välinen kitka vastustaa niiden virtausta toistensa ohi. Jotta ketjujen väliset attraktiiviset voimat ylitetään ja kumissa saadaan aikaan muodonmuutos, pitää siihen tuoda energiaa [7]. Sen myötä muodonmuutos ei olekaan enää täysin välitöntä vaan ajasta riippuvaa, ja kumin elastinen muodonmuutos hidastuu. Kumin viskooseja ominaisuuksia kuvataan viskositeetillä, jonka suuruus kertoo, paljonko materiaali vastustaa virtausta.



## 2.2 Kumisekoituksen raaka-aineet

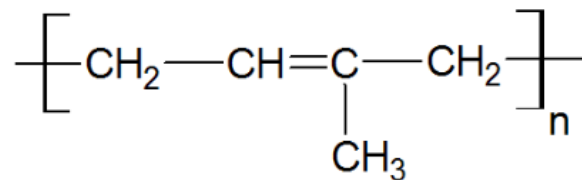
Kumit kuuluvat materiaalityypiltään elasteeihin, jotka olennaisesti koostuvat yhdestä tai useammasta elastomeerista sekä lisäaineista [8]. Kumiseoksen yhteen sekoitettavista raaka-aineista ja ainemääristä kertovaa luetteloa kutsutaan reseptiksi, ja sen osuuksilla on suurta vaikutusta lopullisen tuotteen ominaisuuksiin [4 s. 43]. Kumiteollisuuden resepteissä ainesosien määriä kuvataan phr-esitystavalla. Se tarkoittaa sitä, että elastomeerien kokonaismäärä reseptissä on aina 100 kumiosaa. Muut aineet merkitään sataa kumiosaa kohden (engl. parts per hundred rubber), eli phr. Taulukossa 1 on esitelty tyypillinen renkaiden valmistuksessa käytetty kumisekoitusresepti, johon on merkitty aineiden prosenttiosuudet havainnollistamaan määriä.

**Taulukko 1: Tyypillinen kumisekoitusresepti [4, s.44].**

<i>ainesosa</i>	<i>phr</i>	<i>%</i>	<i>esimerkki</i>
<i>elastomeerit</i>	100,0	55 %	NR, BR, SBR
<i>täyteaineet</i>	54,5	30 %	noki, silika
<i>pehmittimet</i>	10,9	6 %	öljyt
<i>aktivaattorit</i>	5,4	3 %	ZnO, steariinihappo
<i>suoja-aineet</i>	3,6	2 %	6PPD, TMQ, DTPD, seresiinivaha
<i>vulkanointiaineet</i>	5,4	2 %	rikki, CBS, TBBS
<i>muut</i>	5,4	2 %	harsit, aramidikuitu

Jokaisella ainesosalla on oma funktionsa reseptissä. Elastomeerit ovat kumiteollisuuden perusraaka-aine. Ne määrävät kumituotteen perusominaisuudet, kuten lujuusalueen, kovuusalueen, elastisuuden sekä lämmönkeston. Elastomeereja on satoja erilaisia, mutta renkaiden kumisekoituksissa käytetään pitkälti edullisista yleiskumeista luonnonkumia (*NR*), polyisopreenia (*IR*), styreenibutadieenikumia (*SBR*) sekä butadieenikumia (*BR*).

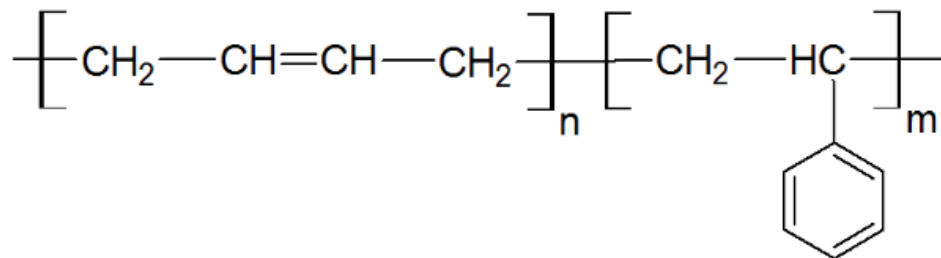
Luonnonkumi on luonnosta saatava elastomeeri, jota valmistetaan kumipuun, *Hevea Brasiliensis*, maitiaisnesteestä eli lateksista. Se on yleisin kumiteollisuudessa käytetty raaka-aine [4, s. 45], ja renkaiden tuotanto on luonnonkumin suurin käyttökohde (75 %) [1, s. 402]. Jatkokäsittelyn jälkeen luonnonkumi sisältää 94 % cis-1,4-polyisopreeniä (kuva 3) ja 6 % luontaisesti kumiin kuuluvia proteiineja ja hartseja [9, s. 26]. Luonnonkumin erityiset ainesosat antavat sille ainutlaatuiset ominaisuudet, joita ovat esimerkiksi sitkeys, hyvä kemikaalien kesto, hyvä kulutuskestävyys sekä erittäin hyvä mekaaninen lujuus [4, s. 46]. Luonnonkumi ei kuitenkaan kestä öljyjä tai hapettavia olosuhteita [4, s. 46]. Sen haastavuus on myös ominaisuuksien riippuvuus kumipuun kasvuolosuhteista [10]. Ne vaikuttavat vahvasti luonnonkumin molekyyliinmassaan sekä epäpuhtauksien määrään, joilla on molemmilla vaikutusta kumin fysikaalisiin ominaisuuksiin sekä prosessoitavuuteen.



**Kuva 3:** cis-1,4-polyisopreeni. [10]

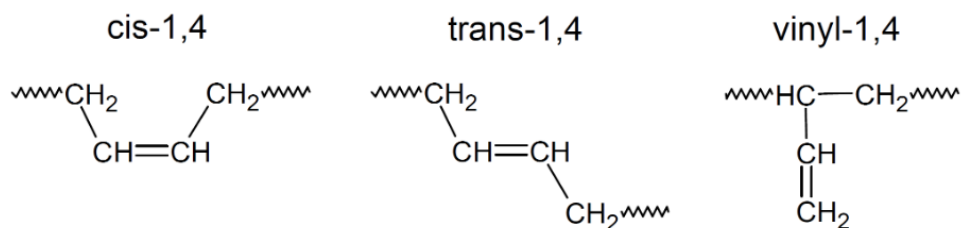
Polyisopreeni eli isopreenikumi on synteettisesti öljypohjaisista raaka-aineista valmistettu elastomeeri jonka perusyksikkö on sama kuin luonnonkumilla eli cis-1,4-polyisopreeni (kuva 3). Sitä voidaan valmistaa polymeroimalla 2-metyyli-1,3-butadieenia Ziegler-Natta-katalyysillä [10]. Koska polymerointi suoritetaan tiukasti kontrolloiduissa olosuhteissa, se on puhtaampaa ja tasalaatuisempaa kuin vastaava luonnontuote [4, s. 53]. Sen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet ovat lähes samat kuin luonnonkumilla, mutta synteettisen valmistustavan takia isopreenikumilla on luonnonkumia vähemmän vaihtelua saavutettavissa ominaisuuksissa [4, s. 45–46, 10]. Synteettinen polyisopreeni on siis usein parempi valinta sovelluksissa, joissa vaaditaan tasaisuutta ja hyvää prosessoitavuutta [10]. Polyisopreeni ei kuitenkaan sisällä proteiineja tai hartseja luonnonkumin tavoin, mitkä ovat etenkin renkaiden tuotannossa tärkeitä.

Styreenibutadieenikumi on maailman käytetyin ja edullisin synteettinen kumi. Sitä valmistetaan vapaaradikaaliliuospolymeroinnilla (SSBR) tai emulsiopolymeroinnilla (ESBR), joista SSBR sopii paremmin korkean suorituskyvyn omaaviin renkaisiin. Styreenibutadieenikumi on satunnainen kopolymeeri, jonka toistuvia yksiköjä ovat butadieeni (75–90 %) ja styreeni (10–25 %) (kuva 5). Styreenin lisääminen alentaa hintaa ja edistää hyviä kulumis- ja tarttumisominaisuuksia. Se parantaa myös polybutadieenin lujuutta, kulutuskestävyyttä ja sekoitusominaisuuksia. Ominaisuuksiltaan SBR:n väsymiskestävyys ja matalien lämpötilojen ominaisuudet ovat yleensä huonompia kuin luonnonkumin, kun taas sen lämpövanhenemis- ja kulutuskestävyys ovat paremmat. SBR:llä on myös huono kemiallinen kestävyys, eli sen liuotinkestävyys ja säänkesto ovat huonommat kuin useimmilla muilla elastomeereilla. [11]



**Kuva 4:** Butadieeni-styreeni-kopolymeeri. [11]

Butadieenikumi on yksi halvimmista ja eniten käytetyistä synteettisistä elastomeereista. Sitä valmistetaan polymeroimalla 1,3-butadieeneja joko anionisella tai koordinaatiopolymeroinnilla. 1,3-butadieeni voi liittyä kasvavaan polymeeriketjuun kolmella eri tavalla, minkä seurauksena saadaan kolme rakenneisomeeriä cis-1,4, trans-1,4 ja vinyyli-1,2 (kuva 5). Muihin elastomeereihin verrattuna butadieenikumi on kimmoisoin ja sillä on alhaisin lasisiirtymälämpötila. Lisäksi sillä on erinomainen pakkasenkesto. Butadieenikumiä on kuitenkin vaikea työstää, joten sitä sekoitetaan usein luonnonkumin tai SBR:n kanssa. [4, s. 56–57, 12]

