

Opinnäytetyö AMK

Materiaali- ja prosessitekniikka

2018

Otto-Aleksanteri Lehtinen

MATERIAALIN SEOSTUKSEN MEKAANINEN KARAKTERISOINTI

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Materiaali- ja prosessiteknikka

Opinnäytetyön valmistumisajankohta 2018 | Sivumäärä 98

Otto-Aleksanteri Lehtinen

MATERIAALIN SEOSTUKSEN MEKAANINEN KARAKTERISOINTI

Työn tarkoituksena oli tutkia seostuksen vaikutusta biohajoavan komposiitin lujuuteen.

Teoriaosassa tarkastellaan yleisellä tasolla biohajoavia komposiitteja, tärkeimpiä raaja-aineita sekä valmistus- ja tutkimusmenetelmiä. Tarkemmin käsitellään ekstruusiota, ruiskuvalua ja mekaanista karakterisointia taivuttamalla ja vetämällä.

Ruiskuvaletut koekappaleet taivutus- ja vetolujuusmäärittäisiin valmistettiin ekstrudoimalla seostetuista pelleteistä. Seosainepitoisuus varmistettiin tuhkaamalla.

Työssä osoitettiin taivutus- ja vetolujuuden laskevan suhteessa seosainepitoisuuteen ja tutkitulla kahdella lisäaineella ei saavutettu parannusta lujuusominaisuuksiin verrattuna kaupalliseen tuotteeseen. Määritetyt mekaaniset ominaisuudet olivat riippuvia ruiskuvaluparametreista ja optimi saavutettiin kullekin seosainepitoisuudelle ominaisilla arvoilla.

Materiaaliin laatuun keskeisesti vaikuttavat tekijät ovat ruiskuvalussa lämpötilaprofiilin jälkeen työkalun suunnittelu ja ekstruusiassa seosaineen syötön hallinta.

ASIASANAT:

taivutuslujuus, vetolujuus, seostaminen, ekstruusio, ruiskuvalu

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Process and materials engineering

2018 | Total number of pages 98

Otto-Aleksanteri Lehtinen

MECHANICAL CHARACTERIZATION OF COMPOUND MATERIAL

The effect of compounding on flexural and tensile properties of engineered biodegradable composite material was studied in this thesis.

The theory covers biodegradable composites in general as well as their main components and relevant manufacturing and analysis methods. Special attention is paid to extrusion compounding, injection molding, and flexural and tensile characterization.

The injection molded specimens for flexural and tensile strength characterization were manufactured from extrusion compounded material. The manufactured compound was incinerated to verify the compounding level.

It was shown that the flexural and tensile strength fall in relation to the compounding level and the two tested blend components did not improve the mechanical properties compared to a commercial product. The mechanical properties were dependent on the injection molding thermal profile and an optimum was reached with a slightly different profile for each compounding level.

The quality of the material depends primarily on the thermal profile and secondarily on the mold design in injection molding. Controlling the feeding of the powdered component into the compounding is the basis for quality optimization in the manufacturing process.

KEYWORDS:

flexural properties, tensile properties, compounding, extrusion, injection molding

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO	10
1 JOHDANTO	15
2 BIOHAJOAVIEN KOMPOSIITTIEIEN VALMISTUS JA KÄYTTÖ LUULÄÄKETIETEESSÄ	16
2.1 Biopolymeerejä komposiiteissa	17
2.1.1 Polylaktidi (PLA)	17
2.1.2 Polyglykoli happo (PGA) ja poly(laktidi-ko-glykoli happo) (PLGA)	19
2.1.3 Polymeerien fysikaalisia ominaisuuksia	20
2.1.4 Polymeerien tutkimusmenetelmiä	22
2.2 Kalsiumfosfaatti (CaP)	22
2.3 Biohajoavien osteokonduktiivisten komposiittien valmistusmenetelmiä	24
2.4 Komposiitin rakenne ja lujuus	26
3 MATERIAALIN SEOSTAMINEN EKSTRUUDOIMALLA	27
3.1 Sekoittaminen	27
3.2 Ekstruusio	28
3.2.1 Seospitoisuuden hallinta ja varmentaminen gravimetrisesti	33
3.2.2 Pelletöintilinja	35
3.2.3 Työturvallisuus	38
4 KOEKAPPALEEN VALMISTAMINEN RUISKUVALAMALLA	39
4.1 Ruiskuvalun periaate	39
4.2 Ruiskuvaluprosessi	41
4.3 Materiaalin vaikutus ruiskuvalussa	43
5 MEKAANINEN KARAKTERISOINTI	45
5.1 Taivutuslujuus	47
5.2 Vetolujuus	50
6 TYÖN SUORITUS	53
6.1 Käytetyt raaka-aineet	53
6.2 Käytetyt laitteet ja välineet	53
6.2.1 Pelletöintilinja	53

