



KUMIN VULKANOINTI

Markku Prepula

Opinnäytetyö
Toukokuu 2013
Kemiantekniikan
koulutusohjelma
Kemiantekniikka

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tampere University of Applied Sciences

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka

Markku Prepula:
Kumin vulkanointi

Opinnäytetyö 51 sivua
Toukokuu 2013

Tämän opinnäytetyön tarkoitus oli selvittää kumin vulkanoinnin merkitys ja vulkanoinnin toteuttaminen. Myös eri kumityyppejä tutkittiin. Työ toteutettiin tutkimalla kirjallisuutta.

Vulkanoimalla eli ristisilloittamalla kumista tulee muotonsapitävä ja elastinen tuote. Kumisekoitukseen lisätty vulkanointiaine muodostaa sidoksia elastomeerimolekyylien välille eli ristisilloittaa kumin kolmiulotteiseksi verkoksi.

Vulkanoinnin ohella kumituotteen ominaisuuksiin vaikuttaa elastomeeri, josta kumisekoitus lisääaineinen on tehty. Erikois elastomeerit ovat ainakin joltakin ominaisuudeltaan kestävämpiä, mutta ne ovat myös kalliimpia, kuin yleis elastomeerit.

Rikki on käytetyin vulkanointiaine. Kaksoissidoksia sisältämättömät kumit vulkanoidaan peroksiedeilla tai korkeaenergisellä säteilyllä, halogeenipitoiset kumit metallioksidilla. Vulkanointiaineen ohella tarvitaan vulkanointia kiihdyttäviä aineita ja näiden kiihdyttäjien aktivaattoreita. Myös hidastaja-aineita käytetään lisäämään kumin työstöaikaa.

Yleisin kumituotteen valmistustapa on puristaminen muotissa. Kumituotteita valmistetaan myös kalanteroimalla ja ruiskupuristamalla. Muotissa puristamalla voidaan valmistaa tuotteita vain erä kerrallaan ja monesti vulkanointi tapahtuu samassa muotissa muotoilun ohella. Suulakepuristuksella ja kalanteroimalla tuotetaan profiileita ja mattoja tavoiteltavalla vakionopeudella eli jatkuvatoimisesti ja näiden tuotteiden vulkanointiin käytetään erillistä linjassa olevaa laitteistoa.

Asiasanat: vulkanointi, elastomeeri, kumi

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Chemical Engineering
Option of Chemical Engineering

Markku Prepula:
Vulcanization of rubber

Bachelor's thesis 51 pages
May 2013

The purpose of this thesis was to acquire knowledge about the meaning of rubber vulcanization and the methods in which the vulcanization is accomplished. Also various rubber types were researched. The thesis was carried out by studying literature.

Vulcanization, or cross linking, makes rubber elastic and gives it a permanent form. When a mixture of vulcanizing chemicals is added to a rubber compound, three dimensional crosslinks form between elastomer molecules.

Besides vulcanization, also the elastomer type, which the rubber compound is based on, effects to the properties of a rubber product. Special rubbers have at least one better property against physical or chemical stress but they are also more expensive than general purpose rubbers.

Sulphur is the most used vulcanizing agent. Rubbers without double bonds in the main chain are vulcanized with peroxides or high energy radiation, halogenated rubbers with metal oxides. Besides the vulcanizing agent, vulcanization accelerators and activators are needed. In special cases also vulcanization retarders are used to lengthen the processing time of a rubber compound.

The most common production method of rubber products is mould vulcanizing. For instance car tyres are made with this method. By moulding, only a batch of products can be manufactured at a time and often the vulcanization takes place in the same mould. Continuous rubber profiles and sheets are manufactured by extrusion and calendaring and these products are vulcanized continuously, immediately after the forming but in a separate process such as UHF- and LCM-processes.

Key words: vulcanization, elastomer, rubber, rubber curing

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	6
2 KUMIEN LUOKITTELU.....	7
2.1 Yleiskäyttöön tarkoitetut kumit	7
2.1.1 Luonnonkumi (NR)	8
2.1.2 Polyisopreeni (IR)	9
2.1.3 Styreenibutadieenikumi (SBR).....	10
2.1.4 Butadieenikumin (BR).....	11
2.2 Erikoiskäyttöön tarkoitetut kumit	11
2.2.1 Eteenipropeenidieenikumi (EPDM)	12
2.2.2 Nitriilikumi (NBR)	13
2.2.3 Kloropreenikumi (CR).....	14
2.2.4 Butyylikumi (IIR).....	14
2.3 Erikoiskumit.....	16
2.3.1 Kloorisulfonoitu polyeteenikumi (CSM)	16
2.3.2 Silikoni (Q).....	17
2.3.3 Fluorikumi (FPM)	18
2.3.4 Akrylaattikumi (ACM).....	20
3 VULKANOINNIN MERKITYS.....	22
4 VULKANOINTISYSTEEMIT	26
4.1 Vulkanointiaine.....	26
4.1.1 Rikki	26
4.1.2 Peroksidi	27
4.1.3 Metallioksidit.....	28
4.2 Kiihdyttäjät	29
4.3 Aktivaattorit	31
4.4 Hidastajat	32
5 VULKANOINTIMENETELMÄT	33
5.1 Erätoimiset vulkanointimenetelmät	33
5.1.1 Muottivulkanointi	33
5.1.2 Autoklaavi	37
5.2 Jatkuvatoimiset vulkanointimenetelmät	39
5.2.1 Kuumailmavulkanointi	39
5.2.2 Mikroaaltovulkanointi (UHF).....	40
5.2.3 Suolahaudevulkanointi (LCM).....	42
5.2.4 Leijupetivulkanointi	44
5.2.5 Mattokone.....	45

5.2.6 Höyryputkivulkanointi	46
5.2.7 Vulkanointi säteilytyksellä	47
5.3 Muut vulkanointi menetelmät	48
POHDINTA	50
LÄHTEET	51

1 JOHDANTO

Vulkanoituminen tarkoittaa kumiraaka-aineen jähmettymistä lopulliseen muotoonsa riikin muodostaessa sidoksia kumimolekyylien välille. Tällaista ristisilloittumista voidaan saada aikaan ilman rikkiäkin ja yleensä vulkanoinnilla tarkoitetaan kaikkea ristisilloittamista.

Vulkanoinnin merkityksen ohella tämä opinnäytetyö selvittää yleisiä kumityyppejä ja sitä, mitä mahdollisuuksia niiden vulkanointiin eli ristisilloittamiseen on. Työssä käsitellään vulkanointiin vaikuttavat kemikaalit ja laitteisto.

Ollakseen riittävän tuottavaa, vulkanoinnissa on käytettävä varsinaisen vulkanointiaineen lisäksi vulkanointia kiihdyttäviä ja tehostavia aineita. Tätä vulkanointisysteemiksi kutsuttua kumireseptin osaa eritellään luvussa 4. Kumisekoituksen aineet, joiden varsinaisen tehtävä ei ole vulkanoida kumia voivat vaikuttaa vulkanoitumiseen joten niistä kerrotaan ohessa.

Jotta kumi vulkanoituisi riittävän nopeasti, sitä on lämmitettävä. Vulkanointiin käytettäviä laitteita käsitellään omassa luvussaan.

2 KUMIEN LUOKITTELU

Suomen kielessä kumi tarkoittaa elastista eli kimmoisaa polymeeriä, elastomeeriä, joka on oleellisesti liukenematon kiehuvaan liuottimeen, tai joka voidaan tällaiseen tilaan muuttaa. Kumisekoitus on yhden tai useamman elastomeerin ja lisäaineiden seos, kumituotteen raaka-aine. Puhekielessä kumilla tarkoitetaan usein kumiseosta tai siitä tehtyä esinettä. (Laurila 2007, 8-9)

Elastomeerit jakautuvat luonnonkumiin ja kemiallisesti valmistettuihin synteettisiin kumeihin. Vuonna 1803 perustettiin ensimmäinen kumitehdas Ranskaan, ja kumituotteet valmistettiin 1900-luvun alulle asti aina luonnonkumista. Vuonna 1909 Saksassa onnistuttiin ensimmäisen kerran valmistamaan synteettistä kumia, isopreeniä. Synteettistä metyylikumia valmistettiin jonkin verran ensimmäisen maailman sodan aikana sotatarpeisiin. Synteettisen kumin valmistus ei kuitenkaan jatkunut sodan jälkeiseen siviilikäyttöön sen kalliin hinnan vuoksi. Vasta 1929 saksalainen Bayer sai patentin styreenibutadieenikumin valmistukseen ja vuotta myöhemmin se kehitteli nitrilikumin. Vuonna 1931 Du Pont kehitti USA:ssa kloorikumin, Neopreenin.

(Laurila 2007, 15–20)

Nykyään elastomeerejä on kymmenittäin ja niitä luokitellaan eri tavoilla. Yleinen tapa on luokitella elastomeerit käytön perusteella kolmeen luokkaan: yleiskäyttöön tarkoitetut elastomeerit, erikoiskäyttöön tarkoitetut elastomeerit ja erikois elastomeerit.

(Laurila 2007, 45)

2.1 Yleiskäyttöön tarkoitetut kumit

Yleiskumit kestävät hyvin mekaanista rasitusta ja ovat edullisia. Niistä valmistetaan kulutustuotteita kuten autonrenkaita. (Laurila 2007, 46)

2.1.1 Luonnonkumi (NR)

Kumipuusta saatava luonnonkumi on pysynyt käytetyimpänä elastomeerinä. Vuonna 2011 sitä tuotettiin maailmanlaajuisesti noin 11 miljoonaa tonnia, kun kaikkia synteettisiä kumeja tuotettiin yhteensä noin 15,1 miljoonaa tonnia.

(International Rubber Study Group)

Luonnonkumia tuottavat monet kasvit, mutta tärkein niistä on päivántasaajan ympäristössä kasvava kumipuu, *Hevea brasiliensis*, jossa kumi on valkoisessa, nestemäisessä lateksissa. Lateksi erittyy puun ja kuoren väliin ja toimii puun suoja-aineena.

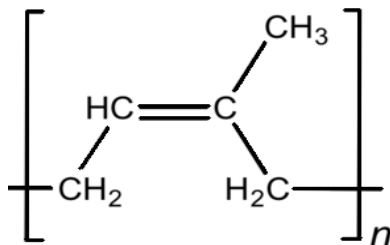
(Laurila 2007, 47)

Lateksissa on varsinaista elastomeeriä, polyisopreeniä noin 30 %. Lisäksi siinä on pieniä määriä muita aineita kuten proteiineja ja lipidejä ja loppuosa vettä. Valmiissa luonnonkumituotteessa on jonkin verran näitä lateksin aineita ja ne saattavat aiheuttaa allergiaa. Polyisopreeni saostetaan lateksista muurahais- tai etikkahapolla.

(Laurila 2007, 49)

NR-elastomeerin polyisopreenistä vähintään 98 % on cis-muotoista (kuva 1). Luonnonkumia, joka on melkein kokonaan trans-polyisopreeniä, kutsutaan guttaperkaksi tai balataksi hartsista riippuen. Nämä ovat kovaa, muovimaista materiaalia.

(HKGP 1, 10:2–10:3)



KUVA 1. cis-1,4-polyisopreenin rakennekaava. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Isoprene>)

Luonnonkumi on sitkeää, kulumiskestävää, pakkasen kestävää, tosin kiteytyy säilytettäessä viileässä, ja joustavaa, murtovenymän ollessa jopa 800 %. Kuumuutta se ei kestä, lyhytaikaisessa käytössä NR kestää vain hieman yli 100 °C.

(Laurila 2007, 46–47)

Luonnonkumi on mekaanisesti lujaa myös ilman täyteaineita, jolloin siitä voidaan tehdä pehmeää, mutta lujaa tuotetta. (HKGP 2G, 2:14)

Kun lämpötila laskee hyvin alhaiseksi, kumin molekyylien lämpöliike vähenee ja kumi muuttuu lasimaisen kovaksi ja hauraaksi. Lämpötila-aluetta, jossa kumimaisuus vaihtuu lasimaisuudeksi, kutsutaan lasisiirtymälämpötilaksi (T_g). (Laurila 2007, 27)

NR on hiilivety, jossa ei ole polaarisia ryhmiä, mistä johtuu sen alhainen lasisiirtymälämpötila ja kylmänkestävyys (taulukko 1). Polaarittomuudesta aiheutuu kuitenkin myös se, että NR ei kestä öljyjä eikä liuottimia. NR:ssä on paljon kaksoissidoksia, joka mahdollistaa nopean vulkanoinnin, mutta samalla tekee siitä heikon hapelle, otsonille ja lämmölle. (HKGP 1, 10:2)

TAULUKKO 1. Luonnonkumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–28 MPa
Murtovenymä	0–800 %
Käyttölämpötila	-55–+80° C, lyhytkestoinen +105 °C
Kovuus	25–95 ShA

(Laurila 2007, 47)

Luonnonkumin käyttökohteita ovat kulutustavarat, kuten renkaat, kengät, kuljetushihnat ja letkut. (Laurila 2007, 47)

2.1.2 Polyisopreeni (IR)

Polyisopreenin tai puhekielessä isopreenikumin kemiallinen perusyksikkö on sama kuin luonnonkumin. Myös sen ominaisuudet ovat käytännössä samat, tosin mekaaniset ominaisuudet, kuten kulumiskestävyys hieman heikommät. Käyttökohteet ovatkin samat kuin luonnonkumilla. IR on valmistettu kemiallisella prosessilla, joten se on puhtaampaa ja tasalaatuisempaa. Isopreenikumi ei myöskään kiteydy samanlailla kuin luonnonkumi. (Laurila 2007, 53)

2.1.3 Styreenibutadieenikumi (SBR)

Styreenibutadieenikumi on edullisin ja käytetyin synteettinen kumi. Eniten sitä käytetään ajoneuvojen renkaissa. Sitä käytetään myös kaivosteollisuuden myllyissä palkkeina. (Laurila 2007, 54)

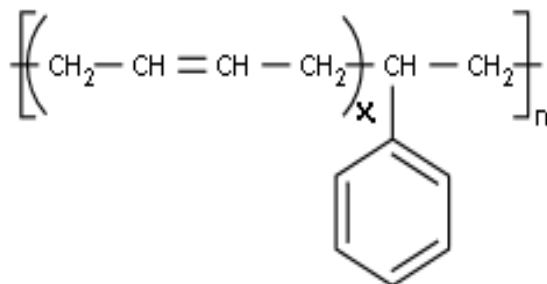
Myös styreenibutadieenikumin ominaisuudet ovat hyvin samanlaiset kuin luonnokumilla ja isopreenikumilla. Kulumiskestävyys on kuitenkin huonompi ja venymä selvästi pienempi (katso taulukko 2). SBR kestää happoja ja emäksiä, mutta ei öljyä tai polttoaineita eikä hapettavia olosuhteita. (Laurila 2007, 53–54)

TAULUKKO 2. SBR-kumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–20 MPa
Murtovenymä	0–400 %
Käyttölämpötila	-50–+90 °C, lyhytkestoinen +110 °C
Kovuus	35–95 ShA

(Laurila 2007, 53)

Kuvassa 2 on SBR-kumin rakennekaava: styreenibutadieeniyksiköitä on elastomeeriketjussa n kappaletta ja näissä yksiköissä on yhteen styreeniin liittynyt x kappaletta butadieenejä, siis vaihteleva määrä, butadieeniyksiköitä.