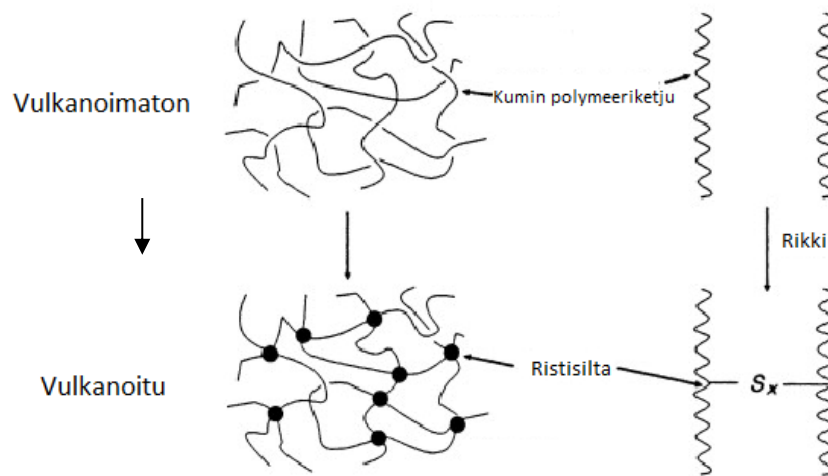


**Kuva 5:** Butadieenikumin kolme eri isomeerimuotoa. [12]

Elastomeerien lisäksi kumisekoitus sisältää paljon muita ainesosia. Täyteaineet parantavat kumin fysikaalisia ominaisuuksia, säätävät kumin kovuutta sekä alentavat sekoituksen hintaa. Pehmittimet vuorostaan vaikuttavat kumin kovuuden lisäksi myös sekoituksen työstettävyyteen. Suoja-aineet pidentävät kumituotteen kestoikää. Vulkanointiaineet ja aktivaattorit muodostavat yhdessä vulkanointisysteemin, jotka reagoivat vulkanoinnin aikana elastomeerin molekyyliketjujen kanssa ja kumituote saavuttaa lopulliset ominaisuutensa. [4, s. 40–45]

### 3. VULKANOINNIN KINETIIKKA

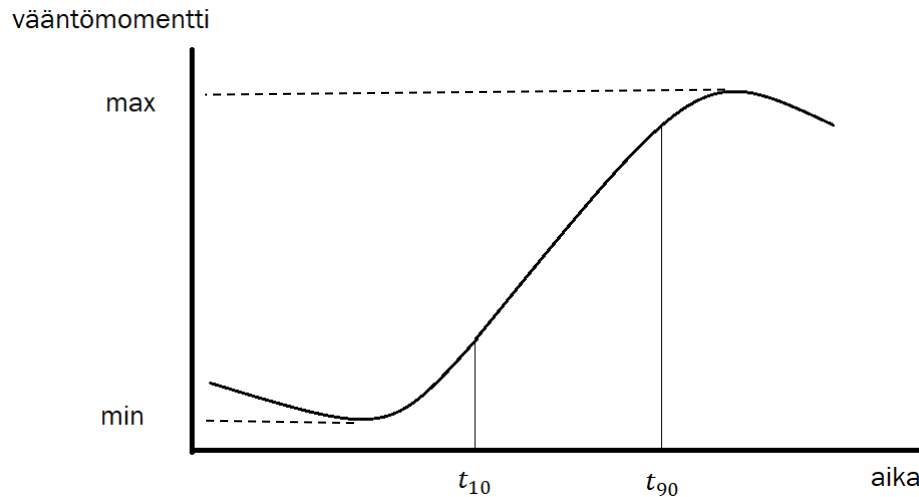
Vulkanointi tarkoittaa kumituotannossa prosessia, jossa kumisekoituksen plastinen, muovailtava rakenne muuttuu elastisen, muotonsa pitäväksi tuotteeksi lämmön vaikutuksesta. Se on kemiallisesti monimutkainen prosessi, jossa polymeeriketjut reagoivat irreversiibelisti ristosilloittumalla vulkanointiaineen kanssa muodostaen kestävän, kolmiulotteisen verkkorakenteen (kuva 6). [1, s. 338]



**Kuva 6:** Verkkorakenteen muodostuminen. [Mukaillen lähdettä 1, s. 338]

Vuonna 1839 keksittiin ensimmäisenä luonnonkumin vulkanointi rikillä. Sen jälkeen vulkanointiprosessi on ollut jatkuvassa kehityksessä, minkä seurauksena on kehitetty synteettisten kumien vulkanointi sekä rikin lisäksi myös muita aineita on otettu käyttöön vulkanointiaineena. [1, s. 337]

Vulkanointiprosessia tutkitaan ja ennustetaan makroskooppisesti reometrin avulla. Se on laboratoriolaitte, jossa raakakuminäyte vulkanoidaan isotermisesti vakio­lämpötilassa. Testin aikana mitataan materiaalin vääntömomenttia dynaamisesta vääntövoimaa vastaan ajan funktiona. Tuloksena saadaan reometrikäyrä, joka on esitetty kuvassa 7. [4, s. 84–85]



**Kuva 7:** Reometrikäyrän esimerkki.

Vulkanoitumiskäyrän arvot antavat hyvän kuvan kyseisen kumisekoituksen ristisiltojen muodostumisen kinetiikasta sekä materiaalin fysikaalisten ominaisuuksien muutoksista vulkanoitumisen edetessä, ja sen avulla voidaan ennustaa koko renkaan vulkanoitumista.

### 3.1 Vulkanointiprosessi

Vulkanointiprosessi jaetaan kolmeen osa-alueeseen, joita ovat

- induktiojakso
- vulkanoitumisaste
- vulkanoitumisnopeus.

Valmis rengastuote sisältää paljon pieniäkin yksityiskohtia. Jotta kumituotteesta tulee tarkoituksen mukainen, on kumin virrattava paiston alussa niin kauan, että se täyttää muotin kaikki kohdat [1, s. 340]. Kuvasta 7 nähdään, että vulkanoitumisen aluksi näytteen virtausta vastustava voima vähenee, eli materiaalin virtaavuus paranee. Tämä johtuu lämmön aiheuttamasta kumin viskositeetin laskusta. Ristisiltojen syntyminen kuitenkin vuorostaan huonontaa kumin virtaavuutta [4, s. 85]. Kumisekoitukselle ominaisen minimikohdan jälkeen ristisiltoja on muodostunut riittävästi kompensoimaan lämmön aiheuttaman viskositeetin laskun ja reometrikäyrä alkaa nousta. Ajanjaksoa, jolloin

kumin virtaaminen on riittävää eikä vulkanoitumisreaktio ole edennyt liian pitkälle, kutsutaan induktiojaksoksi.

Induktiojakson pituus kertoo kumin vulkanoitumisherkkyydestä. Mitä pidempi induktiojakso on, sitä pidempään kumia voidaan käsitellä tietyssä lämpötilassa ennen kuin vulkanoituminen on edennyt tasolle, jolloin siitä on haittaa. Jos taso saavutetaan liian nopeasti, sekoitus ei säily ja vulkanoituminen alkaa liian nopeasti. Tällöin kumi ei täytä muottia täydellisesti, ja lopullinen rengastuote sisältää virheitä. Näin ollen induktiojakson määrittäminen on vulkanoitumisprosessissa tärkeää. [4, s.33]

Vulkanoitumisen etenemistä voidaan määrittää vulkanoitumisasteen  $\alpha$  avulla. Se tarkoittaa tietylle paistojalle ominaista vulkanoitumistilaa, joka riippuu lämpötilasta ja paineesta [13]. Tässä työssä vulkanoitumisen alkutilanteena ( $\alpha = 0$ ) pidetään kohtaa, jolloin vääntövoima saavuttaa reometrikäyrällä minimikohtansa (kuva 6). Vuorostaan kohtaa, jolloin vääntövoima saavuttaa maksimiarvonsa, vulkanoitumisen ajatellaan olevan valmis ( $\alpha = 1$ ). Vulkanoitumisasteen suuruus eri kohdissa vulkanoitumisreaktiota lasketaan vääntömomenttien perusteella seuraavalla kaavalla 1:

$$\alpha_i = \frac{Vääntömomentti_i - Vääntömomentti_{min}}{Vääntömomentti_{max} - Vääntömomentti_{min}}, \quad (1)$$

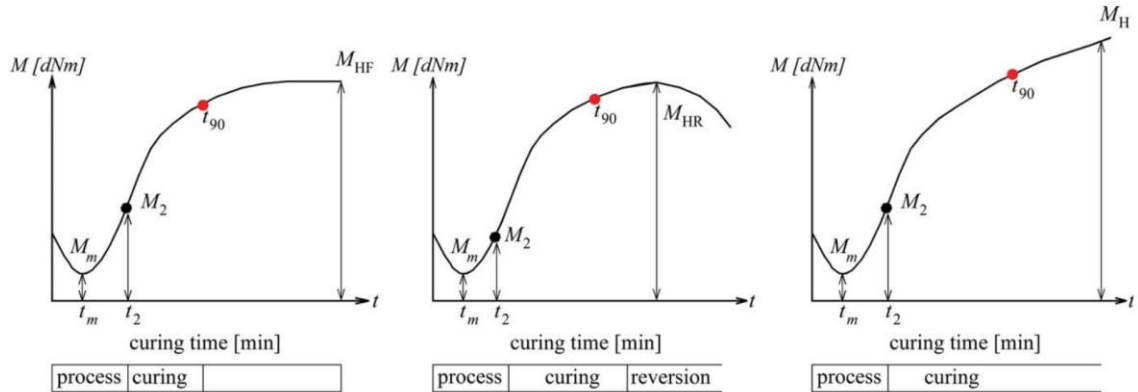
jossa alaindeksi "i" viittaa tiettyyn datasta saatavaan testiaikaan [14]. Induktiojakso päättyy rengasteollisuudessa kutsuttuun  $t_{10}$ -aikaan (kuva 7). Se tarkoittaa aikaa, kun kumin vulkanoitumisreaktio on edennyt 10 % eli vulkanoitumisaste on 0,1.

Induktiojakson jälkeen vulkanoitumisen nopeus kiihtyy ja kumin ristisiltojen lukumäärä nousee radikaalisti lyhyessä ajassa. Vulkanoinnin on oltava kuitenkin myös silloin hallittua, jotta vulkanoitumisprosessilla saavutetaan parhaimmat arvot. Toinen reometrikäyrältä määritettävä vulkanoitumissuure on  $t_{90}$ -aika, jota kutsutaan optimivulkanoinniksi [4, s. 86]. Se tarkoittaa aikaa, joka vastaa kumin vulkanoitumisastetta 0,9.

Kumin vulkanoitumisnopeus  $d\alpha/dt$  kohdassa  $i$  lasketaan kaavalla:

$$\frac{d\alpha}{dt_i} = \frac{\alpha_i - \alpha_{(i-1)}}{t_i - t_{(i-1)}}, \quad (2)$$

jossa  $t$  on aika [14]. Vulkanoituminen voi edetä kolmella eri tavalla, jotka ovat esitetty kuvassa 8.



**Kuva 8:** Vulkanoitumisen kolme eri vaihtoehtoa. [2]

Vasemmanpuoleinen kuvaaja kuvaa vulkanoitumisen ideaalia tilannetta. Silloin kumi saavuttaa täydellisen vulkanoitumisen  $t_{90}$ -ajan jälkeen hitaasti kapuamalla ja vulkanoitumisella saavutetut ominaisuudet säilyvät ajasta riippumatta. Usein kuitenkin liian pitkällä paistoajalla (*overcure*) voi tapahtua reversio, joka on epätoivottu reaktio [1, s 340]. Se on kuvattuna kuvassa 8 keskimmäisenä. Tämän päivän tutkimusten perusteella ilmiötä voidaan selittää ristisiltojen termisellä hajoamisella [15]. Reversiota esiintyy erityisesti luonnonkumin rikkivulkanoinnin yhteydessä sekä yli 155 °C vulkanoitilämpötiloissa [1, s. 340]. Kolmas vaihtoehto vulkanoitumiselle on kuvassa 8 oikeanpuoleisena. Silloin kumi ei saavuta maksimiominaisuuksiaan ollenkaan ja vulkanoitumiskäyrä vain jatkaa nousemistaan.

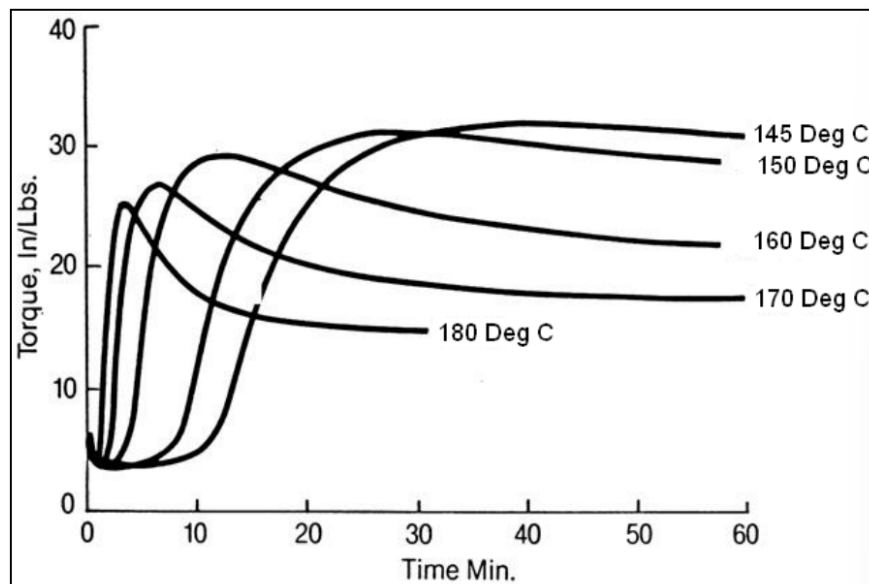


Vulkanointi on lämpötilariippuvainen kemiallinen reaktio. Sen nopeus riippuu käytetystä lämpötilasta, jota kuvataan lämpötilavakiolla  $C$ . Lämpötilavakion arvo kertoo sen, kuinka paljon ajallisesti nopeammin tai hitaammin sama vulkanoitumisaste saavutetaan, jos lämpötilaa muutetaan  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . Sen suuruus on elastomeereista ja sekoituksesta riippuvaa, ja on usein välillä 1,5–2,5. Jos lämpötilavakio on 2, nostamalla vulkanointilämpötilaa  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , vulkanointiaika puolittuu. [4, s.86] Tietylle kumisekoitukselle lämpötilavakio määritetään vulkanoimalla kaksi sekoituksen näytettä eri lämpötiloissa, ja vertaamalla niiden reometrikäyrien arvoja kaavan 3 mukaan:

$$\frac{t_2}{t_1} = C^{(\theta_1 - \theta_2)/10}, \quad (3)$$

jossa  $t_1$  ja  $t_2$  ovat tietyn vulkanoitumisasteen saavuttamiseen menneet ajat lämpötiloilla  $\theta_1$  ja  $\theta_2$  [16].

Kuvassa 9 on esitetty saman kumiseoksen reometrikäyriä eri lämpötiloilla. Kumin optimaaliset ominaisuudet saavutetaan helpoimmin, kun vulkanointi tapahtuu mahdollisimman matalassa lämpötilassa [17]. Silloin reaktio etenee hitaammin ja reversion välttäminen on helpompaa. Kuitenkin tuottavuuden kannalta on hyödyllisintä käyttää korkeita vulkanointilämpötiloja, jotka lyhentävät vulkanointiaikaa. Korkeiden lämpötilojen käyttäminen kuitenkin herkistää reversiolle, jolloin optimivulkanointiajan määrittämisen merkitys korostuu.



**Kuva 9:** Lämpötilan vaikutus vulkanoitumiseen. [17]

Kuvasta 9 havaitaan myös, että matalilla vulkanointilämpötiloilla saavutetaan korkeampia lujuuksia. Sen myötä vulkanointilämpötilaa valittaessa on tarkasteltava myös lämpötilan vaikutusta saavutettaviin materiaaliominaisuuksiin.

### 3.2 Vulkanointisysteemin aineet

Vulkanointisysteemin funktio on muodostaa ristosiltoja yhdisteen vierekkäisten polymeeriketjujen välille. Systeemi muodostuu kolmesta komponentista: (1) vulkanointiaineet; (2) kiihdyttimet ja (3) aktivaattorit. [1, s. 449]

Vulkanointiaineilla tarkoitetaan kemikaaleja, jotka vaaditaan ristosiltojen muodostumiseen. Niiden valinta riippuu kumisekoituksen elastomeereista [18, s. 42], mutta yleisimmin kumiteollisuudessa käytetään ortorombista rikkiä, amorfista rikkiä tai peroksideoja [1, s.437]. Tässä työssä vertaillaan vulkanointiaineena vain rikin kahta eri muotoa.

Rikki on vanhin ja käytetyin kumiteollisuuden vulkanointiaine [4, s. 87]. Se on alkuaine, jota esiintyy luonnossa sekä alkuaineena että yhdisteinä. Rikin yleisin vulkanointiaineena käytetty muoto on  $\alpha$ -rikki [19, s. 130], jossa kahdeksan rikkiatomin rengasmolekyylit,  $S_8$ , muodostavat ortorombisen kiderakenteen [4, s. 42]. Ortorombinen rikki on huoneenlämpötilassa stabiili, jonka sulamispiste on  $112,8\text{ }^\circ\text{C}$  [18, s.130]. Se liukenee kumiin tiettyihin pitoisuuksiin asti, ja esimerkiksi luonnonkumiin liukenevuus on 2,0 phr [1, s. 454]. Vulkanointireaktiossa ortorombisen rikin rengasrakenne aukeaa, mikä mahdollistaa ristosiltojen syntymisen [4, s. 87].

Korkeammissa rikkipitoisuuksissa on käytettävä rikin amorfista muotoa, joka on liukenematon kumiin. Sillä on metastabiili polymeerirakenne, jonka moolimassa on 100 000–300 000 [18, s. 42]. Liukenemattomuuden takia amorfinen rikki estää ns. rikkihärmän (engl. sulfur bloom) muodostumisen renkaan pinnalle [18, s. 42, 20]. Rikkihärmä on epätoivottua rengasteollisuudessa, sillä se laskee kumin pinnan tarttuvuutta [20]. Rikki toimii vulkanointiaineena kuitenkin vain silloin, kun elastomeeriketjuissa on tyydyttymättömiä kaksoissidoksia hiiliatomeiden välillä [17].