KUVA 2. Styreenibutadieeni-elastomeerin rakennekaava

2.1.4 Butadieenikumin (BR)

Butadieenikumilla on kaikista elastomeereistä alhaisin lasiintumislämpötila (taulukko 3, T_g) ja se on myös kimmoisinta. Sitä on kuitenkin vaikea työstää, josta syystä siihen yleensä sekoitetaan luonnokumia tai styreenibutadieeniä. Lisäksi butadieenikumilla on heikommat mekaaniset ominaisuudet, mutta se lisää seoksen kylmänkestoa ja kimmoisuutta, joten sen tärkein käyttökohde on rengasteollisuudessa, erityisesti kuorma-auton renkaissa seostettuna. Yleiskumina sillä on huono öljyn ja liuottimen kesto.

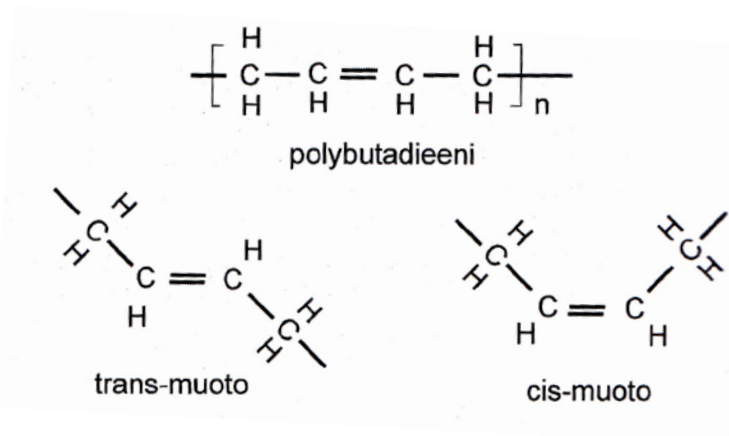
(Laurila 2007, 56–57)

TAULUKKO 3. BR-kumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–21 MPa
Käyttölämpötila	-70–+80 °C
T_g	-90° C

(Laurila 2007, 56)

Rakenteeltaan butadieenikumi on polybutadieeniä, jossa cis- ja trans-liitokset vaihtelevat (kuva 3).



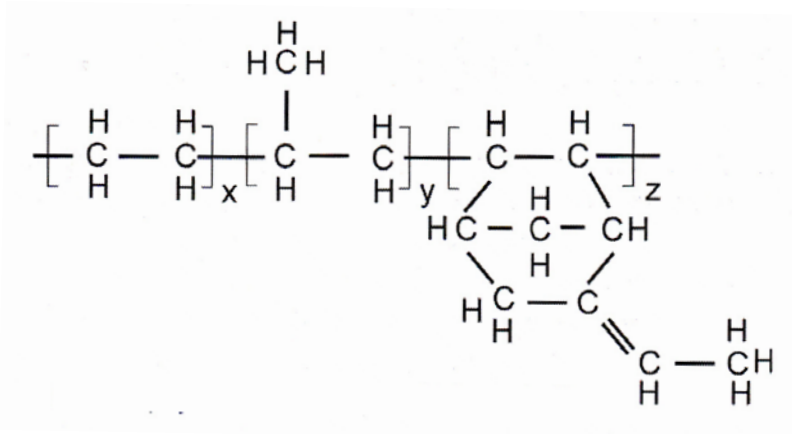
KUVA 3. Polybutadieenin ja sen osien rakennekaavat.

2.2 Erikoiskäyttöön tarkoitetut kumit

Erikoiskäyttökumit ovat kalliimpia, mutta kohtuuhintaisia ja niistä tehdään teknisiä tuotteita. (Laurila 2007, 58)

2.2.1 Eteenipropeenidieenikumi (EPDM)

Polymeroimalla keskenään eteeniä ja propeenä saadaan kumia, jonka perusrakenteessa ei ole kaksoissidoksia. Jotta saataisiin käyttökelpoisempaa kumia, mukaan polymeroidaan vielä jotakin dieeniä, esimerkiksi etylideeninorborineeniä, ENB:tä. EPDM-molekyylissä on tällöin x kappaletta eteeniä, y kappaletta propeenä ja z kappaletta ENB:tä (kuva 4). Kaksoissidokseton ketju kestää hyvin happea ja otsonia sekä sään vaihteluita ja lämpöä. Polttoaineita ja öljyjä se ei kestä. (Laurila 2007, 59)



KUVA 4. EPDM, trimeerinä etylideeninorboreeni. (Laurila 2007, 59)

Rikkivulkanoinnilla EPDM:stä saadaan 130 °C kestävä kumia. Vulkanointaessa peroksidilla, EPDM kestää 160 °C. EPDM:ään voidaan seostaa paljon täyteaineita ja pehmittimiä, mikä tekee siitä taloudellista sekä lujaa ja kulutusta kestävä (taulukko 4). (Laurila 2007, 60)

TAULUKKO 4. EPDM-kumin ominaisuudet

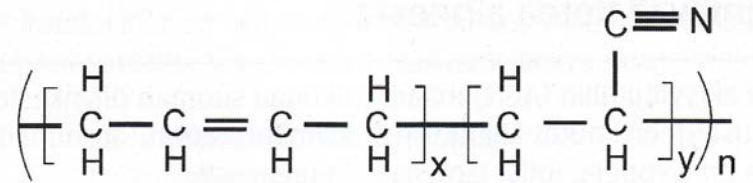
Vetolujuus	0–18 MPa
Murtovenymä	0–600 %
Käyttölämpötila	-60–+130 °C, lyhytkestoinen +150 °C
Kovuus	30–90 ShA

(Laurila 2007, 58)

EPDM on helppotyöstöinen, kestää säätä ja kuumuutta sekä on hyvä eriste ja sen palonkesto voidaan lisätä täyteaineilla. Sitä käytetään muun muassa rakennusten ja ajoneuvojen tiivisteissä, kaapelin päällysteenä ja vesi- ja höyryletkuissa. (Laurila 2007, 59–60)

2.2.2 Nitrilikumi (NBR)

Nitrilikumissa, NBR, on ketjussa n kappaletta rakenteita, joissa x kappaleen pituinen butadieeniketju on liittynyt y pituiseen akrylonitriiliketjuun (kuva 5).



KUVA 5. NBR-elastomeerin rakennekaava. (Laurila 2007, 61)

NBR kestää huonosti otsonia, säätä sekä polaarisia liuottimia. Akrylonitriilin (ACN) määrä NBR-elastomeerissä vaikuttaa suoraan sen polaarisuuteen. Matalan ACN-pitoisuuden nitrilikumiin voidaan dispergoida polaaritonta EPDM-kumia, jolloin kumin säänkesto paranee. (Laurila 2007, 62)

Nitrilikumi saadaan kestävämmän huomattavasti enemmän lämpöä, otsonia ja happea, jos sen ketjussa olevat kaksoissidokset poistetaan hydraamalla. Tällöin on kyseessä oikeastaan uusi polymeeri, HNBR-kumi, jota käytetään autoteollisuudessa muun muassa jakopään hinnassa. (Laurila 2007, 62–63)

Nitrilikumi kestää hyvin öljyjä ja polttoaineita ja sillä on hyvät fysikaaliset ominaisuudet sekä kohtalainen lämmönkesto (taulukko 5). Siksi siitä tehdään poltto- ja voiteluaineletkuja ja öljypohjaisia painovärejä kestäviä painokoneen telapäälysteitä.

(Laurila 2007, 60–63)

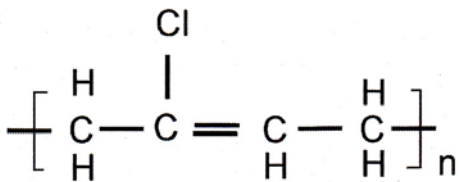
TAULUKKO 5. NBR-kumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–25 MPa
Murtovenymä	0–350 %
Käyttölämpötila	-30–+100° C, lyhytkestoinen +130 °C
Kovuus	20–98 ShA

(Laurila 2007, 60)

2.2.3 Kloropreenikumi (CR)

Kloropreeni on yksi vanhimmista synteettisistä kumeista ja yksi sen kaupanimistä on Neoprene. CR polymeroidaan 2-klooributadieenistä, joita tässä homopolymeerissä on n kappaletta (kuva 6). Se vulkanoidaan mieluiten metallioksidilla, jolloin happi muodostaa ristikillan ja kloorista ja metallista tulee suola. (Laurila 2007, 64, 97)



KUVA 6. Kloropreenikumin rakennekaava. (Laurila 2007, 64)

Kloropreeni kestää kasvi- ja eläinöljyjä ja nafteenisiä öljyjä, mutta ei aromaattisia öljyjä. CR kestää hyvin myös otsonia ja säätä. Lujuus on myös hyvä (taulukko 6) ja kloropreeniä on helppo liimata metalliin. Käyttökohteita ovat muun muassa tiivisteet ja tärinäneristeet. Kloropreenilla on taipumus kiteytyä, mikä aiheuttaa myös siitä valmistetun tuotteen kovettumista. (Laurila 2007, 63–64)

TAULUKKO 6. CR-kumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–25 MPa
Murtovenymä	0–800 %
Käyttölämpötila	-40–+100 °C, lyhytkestoinen +130 °C
Kovuus	15–90 ShA

(Laurila 2007, 63)

2.2.4 Butyylikumi (IIR)

Butyylikumia käytetään sisärenkaissa ja kaasunaamareissa, koska se on kaasutiivistä. Kuumudenkeston ansiosta sitä käytetään höyryletkuissa ja paistotyynyissä. Hyvän ha-

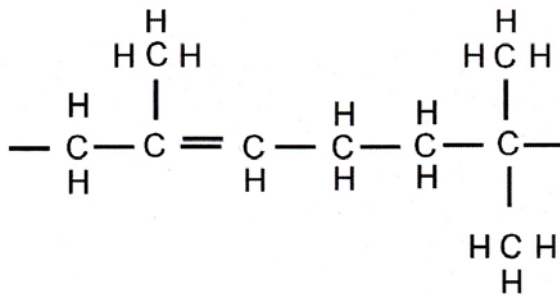
pen- ja otsoninkeston vuoksi sitä käytetään myös altaiden vuoraamiseen ja katteena. Koska IIR on kimmoton elastomeeri, sitä käytetään myös purukumissa. (Laurila 2007, 65)

TAULUKKO 7. IIR-kumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–15 MPa
Murtovenymä	0–750 %
Käyttölämpötila	-50–+100 °C, lyhytkestoinen +140 °C
Kovuus	35–85 ShA

(Laurila 2007, 65)

Butyylikumi polymeroidaan isobuteenista ja muutamasta prosentista isopreeniä (kuva 7). Koska butyylikumi vulkanoituu isopreeniosan kaksoissidoksesta, isopreeniosuuden lisääminen polymeroitaessa lisää vulkanointinopeutta. Samalla kuitenkin myös hapetumisherkkyys lisääntyy ja lämmönkesto heikkenee. (HKGP 1, 10:11)



KUVA 7. Butyylikumin rakennekaava. (Laurila 2007, 65)

IIR vulkanoidaan rikillä, parakinonidioksimilla tai reaktiivisella fenoliformaldehydi-hartsilla, jolla saavutetaan erittäin hyvä lämmönkesto. Jos butyylikumia käsitellään bromilla tai kloorilla, saadaan paremmin vulkanoituva halogenoitu kumi, joka myös sekoittuu paremmin muiden elastomeerien kanssa. Tavallinen butyylikumi ei käytännössä seostu varsinkaan kaksoissidoksellisiin kumeihin, jotka vievät kaiken vulkanointikemikaalin, jättäen butyylikumin vulkanoitumatta. Halogeeniä on yleensä 1-2 %. Näiden kloori- ja bromibutyylikumien (CIIR ja BIIR) vulkanointuminen tapahtuu halogeeniatomista ja se toteutetaan metallioksidilla.

(Laurila 2007, 66; HKGP 1, 10:11–10:12)

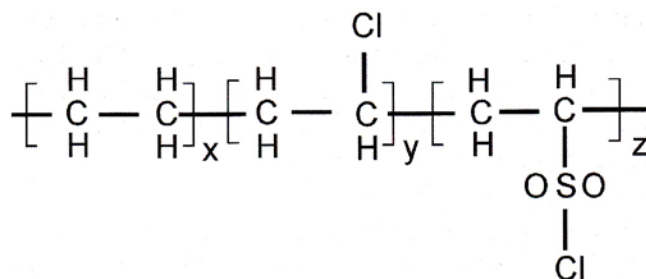
2.3 Erikoiskumit

Erikoiskumit ovat kalleimpia. Ne kestävät parhaiten kemiallista rasitusta ja lämpöä. Niitä käytetäänkin esimerkiksi auto- ja kemianteollisuuksien teknisissä tuotteissa.

(Laurila 2007, 66)

2.3.1 Kloorisulfonoitu polyeteenikumi (CSM)

CSM-kumi valmistetaan käsittelemällä polyeteenimuovia kloorilla ja rikkidioksidilla. Tällöin syntyy kumimainen aine, jonka ketjurakenteessa on x kappaletta eteeniä, y kappaletta kloorattuja eteeniä ja z kappaletta rikkidioksidin sisältäviä yksiköitä (kuva 8). Rikkiä on noin 1 %, klooria 26–46 %. Jos klooria on enemmän tai vähemmän, polymeeristä tulee muovimaista. Vulkanointi tapahtuu metallioksidilla, joka reagoi rikkidioksidiryhmän kanssa. (HKGP 1, 10:19)



KUVA 8. Kloorisulfonoidun polyeteenin rakennekaava. (Laurila 2007, 67)

CSM-elastomeerissä olevan rikin määrä vaikuttaa vulkanoitumiseen. Jos rikkiä on alle 0,5 % kumi ei vulkanoidu. Jos rikkiä on yli 3 %, kumi ylivulkanoituu. Paras vulkanointitulokset saadaan rikkimäärän ollessa 1–2,3 %. (HKGP 2, 5:11)

CSM-kumi kestää erinomaisesti kemikaaleja, säätä ja otsonia. Lisäksi sillä on hyvä kulumiskestävyys ja suhteellisen hyvä lämmönkesto, mikä näkyy taulukosta 8. Koska CSM:ssä on yli 26 % klooria, se on palamatonta. Käyttökohteita ovat kemikaaliletkut, erityisesti happoa kestävä letkut ja muutkin tuotteet kuten tiivisteet ja päällysteet.