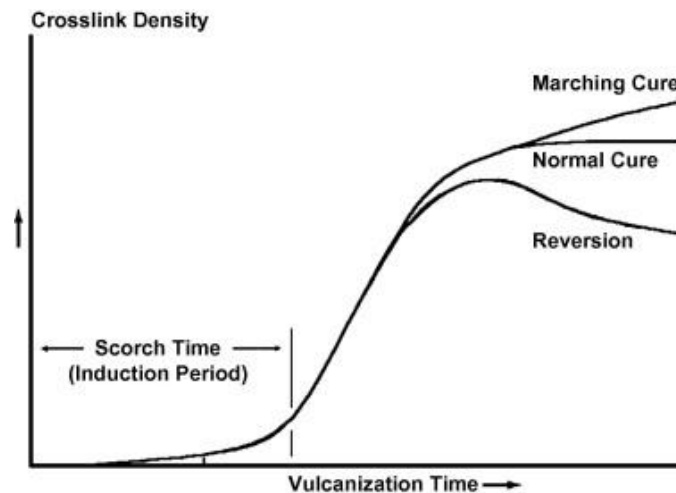
Pelkällä rikillä tapahtuva vulkanointi on hyvin hidaski reaktio ja voi kestää jopa useita tunteja korotetussa lämpötilassa ( $140^\circ\text{C}$  tai enemmän) [21]. Sen lisäksi, että se ei ole taloudellisesti kannattavaa, ristosiltojen pitkä altistaminen korkealle lämpötilalle ja hapelle johtaa oksidatiiviseen hajoamiseen, mikä puolestaan johtaa huonoihin mekaanisiin ominaisuuksiin [21]. Minimoidakseen ristosiltojen hajoamista ja nopeuttaakseen reaktiota, kumisekoitukseen lisätään kiihdyttäjiä. Ne määritellään yhdisteiksi, jotka nostavat vulkanointinopeutta sekä mahdollistavat vulkanoinnin sekä matalammassa lämpötiloissa että paremmalla tehokkuudella [17, 21]. Kiihdyttimet myös nostavat ristosilloitustihyettä, eli ristosiltojen lukumäärää suhteessa polymeerin massan tai tilavuuteen [1, s. 454]. Lisäksi kiihdyttimien käyttäminen vähentää ristosiltojen syntymiseen tarvittavan rikin määrää, mikä vuorostaan parantaa vulkanoidun kumin ikääntymisominaisuuksia [17, 21]. Niillä voidaan myös säätää induktioajan pituutta [17].

Kiihdyttäjiä on kahdenlaisia, primäärisiä ja sekundäärisiä, ja niiden eri yhdistelmillä ja pitoisuuksilla voidaan säätää reaktion vulkanointiaikaa. Primäärisiä kiihdyttäjiä voidaan käyttää kumiseoksissa yksinään, ja niiden vaikutus vulkanoitumiseen on yleensä pitkä induktiojakso sekä nopea vulkanoituminen [22]. Ne ovat siis riittävän aktiivisia tuottamaan halutut vulkanointiasteet tietyssä ajassa. Primäärisen kiihdyttimen määrä kumisekoituksissa on tyypillisesti 0,5–1,5 phr [17]. Tyypillisiä primäärisiä kiihdyttäjiä ovat sulfidiamidit, kuten sykloheksyylibentsotiatsolisulfenamidi (*CBS*), ja thiatsolit, kuten dithiobisbenzothiatsoli (*MBTS*) [22]. Sekundäärisiä kiihdyttäjiä käytetään primääristen kiihdyttimien kanssa, ja niiden tarkoitus on aktivoida primääristä kiihdytintä sekä kasvattaa vulkanointinopeutta oleellisesti. Sekundäärisen kiihdyttimen osuus on yleensä 10–40 % primäärisen kiihdyttimen määrästä. Oikealla suhteella kiihdyttäjiä voidaan saada aikaan synergia vaikutus eli seoksen vaikutus on yhdessä tehokkaampi kuin kummankaan komponentin vaikutus olisi yksinään [4, s. 91, 18, s. 44–45]. Kolme tärkeintä sekundääristen kiihdyttimien luokkaa ovat guadiinit, thiutamit ja dithiocarbamatit [22].

Kolmas vulkanointisysteemin aine on aktivaattorit. Niiden tarkoitus vulkanointisysteemissä on aktivoida kiihdyttäjiä muodostamalla niiden kanssa välikompleksin. Muodostunut yhdiste reagoi tehokkaammin rikin kanssa, ja parantaa sen myötä koko vulkanointiprosessin tehokkuutta. Yleisimpiä aktivaattoreita rikkivulkanoinnissa ovat sinkkioksidi, *ZnO*, ja steariinihappo, *StH*. [1, s. 450–453, 18, s. 46]

### 3.3 Luonnonkumin ristosilloitus

Kumin ominaisuuksien muutos vulkanoinnin aikana perustuu kemialliseen prosessiin, jossa polymeeriketjujen välille muodostuu 1–8 rikin siltoja lämmön vaikutuksesta [3]. Ristisiltojen lukumäärää suhteessa polymeerin massan tai tilavuuteen kutsutaan ristisilloittumistiheydeksi. Sen suuruutta voidaan arvioida reometrikäyrästä saatavilla tiedoilla. Ristisilloittumistiheys korreloi suoraan kumin mitatun vääntömomentin suuruuteen, ja reometristä saadut tiedot voidaan muuttaa ristisilloittumistiheydeksi (kuva 10).

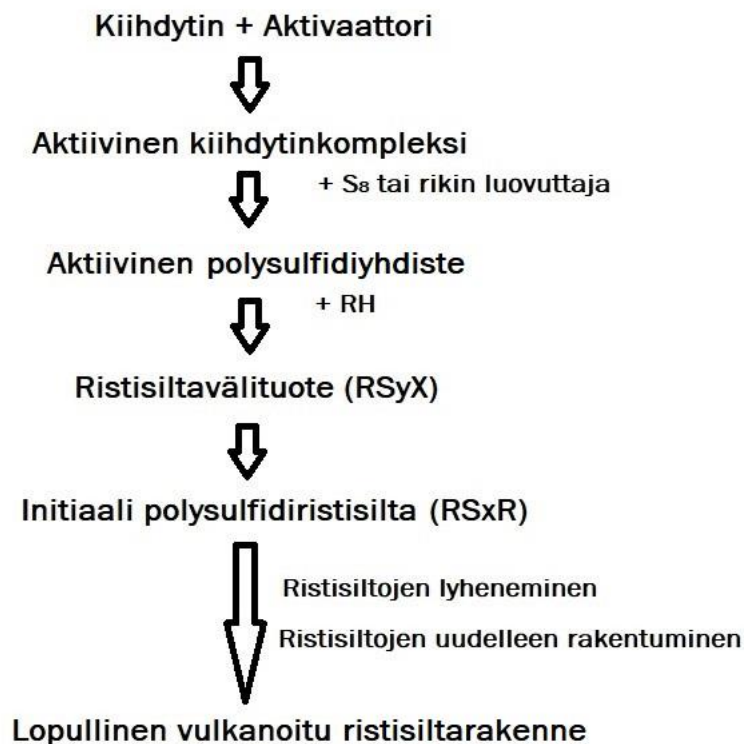


**Kuva 10:** Reometrikäyrä ristisilloittumistiheydestä suhteutettuna aikaan. [1, s. 344]

Vaikka vulkanointireaktiota on hyödynnetty kumiteollisuudessa jo toista vuosisataa, ei sen tarkkoja mekanismeja tunneta analyttisesti vielä nykypäivänäkään [2, 23]. Tämän päivän tutkimusten perusteella radikaalimekanismia pidetään yhtenä tärkeimmistä reiteistä saavuttaa ristisiltarakenne rikkivulkanoidulle luonnonkumille [24]. Vulkanoinnin aikana tapahtuu samanaikaisesti kolme kilpailevaa reaktiota:

- ristisilloittuminen,
- desulfurisaatio,
- hajoaminen [17].

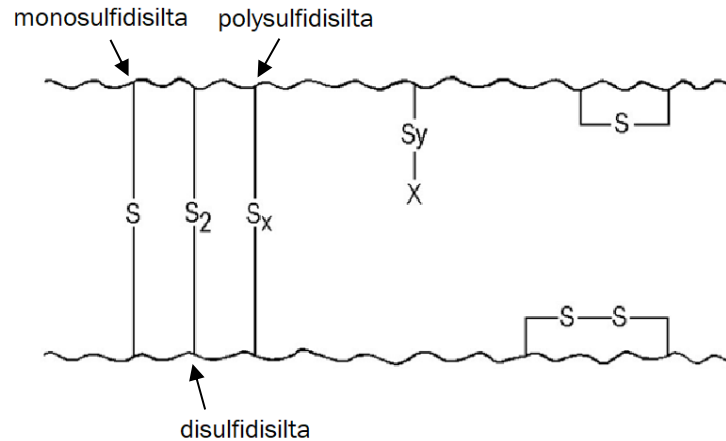
Ristisilloittumisen reaktioaskeleet ovat esitetty kuvassa 11: (i) aktiivisen kiihdytinkompleksin syntyminen kiihdyttimien ja aktivaattoreiden välisessä reaktiossa; (ii) muodostunut kompleksi reagoi rikin kanssa muodostaen aktiivisen polysulfidiyhdisteen; (iii) aktiivisen polysulfidiyhdisteen ja polymeerin kaksoissidoksen välinen reaktio, joka muodostaa ristisiltävälituotteen  $R-S_y-X$ ; ja (iv) välituote reagoi toisen polymeeriketjun kaksoissidoksen kanssa muodostaen alustavan ristisillan polymeeriketjujen välille  $R-S_x-R$  ( $x < y$ ). Tämän jälkeen polymeeriketjujen väliset ristisillat lyhenevät ja järjestyvät uudelleen. [3]



**Kuva 11:** Rikkivulkanoinnin reaktioaskeleet. [mukaillen lähdettä 3]

Vulkanoitumisreaktiossa muodostuu ensimmäisenä pääasiassa pitkiä polysulfidisiltoja. Yhden ristisillan rikkiatomien lukumäärä riippuu käytetystä vulkanointisysteemistä. Jos rikkivulkanoinnissa ei käytetä kiihdytintä, rikkiatomeja on noin 40–45 jokaista ristisiltaa kohtaan. Mitä enemmän kiihdyttimiä ja aktivaattoreita käytetään, sitä lyhyempiä ensimmäisenä vulkanoitumisessa muodostuvista ristisilloista tulee. Esimerkiksi vulkanointisysteemissä, jossa rikin määrä on alle 0,4–0,5 phr ja kiihdyttimien määrä vuorostaan 2,5–5,0 phr, muodostuu 4–5 rikkiatomin siltoja. [17]

Jos muodostuneet ristosillat saavat tarpeeksi energiaa, voi niille tapahtua desulfuraatiota sekä hajoamista. Desulfuraatio tarkoittaa polysulfidiketjujen lyhenemistä ja rikkiatomien poistumista. Sen myötä voi muodostua disulfidisilloja, joissa on 2 rikkiatomi, ja edelleen monosulfidisilloja, joissa on vain 1 rikkiatomi. Ristosillat voivat myös hajota takaisin syklistiksi polysulfideiksi. Ristosilloittumisen epäonnistuminen tarkoittaa tilannetta, jolloin rikkisilta muodostuu renkaana samaan elastomeeriketjuun tai jää auki toisesta päästä. Erilaiset ristosillat ovat esiteltynä kuvassa 12. [17]



**Kuva 12: Erilaiset vulkanoinnissa muodostuvat ristosillat.**

Rikkisillan pituudella on vaikutusta kumin ominaisuuksiin. Mitä pidempiä sillat ovat, sitä herkempiä ne ovat termiselle hajoamiselle eli ristosillan hajoaminen vaatii vähemmän energiaa. Jos siis tuotteelta vaaditaan lämmönkestävyyttä, rikkivulcanoinnilla pyritään luomaan mahdollisimman lyhyitä ristosilloja elastomeeriketjujen välille. Lyhyillä ristosilloilla, kuten monosulfidisilloilla, on kuitenkin polysulfidisilloja huonompi väsymiskestävyys sekä kumin kovuus nousee. Ristosiltojen hajoaminen vuorostaan huonontaa kumin lujuutta, sitkeyttä sekä kulutuskestävyyttä. [1, s.444]

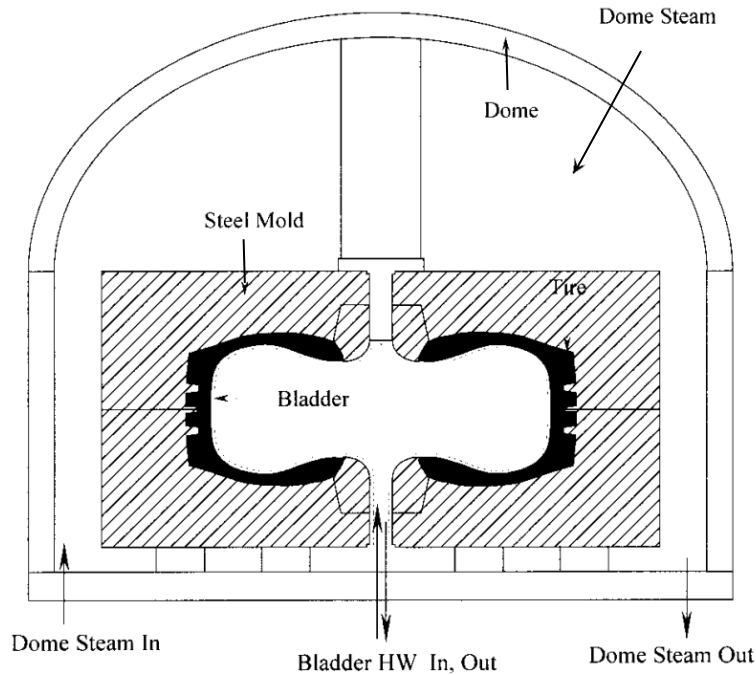
## 4. RENKAAN MUOTTIPURISTUS

Lopullisia kumituotteita voidaan valmistaa useilla erilaisilla valmistusmenetelmillä ja vulkanointitekniikoilla. Renkaiden valmistuksessa käytetään kumiteollisuuden yleisintä ja yksinkertaisinta valmistusmenetelmää eli muottituotantoa. Muottipuristusta. Muottien avulla valmistetuille tuotteille on tyypillistä, että niiden mitat saadaan hyvin tarkoiksi ja muotissa tapahtuu sekä muotoilu että vulkanointi [4, s. 129]. Renkaat valmistetaan yleensä muottipuristuksena, jossa raaka-aineesta valmistettua rengasaihiota (kuva 14) puristetaan ja siihen johdetaan lämpöä kahdesta suunnasta.



*Kuva 13: Renkaan aihiota. [25]*

Muottipuristus on syklinen tuotantotapa, jonka sykliin kuuluvat muotin täyttäminen, paisto sekä tuotteen poistaminen [4, s. 169]. Kuvassa 15 on poikkileikkaus renkaan muottipuristuksesta. Tuotantoprosessissa ensimmäisenä rengasaihio, joka on esitetty kuvassa 15 mustalla, asetetaan kaksiosaiseen, metallista valmistettuun muottiin. Muotin pintaan on kuvioituna renkaaseen halutut kulutus- ja sivupinnat. Muotti on merkitty kuvassa 15 katkoviivaisella alueella.



**Kuva 14:** Poikkileikkaus renkaan muottipuristuksesta. [26]

Tuotantoprosessin toista vaihetta kutsutaan paistoksi. Sen aikana rengasaihio muotoutuu ja vulkanoituu rengastuotteeksi paineen ja lämmön avulla. Renkaiden valmistukseen käytettävässä muottipuristuksessa rengasaihiota puristetaan kahdesta suunnasta. Aihion sisäpuolelle asetetaan sisäkumi (engl. bladder), jonka tarkoitus on työntää rengasaihiota sisäpuolelta kohti metallimuottia, sekä johtaa kumiin lämpöä sisäkumin sisällä kiertävästä kuumasta vedestä. Ulkopuolelta rengasaihiota puristaa muotin ympärillä oleva puristinkupu (engl. dome). Sen funktio on puristaa muotti kiinni ja aiheuttaa rengasaihioon haluttu paine yhdessä sisäkumin kanssa. Haluttu paine saavutetaan, kun rengasaihion raaka-ainemassaa on 5–10 % ylitäyttöä muotin tilavuuteen verrattuna. Ylimääräinen kumi menee paiston aikana purseena metallimuotissa sijaitseviin, sille tarkoitettuihin pieniin rakoihin. Ulkopuolelta rengasaihioon johdetaan lämpöä puristinkuvun sisällä kiertävästä kuumasta höyrystä, joka johtuu kumiin metallimuotin läpi. Paiston jälkeen puristinkupu avataan, ja rengastuote poistetaan muotin sisältä. [4, s. 129–130, 26]



Paiston parametreja, kuten paine, lämpötila ja aika, kutsutaan paisto-ohjelmaksi. Jokaisella renkaalla on sille ominainen paisto-ohjelma, jonka avulla rengastuote saa lopulliset ominaisuutensa. Paineella rengastuote saa muotonsa, ja riittävän korkealla lämpötilalla kumissa tapahtuu vulkanoitumisreaktio. Renkaan vulkanoitilämpötila on tyypillisesti 160 °C [26].

Paiston kokonaisaika tarkoittaa aikaa muotin sulkemisesta muotin avaamiseen. Se määritetään rengastuotteen koon, käytetyn lämpötilan sekä halutun vulkanoitumisasteen perusteella. Lisäksi kokonaisaikaa määritettäessä on huomioitava lämmön johtuminen rengasaihiossa ja muottipuristimessa [13]. Koska kumi johtaa materiaalina huonosti lämpöä, muotista poistettu kappale säilyttää lämpönsä suhteellisen pitkään. Vulkanointireaktion katsotaan päättyvän vasta, kun kumi on jäähtynyt lähelle ympäristön lämpötilaa ja vulkanoituminen tapahtuu enää vain erittäin hitaasti [16]. Tämä huomioidaan paistoajassa siten, että renkaan vulkanoitumisreaktio etenee muotissa vain 90 % tasolle [4, s.138]. Sen jälkeen muotti avataan, ja jälkilämpö vie reaktion loppuun eli 100 % tasolle.