(Laurila 2007, 66–67)

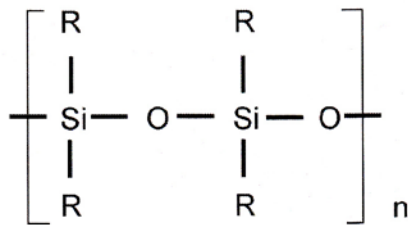
TAULUKKO 8. CSM-kumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–20 MPa
Murtovenymä	0–500 %
Käyttölämpötila	-50–+130 °C, lyhytkestoinen +160 °C
Kovuus	45–85 ShA

(Laurila 2007, 66)

2.3.2 Silikoni (Q)

Muista kumeista poiketen silikonikumissa ei ole polymeerirungossa hiiltä vaan se koostuu piistä ja hapestä (kuva 9). Tähän runkoon liitetään erilaisia orgaanisia sivuryhmiä (kuvassa R), millä saavutetaan eri silikonilaatujen ominaisuudet. Näitä sivuryhmiä ovat esimerkiksi metyyli-, fenyyl-, ja vinyyliryhmät. (Laurila 2007, 68)



KUVA 9. Silikonin rakenne. (Laurila 2007, 67)

Ensimmäiset silikonit sisälsivät sivuryhminä vain metyyliä, lyhennys MQ. Kun pieni osa metyyliyhmissä vaihdetaan fenyyliin, saadaan paremmin kylmää kestävä silikonia (MPQ). Silikonikumi, jossa on vinyyliryhmiä (MVQ, MPVQ), vulkanoituu huomattavasti nopeammin ja sen jäännöspuristuma on pienempi. Lisäämällä sivuryhmäksi fluoraattuja alkyyleitä (MFQ-kumi) saadaan parannettua silikonin rajoitettua öljynkestoa. Samalla kuitenkin lämmönkesto vähenee ja hinta nousee. (HKGP 2, 5:14)

Silikonityypit, joissa on hydroksyyli- ja alkoksiryhmiä molekyyliketjujen päissä, saadaan vulkanoitumaan huoneenlämpötilassa lisäämällä kumiin tinakatalysaattoria. Tällaista silikonia käytetään muun muassa tiivistys- ja valumassoissa. (HKPG 2, 5:14)

Pii-happi-sidosten lujuudesta johtuen silikoni kestää erittäin hyvin niin kylmyyttä kuin kuumuuttakin (taulukko 9). Lämpötila-alueensa ansiosta silikonia käytetään keittiötarvikkeissa. Keittiö- ja sairaalatarvikkeita siitä tehdään myös siksi, että se on fysiologisesti ärsyttämätön sekä mauton ja hajuton. Lisäksi silikoni kestää hyvin otsonia ja sillä on hyvät sähköiset ominaisuudet, minkä vuoksi sitä käytetään kaapeliteollisuudessa. Silikonin käyttöä rajoittaa sen heikko mekaaninen lujuus ja huono vesihöyryn kesto. (Laurila 2007, 68)

TAULUKKO 9. Q-kumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–10 MPa
Murtovenymä	0–350 %
Käyttölämpötila	-100–+210 °C, lyhytkestoinen +300 °C
T _g	-127
Kovuus	35–85 ShA

(Laurila 2007, 67)

Silikonin vulkanointi tapahtuu peroksidilla. Ristisillat muodostuvat mutkikkaan reaktion jälkeen sivuryhmien hiilten välille, eikä näissä sidoksissa ole peroksidin vapaasta radikaalista jäänyttä osaa (katso kohta 4.1.2). Paksuseinäiset kappaleet jälkivulkanoidaan 250 °C:ssa ja hyvä ilmankierto on tarpeen syntyvien räjähtävien ja myrkyllisten kaasujen poistamiseksi. (HKGP 2, 5:14)

2.3.3 Fluorikumi (FPM)

Fluorikumi on yhteisnimi kumityypeille, jotka pohjautuvat monomeereihin, joilla on korkea fluoripitoisuus. Kaupallisesti tärkein tyyppi on vinyylifluoridin ja heksafluoropropenin muodostamat yhteispolymeerit, joissa voi lisänä olla muita fluorattuja monomeerejä, joissa puolestaan voi olla lisänä klooria (kuva 10). Näiden suosituimpien fluorattujen elastomeerien lyhenne on ISO-standardeissa FPM ja ASTM-standardeissa FKM. (HKGP 2G, 5:21; VERT)

TAULUKKO 10. FPM-kumin ominaisuudet

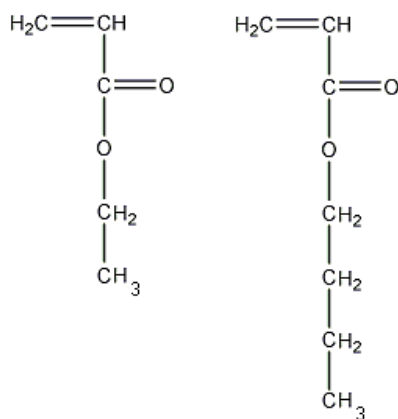
Vetolujuus	0–15 MPa
Murtovenymä	0–350 %
Käyttölämpötila	-25–+210 °C, lyhytkestoinen +300 °C
Kovuus	50–98 ShA

(Laurila 2007, 68)

2.3.4 Akrylaattikumi (ACM)

Akrylaattikumi valmistetaan polymeroimalla akrylaatteja, yleisimmin etyyli- ja butyyliakrylaatteja (kuva 11), sekä hieman jotakin toista monomeeria, joka tuo elastomeeriketjuun vulkanoitumiskohtia. Jos etyyliakrylaatti korvataan osin tai kokonaan butyyliakrylaatilla, saadaan kumia, joka kestää paremmin kylmää, mutta huonommin öljyä ja mekaanista rasitusta. (HKGP 2G, 5:19)

Akryylikumille on esitetty monenlaisia vulkanointisysteemejä. Yleisimmin käytettyjä ovat olleet amiinin ja rikkipitoisen aineen, joka toimii hidastajana, seokset. Rikkipitoinen myös hidastaa vanhentumista korkeissa lämpötiloissa. Jotta saavutettaisiin pieni jäännöspuristuma, akryylikumia on jälkivulkanoitava esimerkiksi 24 tuntia 150 °C:ssa. Modifioidut ACM-laadut vulkanoituvat natrium- tai kaliumsaippuan ja rikin sekoituksella, jotkut laadut pelkästään kuumentamalla ilman vulkanointiaineita. Valmiit ACM-seokset tuppavat vulkanoitumaan ainakin osittain varastoitaessa liian kauan. Vulkanointiaineet saattavat myös tuhoutua seosta varastoitaessa. (HKGP 2, 5:20)



Kuva 11. Eetyyli- ja butyyliakrylaattien rakennekaavat. (VERT, muokattu)

Akrylikumi kestää hyvin kuumaa, öljyä ja otsonia, mutta rajoitetusti kylmää ja se on mekaanisesti heikko (taulukko 11). ACM-kumista tehdään pakkauksia ja öljyä 175 °C:n lämpötilassa sietäviä letkuja ja tiivistysrenkaita. (HKGP 2G, 5:20–21)

TAULUKKO 11. ACM-kumin ominaisuudet

Vetolujuus	0–15 MPa
Murtovenymä	0–300 %
Käyttölämpötila	-30–+150° C, lyhytkestoinen +180 °C
Kovuus	50–85 ShA

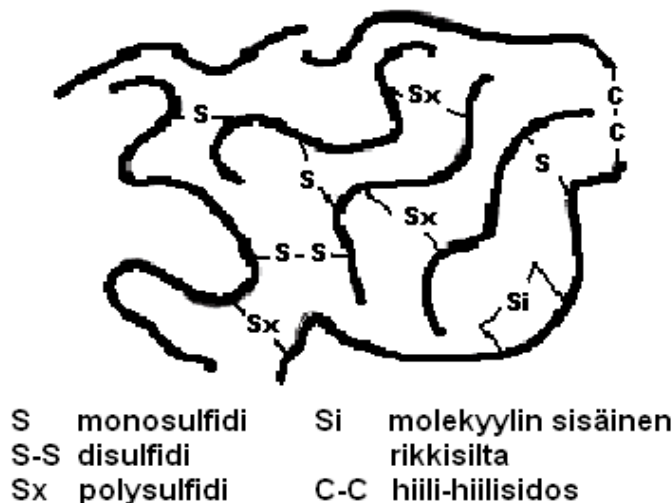
(Laurila 2007, 69)

3 VULKANOINNIN MERKITYS

Vulkanoimalla pyritään muuttamaan muovailtava, plastinen kumimassa muotonsa pitäväksi, elastiseksi tuotteeksi. Tämä tapahtuu muodostamalla sidoksia elastomeeriketjujen välille, jolloin syntyy kolmiulotteinen verkkorakenne (kuva 12). Kumituotteen fysikaaliset ominaisuudet riippuvat elastomeerin ohella vulkanoinnissa saavutetusta verkkoutumistiheydestä ja verkkoutumisen laadusta. (Laurila 2007, 84)

Käytännössä vulkanointi tapahtuu käyttämällä jotakin vulkanointiainetta, joista yleisin on rikki, joka muodostaa yhden tai useamman atomin pituisia ”ristisiltoja” elastomeeriketjujen välille (kuva 12). Toinen vaihtoehto on peroksidi, joka puolestaan mutkikkaan reaktion kautta yhdistää elastomeeriketjujen hiiliä suoraan ilman siltamolekyylejä. Harvinaisempi tapa on säteilytyksen avulla yhdistää elastomeeriketjut suoraan hiilihiilisiidoksilla, jolloin ei tarvita vulkanointiaineita.

(Laurila 2007, 87, 93, 172)



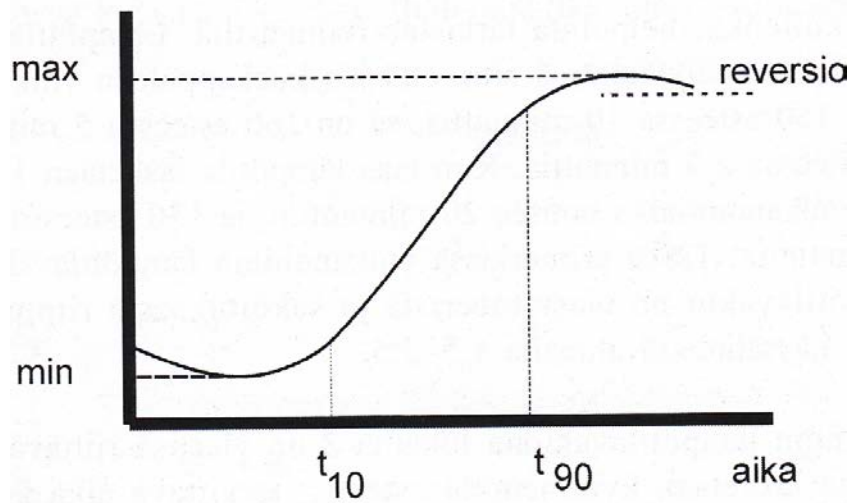
KUVA 12. Ristisiltoja elastomeermolekyylien välillä. (VERT, muokattu)

Koska vulkanoituminen on kemiallinen reaktio, se kiihtyy lämpötilan noustessa. Erikoistapauksissa vulkanointi voidaan suorittaa huoneenlämmössä. Usein lämpötila pyritään nostamaan noin 150–200 °C:een. Toisaalta 250 °C on tavanomainen yläraja, mutta jotkut kumit, yleensä silikoni, voidaan vulkanoida kuumemmassakin.

(Laurila 2007, 86, 168–172)

Kumin vulkanoitumista voidaan mitata laboratoriossa laittamalla vulkanoimatonta kumia reometrin kammioon. Kammio on lämmitetty ja siinä on laite, joka aiheuttaa kumiin toistuvaa liikettä. Vulkanoitumisen edetessä ja ristisiltojen lisääntyessä kumi vastustaa yhä suuremmalla voimalla tätä reometrin vakioliikettä. Reometri mittaa tämän kumin liikettä vastustavaa voimaa, joka esitetään ajan funktiona kuvassa 13.

(Laurila 2007, 85)



KUVA 13. Reometrikäyrä. (Laurila 2007. 85)

Vulkanoinnin lisäksi kumin työstäminenkin edellyttää, että kumia lämmitetään, jolloin sen viskositeetti pienenee, ja esimerkiksi kumimassa virtaa muottiin ja täyttää sen paremmin. Viskositeetin aleneminen näkyy kuvassa 13 käyrän laskuna alussa.

(Laurila 2007, 84–85)

Kumi on työstettäessä usein niin lämmin, että se alkaa merkittävästi vulkanoitua, minkä takia työstäminen pitäisi saada valmiiksi ja varsinainen vulkanointi aloittaa tietyssä ajassa. Scorch-aika tarkoittaa ajanjaksoa, jolloin kumia voidaan työstää turvallisesti, toisin sanoen scorch-ajan jälkeen kumista tulee joko tuote tai jäte. Voidaan esittää esimerkiksi t_{10} -arvo, joka tarkoittaa 10 %:n vulkanoitumisarvon saavuttamisaikaa.

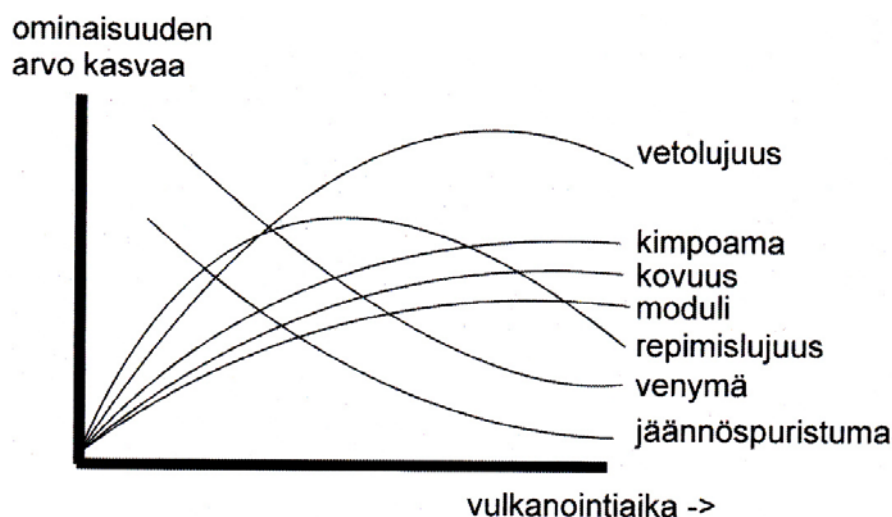
(Laurila 2007, 84–85)

Kuvan 13 kuvaajan nousujyrkkyys kuvaa vulkanoitumisen nopeutta. Kun saavutetaan 90 %:n vulkanoitumisaste kohdassa t_{90} , vulkanoituminen hidastuu ennen maksimiarvoa. Maksimiarvo kuvaa vulkanisaatin eli vulkanoidun kumin mekaanisia ominaisuuksia

vain joiltakin osin, mutta yleensä optimivulkanointi, jolloin kaikki ominaisuudet ovat halutulla tasolla on ennen maksimia, esimerkiksi t_{90} :n kohdalla. Maksimiarvon jälkeen kumin liikettä vastustava voima alkaa usein, erityisesti luonnonkumilla, heiketä, kun lämmitystä jatketaan. Kyse on reversiosta: kumi pilkkoutuu lämmön vaikutuksesta nopeammin kuin uusia poikkisidoksia syntyy. (Laurila 2007, 86)