Yksinkertaisin menetelmä selvittää tietylle renkaalle oikea paisto-ohjelma on valmistaa useita aihioita sen kumisekoituksesta, ja suorittaa aihioille paistoprosessit eri paisto-ohjelman parametreilla. Paistojen jälkeen renkaista sahataan edustavat näytteet, joille tehdään tarvittavat kokeet. Kokeista saatavien tietojen avulla etsitään mahdollisimman taloudelliset parametrit, joilla renkaassa saavutetaan haluttu vulkanoitumisaste. Menetelmää voi kehittää esimerkiksi Han et al. kuvaamalla tavalla [26], ja asettaa termopareja eri osiin aihiota paiston ajaksi. Termopareilla saadaan renkaiden eri osista lämpötila-aikaprofiilit, jotka muutetaan vulkanoitumisasteiksi jonkin vulkanoitumiskinetiikan perusteella.

Täysin kokeellinen tapa on kuitenkin kokonaisuudessaan kallis, aikaa vievä sekä aiheuttaa suuret materiaalihukat. Jokainen epäonnistunut paistokoe vaatii materiaaleiltaan sekä työmäärältään saman verran kuin kyseisen renkaan normaali tuotantoprosessi vaatisi. Tämän vuoksi on tuotava kokeellisen menetelmän rinnalle renkaan vulkanointiprosessin ennustaminen etukäteen, jotta optimaalinen paisto-ohjelma saadaan määritettyä pienemmällä määrällä paistokokeita.

Yksi keino ennustaa renkaan vulkanoitumisaikaa on hyödyntää reometrikokeista saattavia tietoja. Kumisekoituksesta valmistetaan näytteet, jotka vulkanoidaan reometrissä tietyssä lämpötilassa. Kun olettaa, että koko aihion kumi noudattaa reometrikokeista määritettyä vulkanoinnin lämpötilavakiota  $C$ , reometrikokeesta saatu kumisekoituksen  $t_{90}$ -arvo muutetaan paistopuristimen paistolämpötilan  $t_{90}$ -arvoksi kaavan 3 mukaisesti. Kun vielä olettaa kumin vulkanoituvan koko aihion läpi näytteen tavoin, renkaan paistoaika saadaan kaavalla

$$t_{90,r} = t_{90,n} * \frac{l_{a,max}}{l_{n,max}}, \quad (4)$$

jossa  $t_{90,r}$  on renkaan vulkanoitumisaika 90 % -vulkanoitumiseen,  $t_{90,n}$  näytteen aika 90 % -vulkanoitumiseen,  $l_{a,max}$  aihion paksuimman kohdan mitattu pituus ja  $l_{n,max}$  näytteen paksuus.

Aiemmin esitellyt kaavat eivät kuitenkaan ota huomioon sitä, että rengasaihion paistoprosessi ei tapahdu isotermisissä olosuhteissa, toisin kuin reometrikokeet. Isotrooppisten kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien saavuttaminen vaatii homogeenisen vulkanoitumisasteen jakautumisen koko kumituotteeseen [13]. Etenkin paksun kumituotteen, kuten renkaan, kohdalla niiden saavuttaminen ei ole yksiselitteistä. Kumin huonon lämmönjohtavuuden takia renkaan keskiosa saavuttaa halutun vulkanoitilämpötilan huomattavasti myöhemmin kuin sen pintaosat. Samaan aikaan on vältettävä pinnan ylivulkanoituminen ja reversio. Ei-isotermiselle paistolle paistoaika puristimen lämpötilassa,  $\theta_p$ , saadaan kaavalla

$$t_{eq}(\theta_p) = \int_0^t C^{(\theta-\theta_p)/10} dt, \quad (5)$$

jossa  $\theta$  on lämpötila, jossa optimoitu vulkanointi on jo suoritettu, esimerkiksi reometrillä. Integraali lasketaan numeerisesti ajalle, jolloin komponenttia paistetaan puristimessa, sekä muotin avauksen jälkeiselle jäähtymiselle ympäristön lämpötilaan. Puristimen lämpötila,  $\theta_p$ , voidaan määrittää esimerkiksi kokeellisesti termopareilla. [16]

## 5. VULKANOINTIPROSESSIN TERMODYNAAMIS- SET PARAMETRIT

Lopullisen renkaan ominaisuuksiin vaikuttaa usea tekijä sen valmistusprosessissa. Jo heti kumin sekoittaminen on monimutkainen, -osainen ja vaativa prosessi, joten täysin homogeenisen seoksen saaminen on haastavaa. Suurin ominaisuuksiin vaikuttava tekijä on kuitenkin paistoprosessilla saavutettava vulkanoitumisaste, jonka optimoitu arvo saavutetaan oikealla paisto-ohjelmalla [26]. Renkaan monet kerrokset ja haastavat pintamallit tuovat kuitenkin oman haasteensa oikean paisto-ohjelman löytämiseen. Kokeellisen ennustamisen lisäksi on tarpeellista tarkastella lämpövirran etenemistä renkaassa mallintamalla lämpövirtaa matemaattisesti käyttäen numeerisia tekniikoita.

### 5.1 Yksiaksiaalinen lämpövirta

Erilaisia matemaattisia malleja ja differentiaalisia yhtälöitä on kehitetty määrittämään lämpövirtaa kumin läpi. Eräs differentiaalinen yhtälö kuvaamaan yksiaksiaalista lämpövirtaa kumin läpi on

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \dot{Q}, \quad (6)$$

jossa  $\theta$  on lämpötila,  $t$  on aika,  $x$  on paikka,  $\lambda$  lämmönjohtavuus,  $c$  ominaislämpökapasiteetti,  $\rho$  on tiheys ja  $\dot{Q}$  materiaalin itse generoivan lämmön nopeutta, kuten esimerkiksi vulkanoinnista vapautuva lämpö [16]. Yhtälön ratkaisun saaminen vaatii lämmönsiirtomekanismin ja vulkanoitumisreaktion kinetiikan lisätarkastelua.

#### 5.1.1 Termiset ominaisuudet

Yhtälössä 6 on kolme termistä ominaisuutta; tiheys, lämpökapasiteetti ja lämmönjohtavuus. Kumin tiheys tyypillisesti laskee lämpötilan noustessa. Rengas kuitenkin vulkanoidaan muottipuristimessa, jonka tilavuus on koko prosessissa lähes sama. Muottipuristimen aiheuttama paine renkaaseen kompensoi muutoksen ja tiheyden ajatellaan olevan vakio. [27, 28] Kokeelliset mittaukset ovat tosin paljastaneet, että kumin tiheys riippuu lämpötilan lisäksi myös lineaarisesti ristosiltojen tiheydestä

$$\rho(\alpha) = (1 - \alpha)\rho_u + \alpha\rho_c, \quad (7)$$

jossa  $\alpha$  on vulkanoitumisaste,  $\rho_u$  aihion tiheys (engl. uncured,  $\alpha = 0$ ) ja  $\rho_c$  täysin paistetun kumin tiheys (engl. cured,  $\alpha = 1$ ) [28].

Kumin ominaislämpökapasiteetti  $c$  muuttuu paiston aikana sekä lämpötilan [27, 28] että ristosilloitustiheyden mukaan [28]. Sille saadaan kaava

$$c(T, \alpha) = (1 - \alpha)c_u(T) + \alpha c_c(T), \quad (8)$$

jossa  $c_u$  on aihion (engl. uncured,  $\alpha = 0$ ) ja  $c_c$  on täysin paistetun kumin (engl. cured,  $\alpha = 1$ ) lämpökapasiteetit lämpötilan funktiona [26, 27]. Koska  $c_u$  ja  $c_c$  ovat lämpötilariippuvaisia parametrejä, ne voidaan joko testata kokeellisesti [27] tai laskea kumisekoituksen osakomponenttien ominaislämpökapasiteettien avulla [16] kaavalla

$$c = w_1 c_1 + w_2 c_2 + w_3 c_3 + \dots, \quad (9)$$

jossa  $w_1, w_2, w_3$  jne. ovat ainesosien paino-osuuksia ja  $c_1, c_2, c_3$  jne. ovat niiden ominaislämpökapasiteetteja.

Myös lämmönjohtavuus  $\lambda$  muuttuu ominaislämpökapasiteetin tapaan sekä lämpötilan että ristosilloitustiheyden mukaan, jolloin sille saadaan seuraava relaatio:

$$\lambda(T, \alpha) = (1 - \alpha)\lambda_u(T) + \alpha\lambda_c(T) \quad (10)$$

jossa  $\lambda_u$  on aihion ja  $\lambda_c$  täysin paistetun kumin lämmönjohtavuudet.  $\lambda_u$  ja  $\lambda_c$  ovat lämpötilariippuvaisia parametrejä, jotka tulee testata kokeellisesti testata. [27]

### 5.1.2 Reaktion lämmönvapautusnopeus

Yhtälön 6 seuraava tarkasteltava termi on vulkanointireaktion lämmönvapautusnopeus,  $\dot{Q}$ . Koska paiston aikana tapahtuvat kemialliset reaktiot ovat eksotermisia, kumin lämpövirtaa laskiessa on huomioitava myös materiaalin itse tuottama lämpö [16]. Se riippuu vulkanointumistilasta ja  $\dot{Q}$ :n arvo tietyllä hetkellä voidaan laskea seuraavalla yhtälöllä:

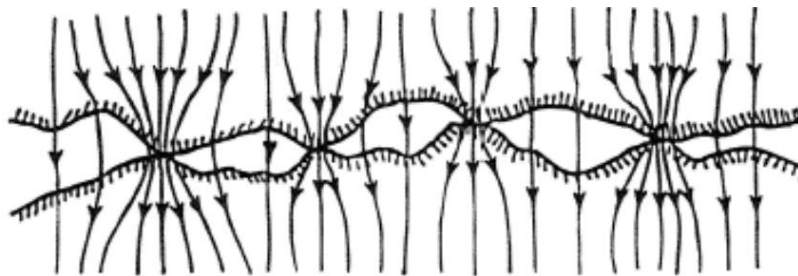
$$\dot{Q} = Q_\infty \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \quad (11)$$

jossa  $d\alpha/dt$  vulkanointireaktion nopeus ja  $Q_\infty$  on reaktion kokonaislämpö kumin tilavuusyksikköä kohti [27].  $Q_\infty$  voidaan mitata esimerkiksi differentiaalisella pyyhkäisykalometrillä, DSC (engl. differential scanning calorimeter). DSC mittaa energiaa, joka siirtyy näytteeseen tai näytteestä, joka muuttuu fysikaalisesti tai kemiallisesti [29]. Useimmissa tutkimuksissa  $Q_\infty$  arvo oletetaan nolaksi, mutta se vaihtelee todellisuudessa välillä  $1 - 20 \frac{J}{g}$  riippuen renkaan kumisekoituksesta [16].

### 5.1.3 Termiset kontaktipinnat

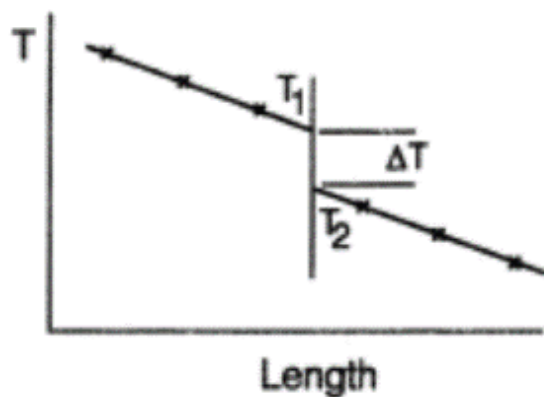
Kolmas tarkasteltava, paistoprosessiin liittyvä osa ovat kumin ja paistomuotin kontaktipinnat. Rengasta vulkanoidaan muottipuristimessa sekä ulko- että sisäpuolelta. Jotta kumin läpi virtaavaa lämpövirta voidaan laskea, on tiedettävä kontaktipintojen välinen lämmönjohtuminen.

Jos kahden materiaalien välillä on täydellinen kosketuspinta, kaikki lämpö kulkeutuu muotin pinnasta kumin pintaan. Sen seurauksena lämpötila ei tipu kontaktipinnalla ja kumin lämpövirran määrittämisessä voidaan käyttää muotin pinnasta mitattua lämpötilan arvoa. Todellisuudessa kahta materiaalia puristettaessa yhteen, kuitenkin vain pieni osa nimellisestä kosketuspinta-alasta on kosketuksessa toisiinsa johtuen kosketuspintojen epätasaisuudesta ja karheudesta [30, s. 1–2]. Niiden myötä materiaalien väliin jää ilmaa, jonka lämmönjohtavuus on kumiakin huonompi [31]. Kun materiaalien liitokseen kohdistetaan lämpövirta, sen johtuminen rajoittuu yleensä kosketuspisteiden läpi (kuva 17).



**Kuva 15:** Suurennettu kuva kahdesta kosketuksessa olevasta materiaalista [33].

Kosketuspisteiden määrä ja koko muodostavat todellisen kosketuspinnan, joka on huomattavasti pienempi kuin näennäinen kosketuspinta. Tämä rajallinen kosketuspinta-ala aiheuttaa termisen resistanssin, joka puolestaan aiheuttaa lämpötilaeron liitoksen muodostavien pintojen välille (kuva 17). [32, s. 150]



**Kuva 16:** Lämpötilan jakautuminen tasaisen kontaktipinnan läpi [33].

Kontaktipintojen välinen lämmönsiirtojohtuminen (engl. conductive heat transfer) voidaan määrittellä seuraavalla kaavalla:

$$Q = k_c(T_{A(1)} - T_{B(2)}) = k_c\Delta T, \quad (12)$$

jossa  $Q$  on kosketuksissa olevien kappaleiden välillä siirtynyt lämpö,  $k_c$  kontaktipintojen lämmönjohtavuus (engl. thermal contact conductance) ja  $T_{A(1)}$  sekä  $T_{B(2)}$  kontaktipintojen lämpötilat.  $k_c$ :n arvoon vaikuttaa merkittävästi prosessin paine, kontaktipintojen väli, lämpötila ja pintojen karheus. Sen arvo polymeeri-metallipinnassa vaihtelee välillä  $0.125 - 0.25 \text{ W/m}^2\text{K}$ . [27]

Kontaktipintojen lämmönjohtavuutta voidaan parantaa useilla tavoilla, esimerkiksi alentamalla lämpöresistanssia erilaisilla termisillä pinnoitemateriaaleilla (TIM) [34].

## 5.2 Kolmiulotteinen lämpövirta

Johtuen kumin huonosta lämmönjohtavuudesta ja vaihtelevista vulkanointiolosuhteista, tuotteen sisällä jokaisella kohdalla on ainutlaatuinen lämpöhistoria paistoprosessin aikana. Tämä johtaa epätasaisiin lämpötila- ja vulkanoitumisastejakaumiin, ja yksinkertaiset paistoarviokäyrät tasaisessa lämpötilassa ovat riittämättömiä arvioimaan vulkanointiastetta tai tarvittavaa aikaa optimoituun vulkanoitumiseen. [35]

Kolmiulotteinen muoto määrittämään kumin lämpövirtaa karteesisessä koordinaatiossa on

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q} [26, 27]. \quad (13)$$

Kolmiulotteinen lämpövirta voidaan ratkaista yksinkertaisissa tapauksissa analyttisesti tai se voidaan numeerisesti approksimoida esimerkiksi elementtimenetelmällä. Näiden ratkaiseminen ja lämpövirran mallintaminen vaatii lisätarkastelua.

## 6. YHTEENVETO

Renkaiden valmistusprosessin viimeisellä vaiheella, vulkanoinnilla, on tuotantoprosessin suurin merkitys lopullisen rengastuotteen materiaaliominaisuuksiin. Jotta ominaisuuksista saadaan halutun kaltaiset, on tärkeää tarkastella vulkanoinnin aikana tapahtuvaa kemiallista reaktiota eli polymeeriketjujen ristosilloittumista. Tässä työssä vulkanoitumisreaktiota lähestyttiin kirjallisuusselvityksenä reaktiokinetiikan ja termodynamiikan näkökulmista. Niiden avulla onnistuttiin määrittämään useita reaktion etenemiseen ja sen myötä optimivulkanointiaikaan vaikuttavia tekijöitä.

Ensimmäisenä työssä tarkasteltiin rikillä tapahtuvan ristosilloittumisen reaktiokinetiikkaa. Etenkin reaktiolämpötilan ja kumisekoituksessa olevien kiihdyttimien merkitykset nousivat esille määritettäessä  $t_{90}$ -aikaa. Jo 10 °C nosto reaktiolämpötilassa puolittaa ajan, jolla saavutetaan optimivulkanoituminen. Myös kiihdyttimien käyttö moninkertaistaa reaktionopeutta sekä niiden avulla säädetään induktiojakson pituutta, mitkä molemmat vaikuttavat optimivulkanointiaikaan. Käytetyllä lämpötilalla sekä kiihdyttimillä huomattiin olevan myös vaikutusta saavutettaviin materiaaliominaisuuksiin, kuten maksimilujuu-teen.

Kinetiikan jälkeen vulkanointia tarkasteltiin kumin läpi kulkevan lämpövirran näkökulmasta. Sen tärkeys korostuu rengasteollisuudessa, sillä materiaalina kumi johtaa huonosti lämpöä ja renkaat ovat paksuja kumituotteita. On löydettävä paistoaika ja -lämpötila, joilla sekä muotin pintaan kosketuksissa oleva kumi ei yli-vulkanoidu että kumimasan keskipisteessä oleva kumi vulkanoituu 90 %. Oikean paisto-ohjelman määrittäminen pelkästään kokeellisella tavalla todettiin olevan epätaloudellista ja aiheuttavan suuret materiaalihukat. Sen rinnalle on tuotava lämpövirran matemaattinen mallinnus, jonka avulla lasketaan  $t_{90}$ -ajalle teoreettinen arvo. Teoreettinen arvo edesauttaa oikean paisto-ohjelman määrittämistä vähemmällä määrällä paistokokeita.