Vulkanointilämpötila ja vulkanoitumiseen tarvittava aika riippuvat toisistaan siten, että nostettaessa lämpötilaa kymmenellä asteella tarvittava aika puolittuu. Vastaavasti laskettaessa lämpötilaa kymmenellä asteella aika kaksinkertaistuu. Tämä vulkanoinnin lämpötilavakion lukema on likimain 2, mutta vaihtelee elastomeerista ja sekoituksesta riippuen välillä 1,5–2,5. (Laurila 2007, 86)

Kuten aiemmin todettiin, maksimivulkanoituminen ei välttämättä vastaa optimivulkanoitumista. Vaikka kumin kovuus ja vääntöliikettä vastustava voima ovat suurimmillaan tuolla hetkellä, toiset mekaaniset ominaisuudet alkavat jo heiketä ennen tätä hetkeä. Vulkanisaatin kovuus ja moduuli kasvavat aina edellä mainittuun maksimiarvoon asti. Repimislujuus, väsymiskesto, sitkeys ja vetolujuus kasvavat aluksi, mutta alkavat heiketä verkottumistiheyden yhä kasvaessa. Kuvassa 14 nähdään joidenkin fysikaalisten ominaisuuksien muutokset vulkanointiajan funktiona. (Laurila 2007, 84)



KUVA 14. Fysikaalisten ominaisuuksien muutos vulkanointiajan funktiona. (Laurila 2007, 84)

Repimislujuus, väsymiskesto, sitkeys ja vetolujuus mittaavat voimia, joita tarvitaan kumin mekaaniseen hajottamiseen. Kun kumia venytetään, katkeamishetken voima kumikappaleen poikkipinta-alaa kohden on vetolujuus. (Laurila 2007, 34)

Elastisuus on kumin ainutlaatuinen ominaisuus. Kumia voidaan venyttää kymmenkerlaiseksikin, mutta silti se palautuu käytännössä alkuperäisiin mittoihinsa. Tämä ominaisuus johtuu osin ristosilloista, jotka estävät lujuudellaan muodonmuutoksen. Siltojen välillä kumi joustaa enemmän. Ristosiltojen eli vulkanoitumisen lisääntyessä joustava osuus vähenee, jolloin venymä pienenee. Vastaavasti moduuli eli tiettyyn venytykseen tarvittava voima kappaleen poikkipinta-alaa kohden nousee. (Laurila 2007, 24–27)

Myös kumin kemiallinen kesto lisääntyy vulkanointitiheyden kasvaessa. Kemiallinen kesto riippuu toki rasituksen aiheuttavasta kemikaalista sekä kumisekoituksen aineista ja itse elastomeeristä. (Laurila 2007, 33–34)

4 VULKANOINTISYSTEEMIT

Vulkanointisysteemillä tarkoitetaan kumireseptin kemikaaleja, joiden varsinainen tarkoitus on vaikuttaa kumin vulkanoitumiseen. Näitä kemikaaleja on kumireseptissä usein 5-6. Varsinkin rikillä vulkanoitaessa tarvitaan prosessia kiihdyttäviä aineita ja näitä kiihdyttäjiä aktivoivia aineita sillä muutoin tuotanto olisi hidasta eli kannattamatonta. Toisaalta tarvitaan hidastajia, aineita, jotka viivästyttävät vulkanoitumisen alkamista. (Laurila 2007, 42–43)

Rikkivulkanoinnin nopeus ja siinä syntyvien sidosten määrä riippuvat elastomeerista, rikin määrästä ja laadusta, kiihdyttäjistä, joita voi olla kaksikin, sekä aktivaattorista. (Laurila 2007, 88)

4.1 Vulkanointiaine

4.1.1 Rikki

Rikki on vanhin ja yhä käytetyin vulkanointiaine. Yleensä kumia vulkanoitaessa käytetään siihen liukenevaa, kidemuodoltaan rombista rikkiä, jossa rikki on kahdeksan atomien renkaina. Amorfista kumiin liukenematonta rikkiä, jossa atomit esiintyvät yksittäisinä, käytetään erikoistapauksissa. (Laurila 2007, 87)

Vulkanoinnissa rikki muodostaa eripituisia siltoja elastomeeriketjujen väliin. Mitä vähemmän rikkiä näissä sidoksissa on, sitä enemmän vaaditaan energiaa niiden hajottamiseen eli sitä paremmin ne kestävät lämpöä. (Laurila 2007, 87–88)

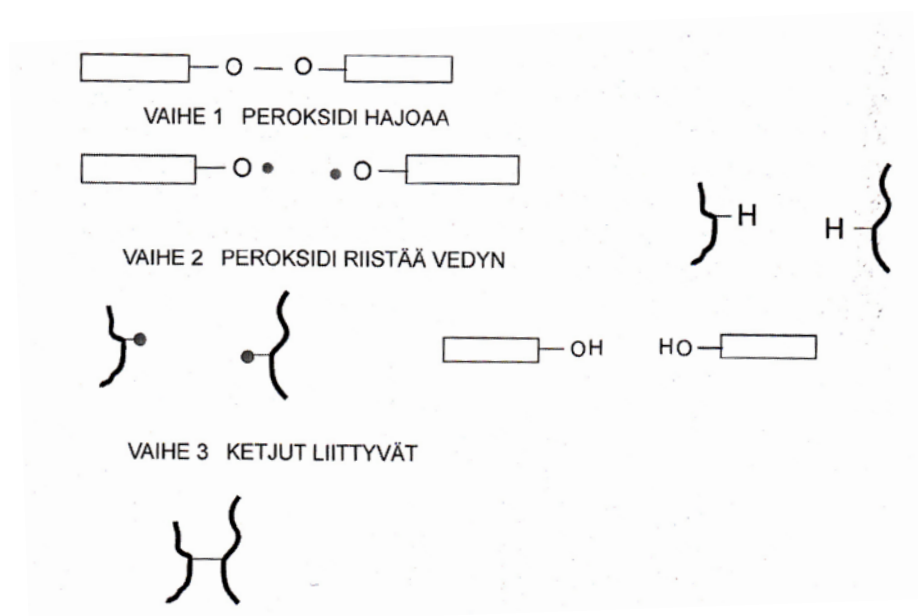
Rikkiä annostellaan luonnonkumiin tavallisesti 2,5 osaa sataa kumiosaa kohden (2,5 phr), millä yleensä saavutetaan paras vetolujuus. Suurin määrä rikkiä, joka vulkanoituu luonnonkumin kanssa, on 47 phr. Tällöin syntyy eboniittia eli kovakumia. Monet synteettiset kumit ovat yhteispolymeerejä, joissa vain yhdestä monomeeristä jää kaksoissidos ketjuun reagoimaan rikin kanssa. Tällöin rikkitarve on pienempi kuin luonnonkumilla. Ylimääräistä rikkiä on vältettävä koska se kristallisoituu ja aiheuttaa muun muassa kukkimista kumi pinnalla. (HKGP 2G, 7:4-5)

Pelkän rikin lisäksi on myös yhdisteitä, jotka luovuttavat rikkiä. Tetrametyyli- ja etyyli-tiuramidisulfidit (TMTD ja TETD) vapauttavat lämmittäessä monosulfidia ja rikkiä ja toimivat myös vulkanoitumisen kiihdyttäjinä. NR, SBR ja NBR voidaan vulkanoida 3-5 phr:llä TMTD:tä, jota käytetään vaadittaessa vanhentumisenkestoa.

Myös tiuramitetrasulfidit toimivat rikin luovuttajina ja kiihdyttäjinä. Niillä vulkanointi aika on lyhyt. (HKGP 2, 7:5)

4.1.2 Peroksidi

Peroksidilla vulkanoitaessa elastomeeriketjussa ei tarvita hiilten välisiä kaksoissidoksia. Elastomeerin vulkanoitumisessa peroksidilla on kolme vaihetta: peroksidi hajoaa kahdeksi radikaaliksi, radikaalit riistävät vedyn elastomeeriketjun hiileltä, kahden vedyn menettäneen hiilen välille muodostuu hiili-hiilisidos (kuva 15). (Laurila 2007, 93–94)



KUVA 15. Peroksidivulkanointi. (Laurila 2007, 94)

Peroksidi sisältää rakenteen R-O-O-R, jossa O on happi ja R on orgaaninen molekyylinosa. Lämmittäessä peroksidi hajoaa kahteen osaan, peroksidiradikaaleiksi, joiden rakennekaava on seuraava: R-O·, jossa piste merkitsee vapaata elektronia. Peroksidi pilkkoutuu ei-halutusti happi-happisidoksen vierestä, mikäli kumisekoituksessa käy-

tään happamia lisäaineita, kuten pintakäsittelemätöntä kaoliinia. Tällöin peroksidivulkanointi ei onnistu. (Laurila 2007, 94–95)

Syntynyt peroksidiradikaali riistää jostakin vedyn, jolloin syntyy stabiili molekyyli R-O-H. Vulkanoituminen tapahtuu vain, jos vedyn luovuttaa elastomeeriketjun hiili. Kun vety siirtyy radikaalin yhteyteen, jää elastomeeriketjun hiilelle vapaa elektroni, ja kun kaksi tällaista ketjujen hiiltä kohtaavat, syntyy hiili-hiilisidos. (Laurila 2007, 94)

Vedyn irtoamisen herkkyys riippuu vedyn sijainnista molekyylissä. Herkimmät vedyn luovuttajat ovat fenoli- ja bentseenirakenteet. Sitten järjestys on: allyylirakenne, tertiäärirakenne, sekundäärirakenne ja primäärirakenne. Esimerkiksi kumin pehmittiminä käytetyt aromaattiset öljyt sisältävät runsaasti bentseeni- ja allyylirakenteita joten niitä ei pitäisi käyttää, jos kumi vulkanoidaan peroksidilla. (Laurila 2007, 95–96)

Myös hapen läsnäolo häiritsee peroksidivulkanointia, joten ilmassa tapahtuvat jatkuva-toimiset vulkanointimenetelmät karsiutuvat usein pois ja jäljelle jää suolahaudevulkanointi. (Laurila 2007, 168)

Hiili-hiilisidos on jäykkä ja vahva joten peroksidivulkanoitu kumi kestää lämpöä paremmin, kuin rikillä vulkanoitu. Lisäksi jäännöspuristuma on pienempi. Sen sijaan kulu-tusta ja repimistä rikkivulkanisaatti kestää paremmin. (Laurila 2007, 96)

Joillakin elastomeereillä peroksidi aiheuttaa ketjun pilkkoutumista eli niitä ei voida vulkanoida peroksideilla. Tällaisia kumeja ovat esimerkiksi IIR ja PIB (polyisobutyleenikumi). (Laurila 2007, 97)

4.1.3 Metallioksidit

Halogeenejä sisältäviä elastomeerejä, kuten kloropreeni ja halobutyylielastomeerit, vulkanoidaan sinkkioksidilla ja magnesiumoksidilla. Myös muut metallioksidit toimisivat tässä tarkoituksessa, mutta kadmiumoksidi on ympäristölle haitallista ja vismutti- ja kuparioksidit ovat kalliita. (Laurila 2007, 91, 97)

Ristisillan muodostaa metallioksidista irronnut happi. Metallin ja elastomeerin halogeeni muodostavat suolan, esimerkiksi sinkkikloridin. Monivaiheista reaktiota edistää halogeenin allyylisyys. (Laurila 2007, 97)

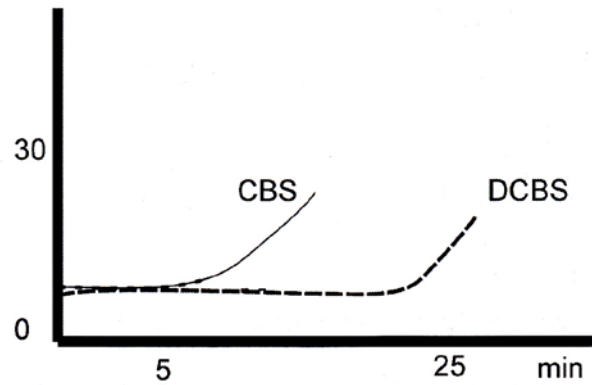
4.2 Kiihdyttäjät

Kiihdyttäjät ovat aineita, jotka huomattavasti lyhentävät vulkanointiaikaa ja pienentävät vulkanointilämpötilaa. Ne pienentävät tarvittavan rikin määrää ja myös parantavat kumiin monia ominaisuuksia kuten vetolujuutta ja muita fysikaalisia ominaisuuksia, vanhentumisenkestoa useimmissa tapauksissa ja värin kirkkautta. (HKGP 2G, 7:6)

Kiihdyttäjä vähentää tarvittavan rikin määrää, minkä ansiosta syntyy pienempi määrä ei-toivottuja yhdisteitä ja kumiin jää vähemmän reagoimatonta rikkiä. Ylenmääräinen rikki aiheuttaa kukkimista, joka himmentää tuotteen väriä ja synnyttää kuvioita tuotteen pintaan. (HKGP 2G, 7:6)

Bentsotiatsolit eivät kiihdytä vulkanoitumista kovin nopeaksi, mutta vulkanoitumisen alku on kohtalaisen nopea. Verkkoutumisaste jää kohtalaisen alhaiseksi kiihdytettäessä yksistään bentsotiatsoleilla, minkä takia niiden kanssa käytetään toistakin kiihdyttäjä. (Laurila 2007, 89)

Sulfenamideilla on luontaisesti viivästynyt vaikutus, mutta vulkanoitumisnopeus on kuitenkin suuri (kuva 16). Lisäksi tämä vulkanoitumisen alun pitkittyminen vaihtelee paljon kemikaalista riippuen. Esimerkiksi sykloheksyylibentsotiatsolisulfenamidilla (CBS) vulkanoituminen alkaa 130 °C lämpötilassa noin viiden minuutin kuluttua ja di-sykloheksyylibentsotiatsolisulfenamidilla (DCBS) 20 minuutin kuluttua. Viivästymisen antaa lisää aikaa esimerkiksi muotin täyttymiseen. (Laurila 2007, 90)



KUVA 16. Vulkanoitumisen alkaminen eri kiihdyttäjillä. (Laurila 2007, 90, muokattu)

Käytettäessä sulfenamideja luonnonkumin vulkanoinnissa, reversio ei ala yhtä nopeasti. Lisäksi sulfenamideja käytettäessä voidaan vulkanoida vähäisellä rikillä eli noin 0,5–1 phr:n annoksella. Sulfenamidit ovat erittäin sopivia ruiskupuristus- ja muottituotantoon. (Laurila 2007, 90)

Tiuramsulfidit sekä kiihdyttävät että vulkanoivat. Niitä käytettäessä vulkanoituminen on hyvin nopeaa. **Ditiokarbamaatit** kiihdyttävät vulkanoitumisen erittäin nopeaksi, jolloin kumin työstämiseen käytettävä aika on hyvin lyhyt. Ditiokarbamaatteja käytetään usein apukiihdyttäjinä tiuramsulfidien kanssa. (Laurila 2007, 90)

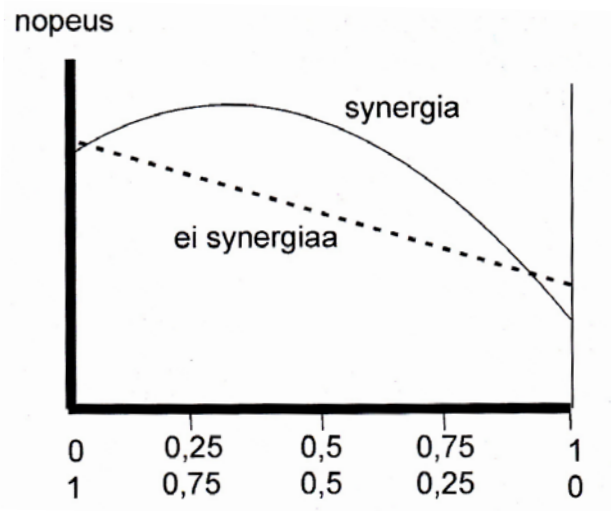
Aldehydamiinikiihdyttäjät rakentuvat aldehydistä, tavallisesti butanaalista, ja erilaisista amiineista, esimerkiksi aniliinista tai butyyliamiinista. Vulkanoituminen alkaa nopeasti, ja nämä kiihdyttäjät pitäisi lisätä sekoitukseen viimeisenä. Koska butanaaliamiini on nestemäistä, se sekoittuu hyvin. Butanaaliamiini saa aikaan vulkanoitumisasteen, jota ei millään muulla kiihdyttäjällä saavuteta. Vulkanisaatin mekaaniset ominaisuudet ovat erinomaiset. Näillä kiihdyttäjillä saavutetaan myös paras elastisuus.