Lämpövirtaa tarkasteltiin ensin yksiaksaalisesti, jonka määrittäminen vaatii kumin tiheyden, lämpökapasiteetin ja lämmönjohtavuuden tarkastelua. Koska niistä jokaisen arvo riippuu sekä lämpötilasta että ristosiltatiheydestä, työssä huomattiin optimivulkanointiajan laskemisen olevan monimutkaisempaa kuin työn alussa ajateltiin. Vulkanoinnin eteneminen riippuu samanaikaisesti sekä reaktiokinetiikasta että termodynamiikasta, jolloin on yhdistettävä kokeellisista reometrikokeista saatava tieto lämpövirran teoreettiseen mallintamiseen ja päinvastoin. Se, kuinka tarkasti niiden yhdistäminen on mahdollista, vaatii lisätutkimusta.

Työssä tarkasteltiin lisäksi lämpövirran etenemistä muotin ja kumin kontaktipintojen välillä. Sen suhteen on huomioitava, että todellinen kosketuspinta-ala on ilman pinnoite-materiaaleja nimellisestä kosketuspinta-ala pienempi, mikä aiheuttaa resistanssia lämmönjohtumiselle muotin ja kumin välillä. Haastetta vulkanointireaktion etenemiseen rengasaihiossa tuo myös renkaan paksuuden vaihtelu pinnanmuotojen vaihtelun myötä. Työssä esiteltiin viimeisenä kolmiulotteinen muoto määrittämään koko rengas-tuotteen läpi menevää lämpövirtaa. Se voidaan ratkaista numeerisesti approksimoimalla esimerkiksi elementtimenetelmällä, jonka ratkaiseminen vaatii lisätutkimusta.

Lisätutkimusta vaatii myös renkaan eri osien vaikutukset vulkanointireaktion etenemiseen. Rengas sisältää useita erilaisia kumisekoituksia riippuen siitä, millaisia ominaisuuksia kyseiseltä alueelta halutaan. Esimerkiksi renkaan pinnan kumisekoitus on erilainen kuin sivupinnan kumisekoitus. Tässä kirjallisuusselvityksessä oletetaan koko renkaan vulkanoituvan samalla tavalla, eikä lämpövirran erilaista etenemistä eri kumisekoituksissa oteta huomioon. Lisäksi rengas sisältää myös polymeerikangasta ja teräsvöitä, mitkä kummatkin johtavat materiaalina eri lailla lämpöä kuin kumi, ja vaikuttavat siten lämpövirran etenemiseen.

Vaikka vulkanointireaktion moniulotteisuus yllätti työn edetessä, työ onnistui kokonaisuutena hyvin. Siinä onnistuttiin määrittämään yleisimmät tekijät, jotka vaikuttavat optimivulkanointiajan laskemiseen. Niiden avulla on mahdollista ottaa ensimmäiset askeleet vulkanointiajan teoreettisen laskemisen suhteen, mikä vuorostaan edistää tuotekehityksen tehokkuutta ja vähentää tarvittavien paistokokeiden lukumäärää.



# LÄHTEET

- [1] B. Erman, J. E. Mark, C. M. Roland, *The Science and Technology of Rubber*, 2013, 4th edition, Oxford, England: Academic Press
- [2] F. Milani, G. Milani, Three-Function Numerical Model for the Prediction of Vulcanization-Reversion of Rubber During Sulfur Curing, *Journal of applied polymer science* 119.1, 2011, s. 419–437
- [3] M. D'Arienzo, B. Di Credico, P. Milana, S. Mostoni, R. Scotti, Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process, *Catalyst*, 2019, Vol.9 (8), s.664
- [4] T. Laurila, *Kumitekniikka, Lyhyt johdatus kumitekniikan perusteisiin*, 2007
- [5] I. Hudec, J. Kruželák, R. Sýkora, Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview, 2016, Vol.70 (12), s.1533-1555
- [6] Rubber elasticity, *Polymer Properties Database*, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 27.10.2022): <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/RubberElasticity.html#Rubber%20Elasticity>
- [7] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, 7th ed., Oxford University Press, Italy, 2002. s.748-750
- [8] Muovisanastoa, *Muoviteollisuus ry*, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 11.9.2022): <https://www.plastics.fi/fin/muovitieto/sanasto/>
- [9] J. L. Hamilton, *Natural Rubber: Properties, Behavior and Applications*, New York: Nova Publishers, 2016
- [10] NR – Natural Rubber IR – polyisoprene, *Polymer Properties Database*, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 11.9.2022): <http://polymerdatabase.com/Elastomers/Isoprene.html>
- [11] SBR – styrene butadiene rubber, *Polymer Properties Database*, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 11.9.2022): <https://polymerdatabase.com/Elastomers/SBR.html>
- [12] BR – polybutadiene, *Polymer Properties Database*, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 12.9.2022): <https://polymerdatabase.com/Elastomers/BR.html>
- [13] D. Wang, Q. Dong, Y. Jia, Mathematical Modelling and Numerical Simulation of the Non-Isothermal In-Mold Vulcanization of Natural Rubber, *Chinese journal of polymer science* 33.3, 2015, s. 395–403
- [14] A. Arrillaga, A. M. Zaldúa, A. S. Farid, Evaluation of Injection-Molding Simulation Tools to Model the Cure Kinetics of Rubbers, *Journal of applied polymer science* 123.3, 2012, s. 1437–1454
- [15] F. D. B. Sousa, A. Zanchet, C. H. Scuracchio, Influence of Reversion in Compounds Containing Recycled Natural Rubber: In Search of Sustainable Processing, *Journal of applied polymer science* 134.41, 2017, s. 45325

- [16] J. Gough, Calculation of Times and Temperatures for Press Vulcanization of Thick Rubber Pads, *Rubber chemistry and technology* 90.1, 2017, s. 89–107
- [17] Vulcanization & Accelerators, Nocil Limited, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 28.2.2023): <https://www.nocil.com/Downloadfile/DTEchnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>
- [18] M. Morton, *Rubber Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1999, 3rd edition
- [19] R. Laitinen, J. Toivonen, *Yleinen ja epäorgaaninen kemia*, 1982, 16. painos
- [20] A. S. Kuzminskiĭ, L. S. Feldšteĭn, S. A. Reĭtlinger, The Blooming of Sulfur and Other Ingredients from Compounded Stocks, *Rubber Chemistry and Technology* 35.1, 1962, s. 147–152
- [21] Accelerators for sulfur vulcanization of rubbers, Polymer Properties Database, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 28.2.2023): <https://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Vulcanization%20Accelerators.html>
- [22] Common accelerators for sulfur vulcanization, Polymer Properties Database, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 28.2.2023): <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Common%20Vulc%20Accel.html>
- [23] K. B. Tayeb, C. Eliard, H. Vezin, B. Gabrielle, E. Delebecq, E. Gomez, In Situ EPR Investigation of Sulfur Vulcanization Mechanism and Ageing Process, *Polymer degradation and stability* 203, 2022, s. 110066
- [24] C. Wonmun, The Main Mechanism and Cross-Linking Structure for Accelerated Sulfur Vulcanization, *e-journal of Soft Materials* 2, 2006, s. 47–55
- [25] Devdath Narayan, Apollo Tyres – Definitely at the Arrowhead, CarToq, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 27.2.2023): <https://www.cartoq.com/apollo-tyres-definitely-at-the-arrowhead/>
- [26] I. Han, C. Chung, H. Jeong, S. Kang, S. Kim, H. Jung, Optimal Cure Steps for Product Quality in a Tire Curing Process, *Journal of applied polymer science* 74.8, 1999, s. 2063–2071
- [27] M. H. R. Ghoreishy, M. Rafei, and G. Naderi, Optimization of the vulcanization process of a thick rubber article using an advanced computer simulation technique, *Rubber chemistry and technology* 85.4, 2012, s. 576–589
- [28] M. H. R. Ghoreishy, A State-of-the-Art Review on the Mathematical Modeling and Computer Simulation of Rubber Vulcanization Process, *Iranian polymer journal* 25.1, 2015, s. 89–109
- [29] M. A. Usmani, I. Khan, A. Haque, A. H. Bhat, D. Mondal, U. Gazal, 4 - Biomass-based composites from different sources: Properties, characterization, and transforming biomass with ionic liquids, *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, 2017, s. 45-76

- [30] A. Souza, P. Capela, V. Lopes, F. Prior, H. Puge, D. Soares, J. Teixeira, Thermal Contact Resistance Between Mold Steel and Additively Manufactured Insert for Designing Conformal Channels: An Experimental Study, *JOURNAL OF MANUFACTURING AND MATERIALS PROCESSING* 6.5, 2022. s. 99
- [31] MAOL-taulukot, 2014, 1.–3. painos, s. 78
- [32] S. C. Somé, D. Delaunay, J. Faraj, J. Bailleul, N. Boyard, S. Quilliet, Modeling of the Thermal Contact Resistance Time Evolution at Polymer–mold Interface During Injection Molding: Effect of Polymers' Solidification, *Applied thermal engineering* 84, 2015, s. 150–157
- [33] Thermal contact resistance, Thermopedia, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 1.10.2022): <https://www.thermopedia.com/content/1188/>
- [34] Thermal Management Theory--Thermal Conductivity Theories and Specific Thermal Management Methods for Thermal Design, Tayo wire clothing co, verkkosivu, Saatavissa (viitattu 28.2.2023): <https://www.twc-net.com/blog/2022/post-684.html>
- [35] M. H. R. Ghoreishy, G. Naderi, Three-Dimensional Finite Element Modeling of Rubber Curing Process, *Journal of elastomers and plastics* 37.1, 2005, s. 37–53