(HKGP 2G, 7:10)

Ksantaatteja käytetään erittäin rajoitetusti. Niitä voidaan tietyissä tapauksissa käyttää yhdessä ditiokarbamaattien kanssa lateksin vulkanointiin matalassa lämpötilassa. (HKGP 2G, 7:8)

Käytettäessä kahta kiihdyttäjää, voidaan niiden tietyllä seossuhteella usein saavuttaa synergiavaikutus. Tällöin kiihdyttäjöseoksen vaikutus on tehokkaampi kuin kumman-

kaan yksittäisen kiihdyttäjän. Kuvassa 17 katkoviiva kuvaa tilannetta, jossa ei saavuteta synergiaetua ja teho muuttuu suoraan kiihdyttäjien määrien mukaan. Kaareva yhtenäinen viiva kuvaa synergiaedun saavuttamista, tilannetta, jossa kiihdyttäjän parin teho muuttuu annostussuhteen muuttuessa.



KUVA 17. Synergiaedun vaikutus vulkanoitumisnopeuteen.

(Laurila 2007, 91)

4.3 Aktivaattorit

Tiettyjen metallioksidien, joista sinkkioksidi on paras, läsnä ollessa kiihdyttäjistä tulee tehokkaampi. Näitä kiihdyttäjän tehostajia nimitetään aktivaattoreiksi ja niitä käytetään 3–6 phr pitoisuuksina kaikissa rikillä vulkanoitavissa kumeissa. (HKGP 2G, 7:6)

On huomattu, että luonnonkumin sisältämät vaihtelevat määrät rasvahappoja vaikuttavat eräkohtaisesti kiihdyttäjän toimintaan, sinkkioksidista huolimatta. Siksi kumiin lisätään 0,5–1 phr steariinihappoa tai muita suurimolekyylisiä rasvahappoja. Syntyy sinkkisaippuaa, joka on todellinen aktivaattori. Joissakin tapauksissa, esimerkiksi valmistettaessa läpinäkyvää kumia, lisätään kumiseokseen valmista sinkkistearaattia.

(HKGP 2G, 7:6–7)

4.4 Hidastajat

Hidastaja kemikaaleja käytetään estämään ennenaikaista vulkanoitumista. Hidastajat myös vaihtelevasti hidastavat vulkanoitumisnopeutta. Useimmat hidastajat ovat orgaanisia happoja kuten bentsoehappo, ftaalihappo ja salisyylihappo. Muita hidastajia ovat esimerkiksi nitrosodifenyylimidi ja sykloheksyylioftalimidi. Hidastajia käytetään 0,5–2 phr annoksina. Käytettäessä kiihdyttäjiä, jotka vaikuttavat suurella viivellä, esimerkkinä tietyt sulfenamidit, ei hidastajia tarvita. (HKGP 2G, 7:11)

5 VULKANOINTIMENETELMÄT

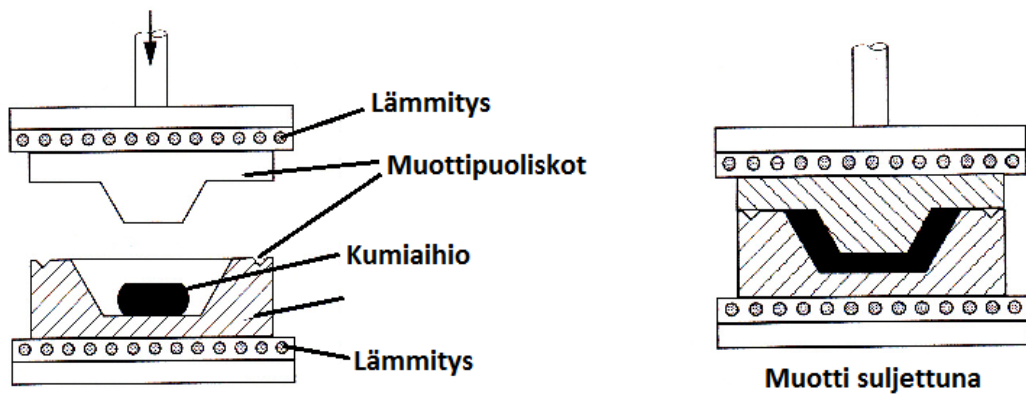
Vulkanoituminen riippuu ajasta ja lämpötilasta. Nämä vaihtelevat sekunneista vuorokausiin ja huoneenlämpötilasta 250 °C:en. Muottituotteet vulkanoidaan yleensä samassa muotissa, jossa ne valmistetaan. Toisinaan nämä tuotteet vulkanoidaan loppuun muotin ulkopuolella jossakin erätoimisessa vulkanointilaitteessa. Esimerkiksi pitkä jälkivulkanointi suoritetaan kuumassa ilmassa, jolloin muottia voidaan käyttää uuden erän tekemiseen ja taloudellisuus paranee. Suulakepuristimella ja kalanterilla tehtäviä tuotteita vulkanoidaan jatkuvatoimisilla menetelmillä.

5.1 Erätoimiset vulkanointimenetelmät

5.1.1 Muottivulkanointi

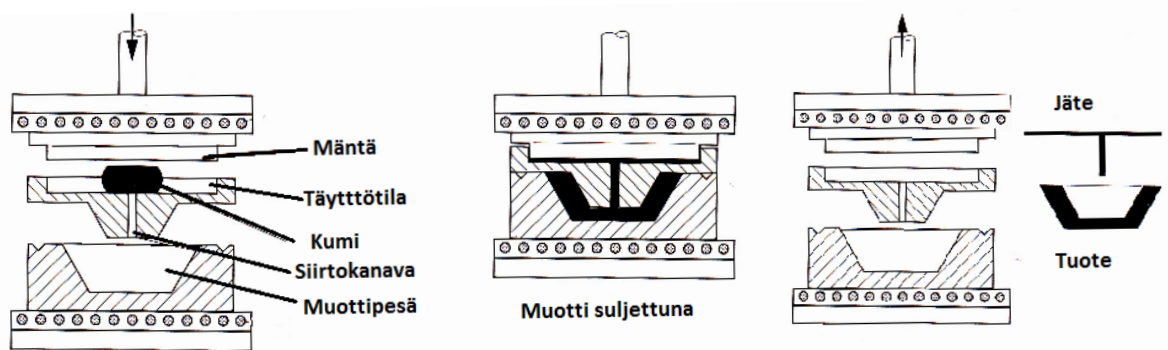
Kumiteollisuuden yleisin valmistusmenetelmä on kappaletavaran valmistus muotissa. Muotoilun lisäksi myös vulkanointi tapahtuu yleisimmin näissä samoissa muoteissa. Vulkanointilämpö tuodaan muotin seiniin höyryllä tai sähkövastuksella. Muotit täytetään hieman yli, jotta saadaan aikaan painetta ja jotta muotti varmasti täyttyy. Ylitäyttö on noin 5–10 %. Muotissa on uria, joihin ylimääräinen kumi virtaa. Purseeksi kutsuttu ylimäärä vulkanoituu ja siitä tulee jätettä. Vulkanointiaika riippuu tuotteen koosta ollen muutamasta minuutista tunteihin. Muottituotannossa on kolme yleistä menetelmää: Muottipuristus, siirtopuristus ja ruiskupuristus. (Laurila 2007, 129–133)

Muotti- eli ahtopuristuksessa muottiin laitetaan kumisekoituksesta tehty aihio, jonka muotti puristaa lopulliseen muotoonsa ja vulkanoi (kuva 18). Aihiot voidaan esilämmitellä UHF-laitteessa, jotta vulkanoituminen olisi tasaisempaa ja veisi vähemmän aikaa. Vulkanoitumisen aikana muottia pitää kontrolloidusti avata useamman kerran, jotta mahdolliset ilmakuplat poistuvat. (Schnetger 1998, 190)



KUVA 18. Ahtopuristus. (Schnetger 1998, 191)

Siirtopuristuksessa sopiva määrä kumisekoitusta puristetaan männällä täyttöttilasta kanavan läpi muottipesään (kuva 19), jossa se vulkanoituu. Ahtopuristukseen verrattuna kumisekoituksen pitää olla virtaavampaa, mutta samalla saavutetaan tuotteessa tarkempia yksityiskohtia. Siirtopuristuksessa syntyy myös enemmän vulkanoitunutta jätettä täyttötilan ja virtauskanavan vuoksi. (Schnetger 1998, 190–192)



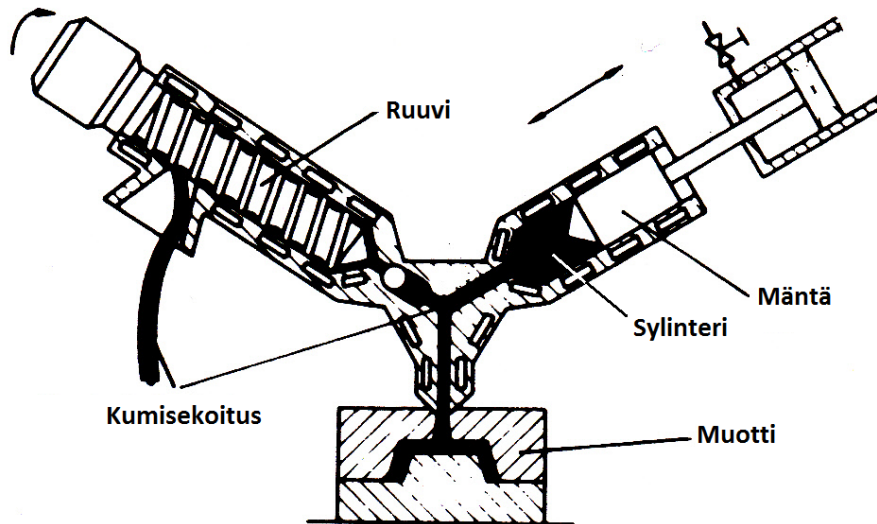
KUVA 19. Siirtopuristus. (Schnetger 1998, 192)

Puristettaessa kumia kovalla paineella ahtaan virtauskanavan läpi kehittyi kitkan vuoksi paljon lämpöä, joka saattaa aiheuttaa ennenaikaista vulkanoitumista. Tämä pitää huomioida kumireseptissä. (Schnetger 1998, 193)

Ruiskupuristus on mutkikkain muottimenetelmä. Siinä ruuvilla plastisoitu ja lämmitetty kumisekoitus ruiskutetaan suokappaleen läpi muottiin erittäin kovalla paineella, jolloin saadaan aikaan myös muottituotteiden tarkimmat muodot. Pääpiirteiltään laitteita

on kahden laisia: mäntäruiskupuristimia esiplastisointiruuvilla ja ruuvimäntäruiskupuristimia. (Schnetger 1998, 194–195)

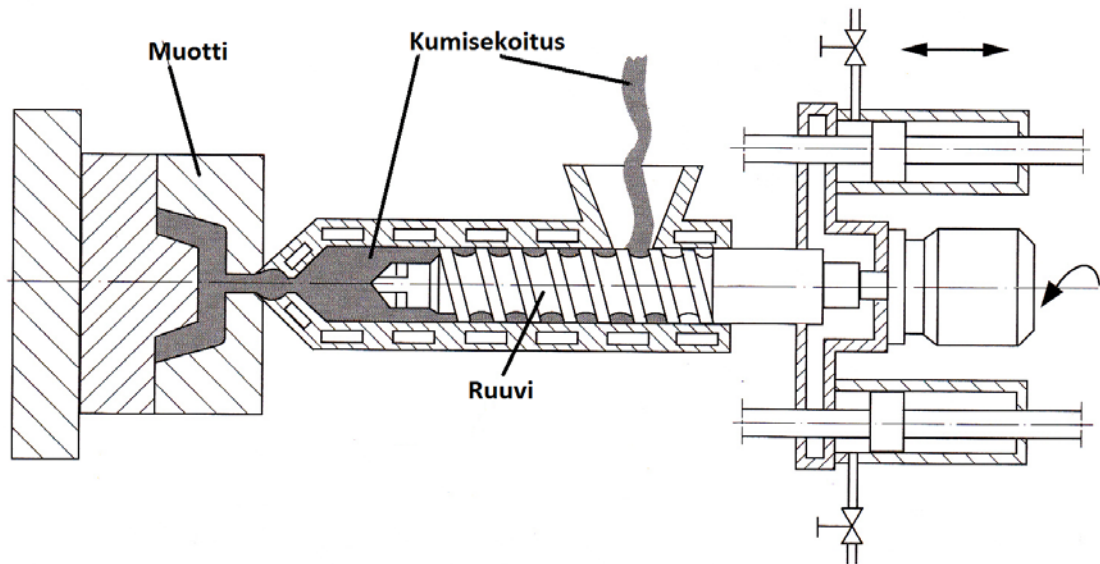
Mäntäruiskupuristimessa kumi plastisoidaan ensin ruuvilla, josta se puristetaan sylinteriin. Sylinterin täytyessä sen mäntä vetäytyy ylös. Kun haluttu määrä työstövalmista kumia on sylinterissä, se painetaan männällä suukappaleen läpi muottiin (kuva 20). (Schnetger 1998, 196)



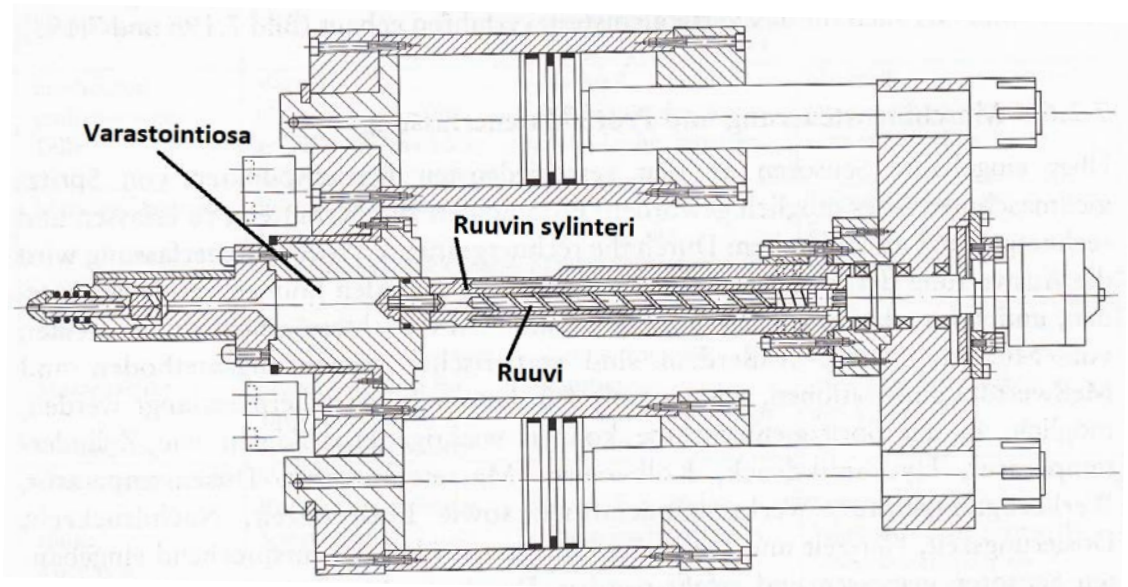
Kuva 20. Mäntäruiskupuristin. (Schnetger 1998, 195)

Mäntäruiskupuristuksessa on se ongelma, että ruuvissa plastisoidun ja lämmitetyn kumin kulkusuunta kääntyy ruiskutettaessa kumia sylinteristä muottiin eli ensin lämmitetty kumi viipyy pisimpään sylinterissä. Tästä voi seurata ennenaikaista vulkanoitumista, mikä on huomioitava kumisekoituksen vulkanointisysteemissä. (Schnetger 1998, 196)

Ruuvimäntäruiskupuristimessa ei ole erillistä männällistä ruiskutussylinteriä, vaan mäntänä toimii joko itse plastisointiruuvi (kuva 21) tai ruuvin sylinteri (kuva 22). Kuvassa 22 nähdään pystysuoraan asennettu puristin, jossa mäntänä toimii ruuvia ympäröivä sylinteri eli puristimessa on ”varasto”. Näillä menetelmillä saadaan ensin lämmitetty kumi ruiskutettua ensimmäisenä. (Schnetger 1998, 200)



KUVA 21. Ruuvimäntäruiskupuristin (Schnetger 1998, 200)

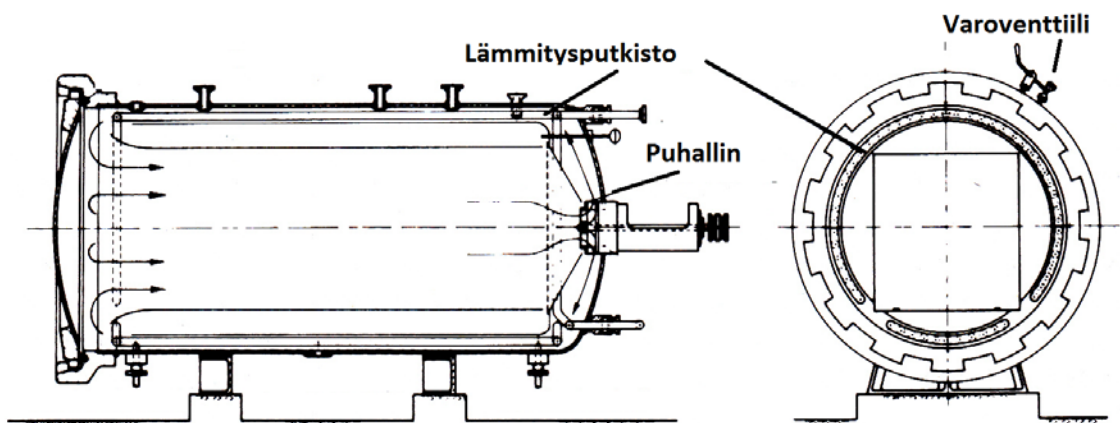


KUVA 22. Ruuvimäntäruiskupuristin varastolla. (Schnetger 1998, 201)

5.1.2 Autoklaavi

Suuret kappaleet tai suuret erät pieniä tuotteita, näistä esimerkkeinä paperikoneen tela ja kumisaappaat, voidaan vulkanoida autoklaavissa. Autoklaavi on iso painekattila, jota lämmitetään kuumalla ilmalla tai höyryllä. (Laurila 2007, 173)

Autoklaavi on käytännössä iso lieriömäinen säiliö, joka seisoo joko kyljellään (kuva 23) tai pystysuorassa, jolloin se on usein upotettuna lattiaan, jotta täyttäminen olisi helpompaa. (Schnetger 1998, 132)



KUVA 23. Autoklaavi. (Schnetger 1998, 132)

Kuumailmakattiloissa on lämmitin joko sisä- tai ulkopuolella. Sisälämmitteisessä autoklaavissa lämmityselementit lämmittävät autoklaavin sisustaa ja puhallin kierrättää kuumaa ilmaa, jotta vulkanointitulos olisi tasainen. Jos lämmitin on ulkopuolella, ilma puhalletaan sen kautta sisään toisesta autoklaavin päädyistä ja ilma virtaa autoklaavin läpi ulos sen toisesta päädyistä. Ilman virtaussuunta vaihdetaan vulkanoinnin aikana, jotta saavutetaan tasainen vulkanointi. (Hofmann 1989, 447)

Kuumalla ilmalla vulkanointi voi tapahtua paineettomanakin, mutta vain ohutseinäisille kappaleille. Paineeton vulkanointi johtaa kuplintaan paksuissa kappaleissa. Ilmalla lämpötila ja paine eivät riipu toisistaan samalla lailla kuin kylläisellä höyryllä, mikä mahdollistaa työskentelyn matalammalla lämpötilalla, mutta korkealla paineella. Tällä yhdistelmällä vältetään huokoisuutta ja saadaan parempi tartunta kerroksellisissa tuotteissa. 8–10 baarin paineessa paksuseinäisistäkin tuotteista tulee huokosettomia.

(Hofmann 1989, 447–448)

Seistessään vapaana autoklaavissa tuotteet voivat menettää muotonsa. Siksi ne peitellään talkkijauheella tai tuetaan kehikoilla. Letkut ja telat voidaan kääriä kasteltuihin puuvillakankaisiin, jotka kuivuessaan kutistuvat ja pitävät letkun muodossaan puristuksellaan. Esineet, jotka eivät siedä höyryä tai joilla sileä pinta on tärkeä, vulkanoidaan kuumalla ilmalla. (Hofmann 1989, 445)

Ilmalla on pieni lämpökapasiteetti ja lämmönsiirtokerroin verrattuna höyryyn. Tästä syystä kuumalla ilmalla vulkanoitaessa myös vulkanointiajat ovat samalle kumisekoitukselle noin kaksinkertaiset. Kuumailmavulkanoitavien kumien kiihdyttäjien pitää olla aktiivisia suhteellisen matalassa lämpötilassa ja niiden kiihdytysnopeuden pitää olla suurempi kuin höyryvulkanoinnissa. (Hofmann 1989, 445)

Muottivulkanointiin verrattuna vulkanoitumisen pitää alkaa paljon nopeammin autoklaavissa, jotta muodonmenetys pystyttäisiin välttämään nopealla lujittumisella. Toisaalta vulkanoituminen ei saa alkaa kumia prosessoitaessa, joten prosessointilämmön ja vulkanointilämmön väliin jää vain pieni vara, mikä vaatii huolellisen vulkanointisysteemin suunnittelun. (Hofmann 1989, 445)

Ilman happipitoisuuden vuoksi kumi voi ilmavulkanoitaessa hapettua korkeissa lämpötiloissa. Siksi esimerkiksi luonnonkumille kuumailmavulkanoinnin lämpötilan yläraja on 150 °C. Höyryssä lämpötila voidaan nostaa yli 200 °C etenkin synteettisillä kumeilla, jotka ovat vakaampia hapettumista vastaan. Myös peroksidilla vulkanoiminen on ongelmallista kuumassa ilmassa sillä peroksidi reagoi ilman hapen kanssa. Esimerkiksi kumin pinta tulee tahmeaksi. (Hofmann 1989, 445–446)

Höyryllä vulkanoitaessa vettä kondensoituu paljon lämmitysjakson alussa ja vesipisarat voivat aiheuttaa kumin pintaan rumannäköisiä kuvioita sekä alivulkanoitumista. Tämä ongelma voidaan osittain välttää käsittelemällä vulkanoimaton kumi vettä hylkivällä aineella. (Hofmann 1989, 449)

Vulkanoitaessa kylläisellä höyryllä lämpötila riippuu paineesta. Lämmitysjakson alussa paine on alhaalla. Suurikokoisiin kappaleisiin voi syntyä huokoisuutta, koska paine ja lämpö eivät nouse riittävän nopeasti. Toisaalta lämpö on nostettava maltillisesti, jotta

kappaleet lämpiävät tasaisesti läpikotaisesti. Varsinkin paksuilla kappaleilla voi olla tarpeen matalampilämpöinen esilämmitysjakso. (Hofmann 1989, 446)

Yleensä autoklaavi pyritään tyhjentämään kumituotteista ja täyttämään uudella erällä mahdollisimman nopeasti, jotta lämpö ei karkaisi autoklaavista. Ainoastaan silikonikumilla nopea jäähtyminen ja paineen putoaminen voi olla haitallista. Silikonilla on suuri kaasujenläpäisevyys joten siihen liukenee vulkanoinnin aikana lämmityshöyryä, joka aiheuttaisi äkkinäisessä paineen pudotuksessa kuplintaa silikoniin. Tästä syystä silikonin autoklaavivulkanoinnissa paine pienennetään hitaammin, esimerkiksi yksi ilmakehä 5-10 minuuttia kohden. (Hofmann 1989, 447)

5.2 Jatkuvat toimiset vulkanointimenetelmät

Suulakepuristettujen tuotteiden eli ekstrudaattien ja yhtäjaksoisten mattojen taloudellisesti kannattavaan valmistukseen tarvitaan jatkuvatoimisia vulkanointimenetelmiä. Näissä vulkanointilaitteisto on liitetty suoraan suulakepuristimen tai mattoa tuottavan kalanterin yhteyteen. Laitteiston alkupäästä syötetään kumisekoitusta ja loppupäästä tulee valmista vulkanoitua tuotetta, esimerkiksi rullalle.

5.2.1 Kuumailmavulkanointi

Kuumailmavulkanointi on vanhin jatkuvatoiminen vulkanointimenetelmä ja tärkeä silikoniprofiileita valmistettaessa. Suulakepuristimelta tuleva profiili johdetaan hihnan tai rullien päällä kuumailmauunin läpi. Ilma on huono lämmönsiirtäjä joten korkeat 200–300 °C:n lämpötilat ovat välttämättömiä, silikonilla jopa 400 °C. Ilman huonoa lämmönsiirtoa tehostetaan kierrättämällä ilmaa puhaltimella. Uuni voi olla yksiosainen tunneli tai esimerkiksi kolmiosainen, jolloin osien pituudet ja lämpötilat vaihtelevat. Kolmiosaisen tunnelin osien pituudet voivat olla 9–18 m. Kuumailmavulkanointi sopii pienille ja keskisuurille profiileille, joiden koko on alle 0,5 kg/m.

(Schnetger 1998, 134; Laurila 2007, 169)

Shokkilämmityksessä on alussa lyhyt tunneli, jossa lämpötila on esimerkiksi 600 °C, tätä seuraa pidempi tunneli, jossa lämpötila on matalampi. Shokkilämmityksessä profiili-

lin pinta vulkanoituu nopeasti. Näin saadaan monimutkaisen profiilin muoto pysymään koossa. Solukumituotannossa shokkilämmityksellä saadaan kumiin ehjä ja sileä pinta. (Laurila 2007, 169–170)

Peroksidivulkanointia ei voida suorittaa kuumassa ilmassa. Peroksidit reagoivat hapen kanssa. Poikkeuksena on kuitenkin erityinen peroksidityyppi, jota käytetään silikonituotannossa (esim. Bis-(2,4-diklorobentsyyli-)peroksidi). Tämä peroksidi ristosilloittaa suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa ja sitä voidaan käyttää vain erittäin pehmeiden silikoniprofiilien vulkanointiin. Pehmeää silikonia suulakepuristettaessa ei synny liian korkeaa lämpötilaa, eikä silikoni täten vulkanoidu enneaikaisesti. Joskus vulkanoinnissa käytetään kuuman ilman sijaan typpeä, joka mahdollistaa peroksidivulkanoinnin. (Schnetger 1998, 134)

5.2.2 Mikroaaltovulkanointi (UHF)

Kuumailmatunnelit voivat olla jopa 150 m pitkiä. Tällaisten tunnelien lyhennyspyrkimykset johtivat mikroaaltovulkanoinnin kehittämiseen. Lyhyttä mikroaalto- eli UHF-uunia käytetään usein ekstrudaatin esilämmitykseen, minkä jälkeen linjassa on huomattavasti normaalia lyhyempi kuumailmauuni, jonka pituus on esimerkiksi 22 m tai lyhyempi. UHF-vulkanoinnissa ekstrudaatti kuunnetaan nopeasti läpikotaisin vulkanointilämpötilaan, kuumailmauunissa tätä lämpötilaa vain pidetään yllä. (Hofmann 1989, 399)

Mikroaaltouuni lämmittää kumia sitä enemmän, mitä polaarisempi kumisekoitus on. Uunissa on magnetroneilla aikaansaatu 2450 MHz:n magneettikenttä, joka aiheuttaa polaaristen molekyylien värähtelyn ja kumin sisäinen kitka saa kumin lämpenemään. Taajuus on määrätty lailla, USA:ssa ja Isossa-Britanniassa on käytössä myös 915 MHz:n kenttä. Mikroaaltouunin teho on noin 12–24 kW, joka saavutetaan useammalla magnetronilla, joita voi olla esimerkiksi kaksi tai neljä, tehoiltaan 2,5 tai 6 kW/magnetroni. (Schnetger 1998, 135–136)

UHF-vulkanoinnissa, toisin kuin missään muussa vulkanointi menetelmässä, lämpö syntyy samanaikaisesti sekä kumin pinnassa, että sisällä. Tällä tavalla tuotteeseen ei tule eriateisia vulkanoitumiskerroksia. Myös vulkanoitumisaika ja energiantarve lyhenevät,

kun kumin ei tarvitse lämmitä pinnasta sisäänpäin. UHF-laitteistonkin kanssa profiilin tuottavassa suulakepuristimessa tulisi olla kaasunpoistovyöhyke. Kumiin jäävä ilma aiheuttaa vulkanointilämmössä huokoisuutta. (Hofmann 1989, 402)

UHF-uunin pituus on yleisesti 4–5 m, jolloin heti perään asennetun kuumailmauunin pituus on 6–8 m. Myös UHF-uuniin voidaan puhaltaa kuumaa ilmaa (noin 250 °C) vastavirtaan. Tämä muodostaa uuniin tasaisen lämpötilan ja estää lämmön säteilemisen pois kumista. Lisäksi ilma puhaltaa pois kumin pehmitinkemikaaleista syntyvät höyryt, jotka tiivistyessään likaannuttaisivat kumin. (Schneider 1998, 136)

Polaaristen kumien, kuten NBR ja CR, vulkanointi UHF-laitteella ei tuota ongelmia. Myös polaarittomat kumit, kuten NR, SBR ja EPDM, pystytään vulkanoimaan, jos niissä voidaan käyttää riittäviä määriä nokea täyteaineena. Noki on polaarista, mutta lämpenemistä mikroaallokossa kasvattaa myös se, mitä aktiivisempaa noki on. (Hofmann 1989, 401–402)

Polaarittomien vaaleatäyteaineisten kumisekoitusten vulkanoituminen mikroaalloilla on heikkoa. Ne saadaan vulkanoitumaan, jos niihin voidaan lisätä jokin polaarinen aineosa. Jo pieni määrä jotakin polaarista elastomeeriä saa kumisekoituksen vulkanoitumaan. Aina ei kuitenkaan voida sekoittaa keskenään erilaisia elastomeerejä. Käyttämällä tavanomaisia määriä polaarisia pehmittimiä ei yleensä saavuteta riittävää lämpenemistä. Käyttämällä faktista, erityisesti risiiniöljyfaktista, saadaan lämpö nousemaan jonkin verran. Erityisen hyviä lämpenemistuloksia saadaan käytettäessä täyteaineaktivaattoreita, kuten dietyyliglykolia tai trietanoliamiinia. Usein merkittävän lämpenemisen saavuttamiseksi riittää, jos 10 % reseptin täyteaineosasta on dietyleeniglykolin ja trietanoliamiinin sekoitusta. Myös eräät prosessiapuaineet, kuten sinkkisaippuat tai esterit lisäävät polaarisuutta. Sääntönä voidaan pitää, että mikään yksittäinen toimenpide ei tuo riittävää UHF-vulkanoinnissa tarvittavaa polaarisuutta. Yleensä joudutaan siis useampia kumireseptin aineita valikoimaan, jos elastomeeri on polaariton ja täyteaine vaalea. (Hofmann 1989, 402–403)

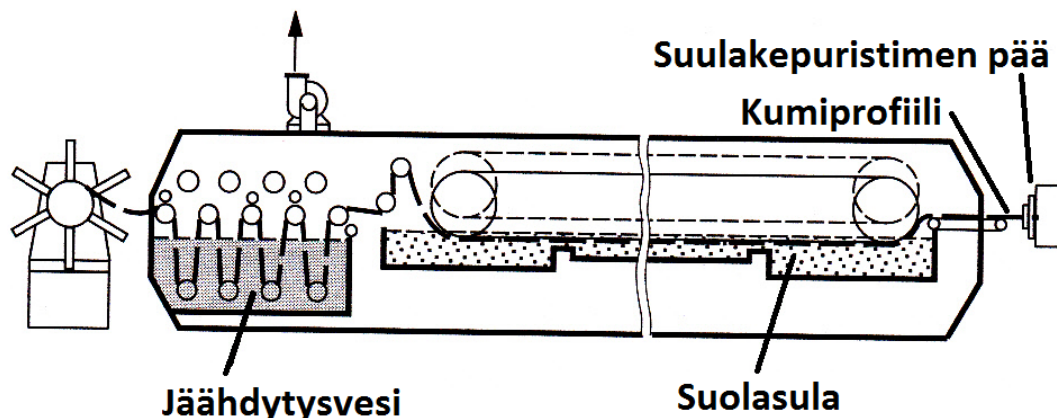
Mikroaaltokuumentamisen hyötysuhde riippuu profiilin koosta. Mikroaaltouunin profiiliin kohdistama lämmitysteho pienee profiilin halkaisijan pienetessä. Pienet profiilit on taloudellisempaa vulkanoida pelkästään kuumalla ilmalla. (Schnetger 2007, 137)

5.2.3 Suolahaudevulkanointi (LCM)

Amerikkalainen Du Pont -yhtiö kehitti aikoinaan tavan vulkanoida ekstrudatteja kuljetamalla ne kuuman nesteen läpi. Menetelmän nimi on LCM, joka tulee sanoista Liquid Curing Method. Sitä kutsutaan myös suolahaudevulkanoinniksi, koska useimmiten kuumana nesteenä käytetään suolasulaa. (Hofmann 1989, 394–395)

Suolakepuristimelta tuleva profiili ohjataan noin 15–20 m pitkään altaaseen, jossa teräshihnakuljetin pitää profiilin upoksissa ja kuljettaa kuuman nesteen läpi (kuva 24). Altaan leveydeksi ja syvyydeksi riittää profiilista riippuen parikymmentä senttimetriä. Altaat jaetaan monesti esimerkiksi kolmeen lämpövyöhykkeeseen. (Laurila 2007, 170)

Vulkanointialtaan jälkeen profiili kuljetetaan vielä pesualtaaseen, jossa suolahauteesta profiilin pinnalle jäänyt ihmisellekin haitallinen suola on pestävä pois. Kertyvä pesuvesi on myös puhdistettava. Tämä peseminen ja pesuvesien käsittely on suolahauteen heikko puoli. (Laurila 2007, 170)



KUVA 24. Suolahaudevulkanoinnin periaatekuva. (Schnetger 1998, 138)

Suolahaude on tärkein jatkuvatoiminen vulkanointimenetelmä peroksiedeilla vulkanoitaville ekstrudateille sillä peroksidi vaatii hapettomat tai vähähappiset olosuhteet. Etuna kaikille kumeille on myös erittäin hyvä lämmönsiirto ja korkea 210–240 °C:n lämpötila verrattuna kuumailmavulkanointiin. Peroksidivulkanoinnissa lämpötila on rajoitettu 200–220 °C:n, koska kuumemmassa peroksidit hajoavat nopeasti ja aiheuttavat kuplia. (Laurila 2007, 170; Hofmann 1989, 396–397)

Ongelmia aiheuttaa kuitenkin kumin heikko lämmönjohto. Varsinkin paksu profiili lämpenee liian hitaasti kohti sisustaansa, jolloin vulkanoitumisen aste ja siten kumin ominaisuudet vaihtelevat liian rajusti. Kumin pinta voi olla ylivulcanoitunut, kun ydin ei ole vielä kunnolla vulkanoitunut. Suuren poikkipinta-alan omaavat profiilit on parempi vulkanoida mikroalloilla. (Hofmann 1989, 396)

Kuumana nesteinä käytetään siis useimmiten suolasulaa. Muita vaihtoehtoja ovat metallisula, polyalkyyli glykoli, glyseriini tai silikoniöljy. Suolasula on yleensä kolmen suolan eutektinen seos, jossa on 53 % kaliumnitraattia, 40 % natriumnitriittiä ja 7 % natriumnitraattia. Natriumnitriitistä muodostuu vulkanoitiosuhteissa nitroamiinia, minkä vuoksi seos on luokiteltu myrkylliseksi. Natriumnitriitin sijasta voidaan käyttää litiumnitraattia, joka on vähemmän haitallista. On kuitenkin muistettava, että suolasula voi aiheuttaa vakavan palovamman. (Schnetger 1998)

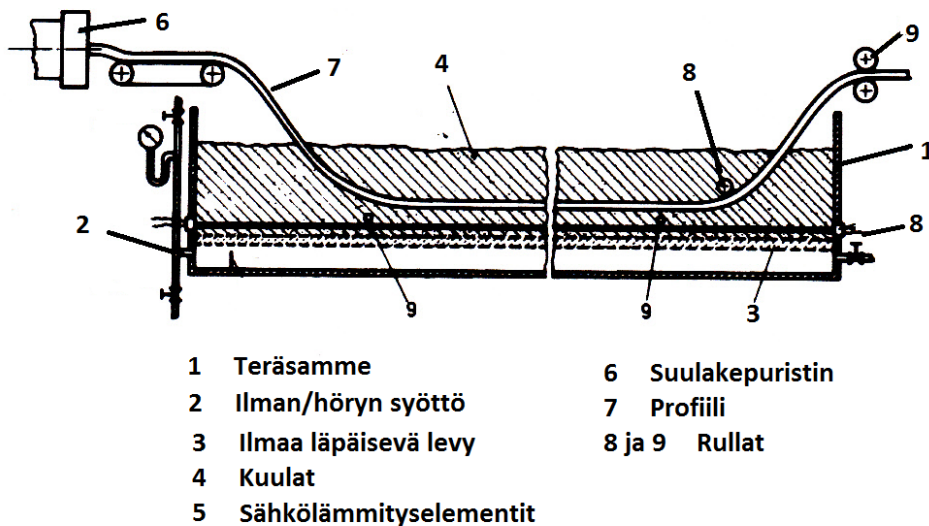
Suolaseosten käytön haittana on myrkyllisyyden lisäksi se, että ne ovat käytännössä aina huomattavasti tiheämpiä kuin niiden läpi kulkeva kumi. Profiiliin kohdistuu noste ja se painautuu teräshihnaa vasten. Pehmeillä kumeilla ja monimutkaisilla profiileilla tämä saattaa johtaa profiilin muodon vääristymiseen. Tällöin tulee kyseeseen silikoni- tai glykolipohjaisten, pienempitiheyksisten nesteiden käyttö. (Hofmann 1989, 395–396)

Ongelmana ovat myös kumiin jäävä kosteus ja ilma, jotka aiheuttavat vulkanoinnin kuumuudessa huokoisuutta. Kosteuden aiheuttamaa haittaa voidaan vähentää kumisekoituksen suunnittelulla. Käyttämällä hygroskooppisia täyteaineita, kuten kalsiumoksidia, huokoisuutta voidaan vähentää huomattavasti. Kanavanoki ja kaoliini aiheuttavat kuplintaa. Emulsiopohjaisia pehmittimiä pitäisi välttää sillä niiden sisältämää vettä ei voida poistaa. (Hofmann 1989, 396–398)

Kumisekoituksessa olevan ilman poistaminen on vaikeampaa. Käytännössä on välttämätöntä käyttää suulakepuristinta, jossa on kaasunpoistovyöhyke ja joka täten on kalliimpi ja hitaampi. Kumisekoituksessa voidaan käyttää faktista, joka helpottaa sekoittumista ja kaasujen poistumista. (Hofmann 1989, 396)

5.2.4 Leijupetivulkanointi

Leijupeti on samankaltainen kuin suolahaude. Siinä nesteen sijasta käytetään lasikuulia (halkaisijaltaan 0,1–0,25 mm), jotka puhalletaan kaasulla, esimerkiksi ilmalla tai höyryllä, leijuvaksi ja pyörteiseksi kerrokseksi, pediksi (kuva 25). Lämpötila on yli 200 °C. Lasihelmet saattavat jäädä kiinni ekstrudaatin pintaan sen kulkiessa astian läpi, mutta helmet poistetaan helposti harjalla tai paineilmalla. (Laurila 2007, 170–171; Hofmann 1989, 398)



KUVA 25. Leijupetivulkanoinnin periaatekuva. (Schnetger 1998, 138)

Lasikuulakerroksessa on levossa noin 40 % ilmaa. Leijutuksessa tämä tyhjä tila nousee noin 45 prosenttiin ja leijukerros käyttäytyy newtoniaalisen nesteen tavoin: se täyttää astian, siinä on pinta ja sen hydrostaattinen paine kasvaa syvyyden myötä.

(Hofmann 1989, 398)

Lämmönsiirto-ominaisuudet ovat 50 kertaa paremmat kuin ilmalla ja ne riippuvat suurimmaksi osaksi leijutusasteesta ja leijutuskaasun, esimerkiksi höyryn, lämpökapasiteetista. Leijutusaste eli ilman määrä kerroksessa eli ilman puhallusnopeus puolestaan säädetään sellaiseksi, että profiili leijuu siinä vapaasti kulkiessaan astian läpi. Leijuminen riippuu kumisekoituksen tiheydestä. (Hofmann 1989, 398)

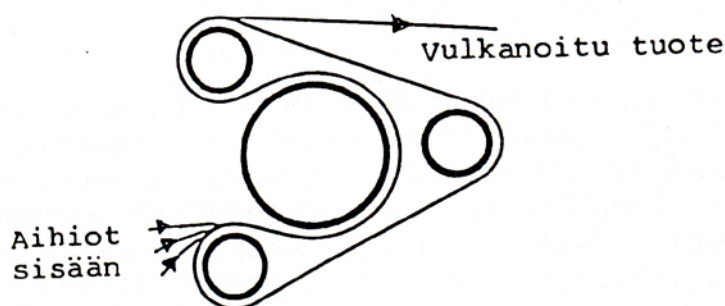
Koska kumi leijuu vapaasti ilman hihnakuljetinta, siihen ei jää jälkiä eikä se puristu menettäen muotoaan. Tästä syystä leijupetivulkanointi soveltuu hyvin monimutkaisille-

kin profiileille. Menetelmässä ei käytetä haitallisia kemikaaleja kuten suolahauteessa. Huolimatta näistä eduistaan leijupetivulkanointi on harvinaisempi menetelmä. (Hofman 1989, 398, Laurila 2007, 171)

5.2.5 Mattokone

Esimerkiksi kalanterilla valmistetut ohuet yhtäjaksoiset kumimatot tai -levyt sekä kumilla päällystetyt kankaat voidaan vulkanoida mattokoneessa, jonka perustana on pyörivä ja lämmitettävä rumpu. Kumimatto puristetaan tätä rumpua vasten teräshihnalla tai kumipeitteisellä hihnalla. Puristusaine voi olla 6 bar. Puristava hihna kiertää kahden ohjausrullan ja yhden hydraulisesti toimivan kiristysrullan kautta (kuva 26).

(Hofmann 1989, 386)



KUVA 26. Mattokoneen periaatekuva. (Väliaho 1997, 47)

Koska lämmitys tapahtuu vain rumpun puolelta, vulkanoitavan maton paksuuden ei suositella ylittävän 5 mm. Toisaalta hitaastikin vulkanoituvat kumisekoitukset saadaan vulkanoitumaan 10 minuutissa tai vähemmässä rumpun lämpötilan ollessa jopa 190 °C. (Hofmann 1989, 386–387)

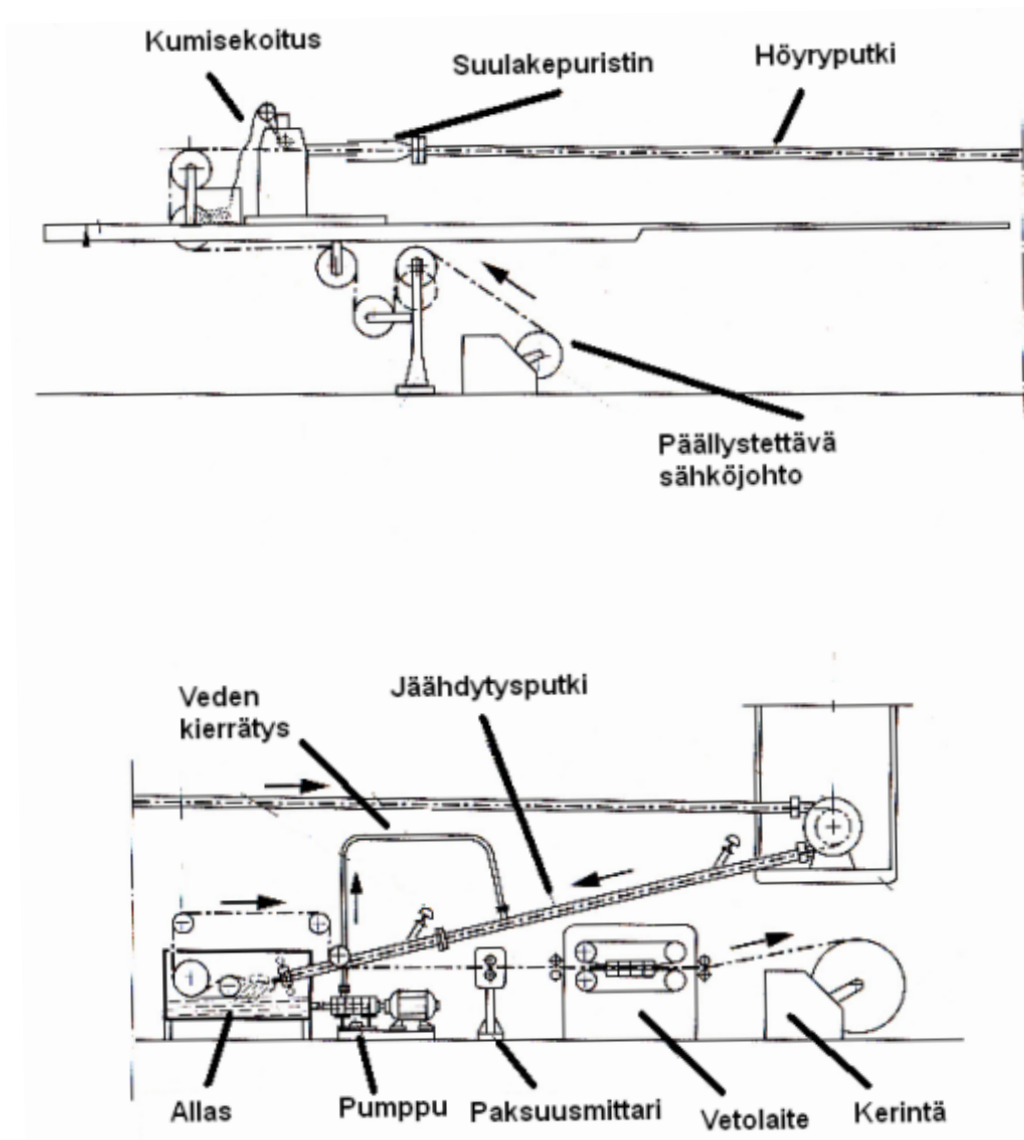
Lisänä voi olla vielä koneen yhteydessä jälkilämmityskanava, joka parantaa huomattavasti koneen tuottoa. Myös vahvikkeellisia mattoja kuten kuljetushihnoja voidaan vulkanoida mattokoneessa (Schnetger 1998, 95)

Rummun on pyörittävä riittävän hitaasti, jotta kumi ehtii vulkanoitua. Kuvioiden aikaansaamiseksi rumpun pinta voi olla muotoiltu. Näin voidaan valmistaa esimerkiksi uramattoja. (Laurila 2007, 172)

5.2.6 Höyryputkivulkanointi

Korkeapaineisessa höyryssä voidaan vulkanoida ainoastaan ekstrudatteja, joissa on metallinen ydin, josta ekstrudaattia voidaan vetää vulkanointilinjan läpi. Tämä menetelmä onkin yleinen kaapeliteollisuudessa. (Hofmann 1989, 406)

Suulakepuristimeen tulee vahvike tai metalliydin, esimerkiksi sähköjohdin, joka päällystetään kumilla suulakkeessa. Suulakkeeseen on liitetty eristetty, höyrytättyinen 50–80 metrinen putki, jossa vallitsee 9–16 baarin paine ja 180–200 °C:n lämpötila. Toisessa päässä on erillinen jäähdytysputki ja vetolaite, jolla ekstrudaatti vedetään linjan läpi rullalle (kuva 27). (Schnetger 1998, 141–143)



KUVA 27. Höyryputkivulkanoinnin periaatekuva kahdessa osassa.
(Schnetger 1998, 143)

Vulkanointiajat ovat hyvin lyhyitä höyryputkessa. Esimerkiksi 8 mm paksun kaapelin kuoren vulkanoitumiseen menee 24 sekuntia kaapelin kulkiessa nopeudella 200 m/min ja putken ollessa 80 m pitkä. Höyryputki voi olla vaaka- tai pystysuorassa. Pystysuorat linjat sopivat raskaiden kaapeleiden valmistukseen. Höyryputkessa voidaan vulkanoida myös vahvikkeellisia letkuja. (Schnetger 1998, 142)

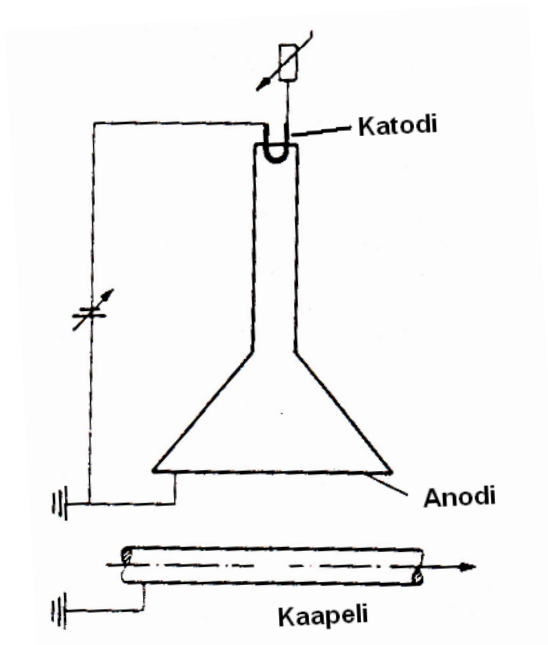
5.2.7 Vulkanointi säteilytyksellä

Kumien ristisilloittamiseen voidaan käyttää korkeaenergistä säteilyä. Vulkanointisysteemiä ei tarvita, kun säteily syrjäyttää elastomeeriketjussa elektroneja aiheuttaen näin radikaalireaktion, jossa kahden ketjun välille syntyy hiili-hiilisisidos. Säteilytyksen vaarana on, että silloittumisen sijaan elastomeeriketju pilkkoutuu. (Schnetger 1998, 139)

Käytettävissä on β -säteily, joka on elektronisäteilyä ja γ -säteily, joka on lyhytaaltoista elektromagneettista säteilyä. γ -säteily tunkeutuu syväälle, mutta sen annosteho on vähäisempi kuin β -säteilyn, joka puolestaan ei tunkeudu kovin syväälle. Kaiken säteilyn hankalana puolena ovat sen haitallisuus ihmiselle ja siksi vaadittavat suojalaitteet ja kalleus. (Schnetger 1998, 139)

Yleisin tapa on synnyttää elektronikiihdyttimellä (kuva 28) β -säteilyä. Elektronisäteiden tunkeutumissyvyys riippuu kiihdytysjännitteestä ja säteilytettävän materiaalin tiheydestä. Säteilytysannos riippuu myös kumityypistä ja kaikki kumit eivät ole vulkanoitavissa säteilytyksellä. Yleisesti käytetään 50–300 Grayn annosta ($1\text{Gy} = 1\text{ J/kg}$). (Schnetger 1998, 139–141)

Säteilytysvulkanointi on saanut sijaa kaapeliteollisuudessa ja kalvojen sekä päällystettyjen kankaiden vulkanoinnissa. Valmistajien väitteiden mukaan esimerkiksi ohuiden mattojen tai kalvojen vulkanointi on taloudellisempaa korkeaenergisellä elektronikiihdyttimellä kuin mattokoneella. (Schnetger 1998, 141, Hofmann 1989, 406)



KUVA 28. Vulkanointi elektronikiihdyttimellä. (Schnetger 1998, 140)

5.3 Muut vulkanointi menetelmät

Jälkivulkanointi. Uudemmat synteettiset polymeerit, esim. ACM, EPDM, FPM ja Q, vaativat usein varsinaisen vulkanoinnin päätyttyä jälkivulkanoinnin, joka voidaan toteuttaa esimerkiksi yksinkertaisessa lämpökaapissa. Jälkivulkanoinnilla saadaan parannettua joskus olennaisestikin kumisekoituksen tiettyjä fysikaalisia ominaisuuksia, kuten jäännöspuristumaa, -venymää ja virumaa. Tuotteesta myös poistuvat haihtuvat, mahdollisesti myrkylliset komponentit, kun sitä pidetään tietty aika tavallista käyttölämpötilaansa kuumemmassa. Jälkivulkanointi kestää noin 4–24 tuntia lämpötilan ollessa 150–250 °C. (Väliaho 1997, 49)

Vesivulkanoinnin etuna on tehokas lämmön siirtyminen kumiin. Muottituotteiden lisäksi vedellä voidaan vulkanoida esimerkiksi suurten, autoklaaviin mahtumattomien säiliöiden kumipinnoitteita. Säiliö täytetään huoneenlämpöisellä vedellä, joka lämmitetään lähelle sataa astetta. lämmittäminen tapahtuu johtamalla höyryä veteen ja kestää noin 5–6 tuntia. Vulkanointiaika on pitkä, esimerkiksi 48 tuntia, johtuen matalasta lämpötilasta. (Väliaho 1997, 44)

Kylmävulkanointi tarkoittaa kumin vulkanointia ilman erillistä lämmitysvaihetta, toisin sanoen huoneenlämpötilassa. Tämä on mahdollista, jos käytetään erittäin nopeita, niin sanottuja ultrakiihdyttäjiä tai erittäin reaktiivista rikkiyhdistettä. Ongelmaksi tässä menetelmässä muodostuu esivulkanoituminen sillä kumi alkaa vulkanoitua heti, kun tällainen vulkanointisysteemi lisätään sekoitukseen. Sekoitus- ja työstöprosesseissa vallitseva 70–110 °C lämpötila kiihdyttää ennenaikaista vulkanoitumista entisestään.

(Väliaho 1997, 48)

Ennenaikainen vulkanoituminen voidaan estää tekemällä kumisekoituksesta kaksikomponenttinen. Toiseen osaan sekoitetaan kiihdyttäjät, toiseen varsinaiset vulkanointiaineet. Lisäksi komponentit pitää suunnitella matalaviskoottisiksi, jotta ne voidaan sekoittaa keskenään juuri ennen käyttöä nopeasti ja ilman lämmönmuodostusta. Toinen ratkaisu on liuosmainen kumisekoitus, joka valmistetaan ja varastoidaan ilman aktiivista komponenttia, joka lisätään välittömästi ennen käyttöä. Kylmävulkanointia käytetään pääasiassa liimoissa, täyte- ja korjausmassoissa, ohuissa pinnoitteissa sekä joissain muissa ohuissa artikkeleissa. (Väliaho 1997, 49)

Infrapunavulkanointia käytetään silikonisten profiilien vulkanoinnissa. Profiili johdetaan tunnelin, jonka seinämällä on infrapunasäteilijät, läpi. Lämpötila on jopa 500 °C, jolloin tunneli voi olla hyvin lyhyt. (Laurila 2007, 172)

POHDINTA

Kumi vulkanoidaan muotoilun jälkeen lopulliseen muotoonsa. Vulkanoitumisessa syntyy kumiin tuodun energian avulla kumin molekyylejä kolmiulotteiseksi verkoksi sitovia ristisilloja, joiden määrästä ja laadusta kumin lujuusominaisuudet osittain riippuvat. Ristisillat voivat koostua vulkanointiaineesta tai olla kumin sisäisiä sidoksia, jotka yleensä ovat vahvempia. Kumin ainutlaatuinen ominaisuus on elastisuus. Vulkanoitu kumi palautuu muotoonsa fyysisen kuormituksen jälkeen. Toisaalta kumista voidaan saada vulkanoimalla hyvin kovaakin.

Kumin vulkanointiin vaikuttaa olennaisesti elastomeeri, johon kumisekoitus perustuu, vulkanointisysteemi, jolla kyseisen kumin vulkanointi on mahdollista sekä vulkanointimenetelmä. Lisäksi muut sekoituksen lisäaineet, kuten täyteaineet tai pehmittimet saattavat vaikuttaa vulkanoitumiseen. Myös hinta voi ratkaista sen, kuinka kumin vulkanoinnissa edetään.

Profiilien, letkujen ja muiden jatkuvatoimisesti valmistettavien tuotteiden valmistus pyritään saamaan mahdollisimman kannattavaksi, jolloin vulkanoinninkin pitää olla jatkuvatoimista ja tapahtua suhteellisen nopeasti. Kumiset, erityisesti muoteissa valmistetut kappaleet voivat kookkaitakin, jolloin niitä joudutaan vulkanoimaan kauan vielä muotissa vulkanoitumisen jälkeenkin. Kaikesta vulkanoinnista pyritään tekemään mahdollisimman tasaista, jottei syntyisi eriasteisia vulkanoitumisvyöhykkeitä.

LÄHTEET

Schnetger, Jochen. 1998. Kautschukverarbeitung. Würzburg: Vogel.

Sveriges Gummitekniska Förening. 1987. Högre kurs i Gummi- och Plastteknologi, Gummi: Polymerkemi och polymerfysik (HKGP 1). Neljäs painos. Tukholma.

Sveriges Gummitekniska Förening. 1989. Högre kurs i Gummi- och Plastteknologi, Gummi: Material (HKGP 2G). Viides painos. Tukholma.

Laurila, Timo. 2007. Kumitekniikka. Edita Prima.

Hofmann, Werner. 1989. Rubber Technology Handbook. Carl Hanser Verlag.

Väliaho, Esa. 1997. Kumikoneet- ja prosessit –opintomoniste.

International Rubber Study Group. Statistical Summary Of World Rubber Situation .
Luettu 3.5.2013. <http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData.pdf>

Virtual Education in Rubber Technology . Elastomeric materials. VERT.
Luettu. 8.5.2013. https://www.tut.fi/ms/muo/vert/6_elastomeric_materials/fpm.htm
<http://en.wikipedia.org/wiki/Isoprene>