6.2.2 Ruiskuvalu laitteisto	54
6.2.3 Mekaaninen karakterisointi	56
6.2.4 Kalsinointi	56
6.3 Seostus ekstrudoimalla	57
6.4 Koekappaleiden ruiskuvalaminen	59
6.5 Seosainepitoisuuden varmistaminen kalsinoimalla	61
6.6 Mekaaninen karakterisointi	62
7 TULOKSET	64
7.1 Seostus	64
7.2 Taivutuslujuus tulokset	65
7.2.1 Ruiskuvalulämpötilan vaikutus taivutuslujuuteen ja sauvojen massaan	66
7.2.2 Seosainepitoisuuden vaikutus taivutuslujuuteen	70
7.3 Vetolujuus tulokset	71
8 JOHTOPÄÄTÖKSET	74
LÄHTEET	76

LIITTEET

Liite 1. Käytetty ruuvikonfiguraatio ekstruuderissa	
Liite 2. LMW ja HMW seosaineiden esikäsittely	
Liite 3. Ekstruuderin syöttöjen kalibrointi ja raaka-aineiden syöttönopeus	
Liite 4. NW 3052D seostus β -TCP (D(50)=28,8 μ m)	
Liite 5. NW 3052D seostus LMW- ja HMW -seosaineilla	
Liite 6. NW 3052D β -TCP (D(50)=28,8 μ m, erä C ja F) ruiskuvalu	
Liite 7. Pellettien seosainepitoisuuden määrittäminen	
Liite 8. Sauvojen seosainepitoisuuden määrittäminen	
Liite 9. 12,3 % β -TCP (28,8 μ m) seostettu NW3052D erä F taivutuslujuus	
Liite 10. 12,3 % β -TCP (28,8 μ m) seostettu NW3052D erä F vetolujuusraportti	
Liite 11. Taivutustulokset (ISO 178, menetelmä A, 1mm/min)	
Liite 12. Vetotulokset (ISO 527-2/1BA/1, menetelmä A, 1mm/min)	
Liite 13. Tulosten tilastollisen merkittävyyden tarkastelu	

KAAVAT

maitohapon reaktio laktidiksi	Kaava 1	18
laktidin polymerisaatio	Kaava 2	18

glykolihappon polykondensaatio polyglykoliiksi	Kaava 3	19
maitohapon ko-polymerointi glykolihapolla poly(laktidi-ko-glykolihapoksi)	Kaava 4	20
$m_{TCP\%} = \frac{m_{TCP}}{m_{tot}} \cdot 100\%$	Kaava 5	34
$\mu = \bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} t$	Kaava 6	47
$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Kaava 7	47
$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$	Kaava 8	47
$\sum_{i=1}^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_n$	Kaava 9	47
$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}$	Kaava 10	48
$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2}$	Kaava 11	48
$E_f = \frac{\Delta\sigma_f}{\Delta\varepsilon_f} = \frac{\sigma_{f\varepsilon_2} - \sigma_{f\varepsilon_1}}{\varepsilon_{f\varepsilon_2} - \varepsilon_{f\varepsilon_1}} = \frac{\sigma_{f\varepsilon_2} - \sigma_{f\varepsilon_1}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$	Kaava 12	49
$E_f = \frac{\sum (\varepsilon_{fi} - \bar{\varepsilon}_f)(\sigma_{fi} - \bar{\sigma}_f)}{\sum (\varepsilon_{fi} - \bar{\varepsilon}_f)^2}$	Kaava 13	49
$\bar{\varepsilon}_f = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_{fi}}{n}$	Kaava 14	50
$R^2 = \left(\frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \right)^2$	Kaava 15	50
$\varepsilon_t = \frac{\Delta L_0}{L}$	Kaava 16	51
$\sigma_t = \frac{F}{A}$	Kaava 17	51
$E_t = \frac{\Delta\sigma_t}{\Delta\varepsilon_t} = \frac{\sigma_{\varepsilon_1} - \sigma_{\varepsilon_2}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$	Kaava 18	52

KUVAT

Kuva 1. Luun hoidossa käytettävien lääketieteellisten materiaalien jaottelu.	16
Kuva 2. Maitohapon (vas.) ja laktidin rakennekaava (oik.)	17

Kuva 3. Glykolihapon rakennekaava	19
Kuva 4. Käytännössä muoviraaka-aine (tuote A ja B) on sekoitus eri molekyylipainon omaavia molekyyliä (vas.). Molekyyliainon kasvaessa vetolujuus kasvaa (oik.).	20
Kuva 5. Ideaalinen amorfisen lineaarisen polymeerin moduulin käyttäytyminen lämpötilan funktiona. (Sperling, 1992). Viskoelastisen käyttäytymisen viisi aluetta on esitetty kuvassa: A-lasimainen, B-lasiirtymä, C-kumimainen, D-kumivirtaus ja E-nestemäinen. Lasiirtymä- (T_g) ja sulamislämpötila (T_m) on merkitty kuvaajaan.	21
Kuva 6. Valmistusmenetelmät voidaan jakaa tuotteen huokoisuuden mukaan (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012). Osa menetelmistä soveltuu kummankin tyyppisen kappaleen valmistukseen.	24
Kuva 7. Materiaalin komponentit: polymeeri, lisä- ja apuaineet.	27
Kuva 8. Ruuveihin perustuva ekstruuderien luokittelu (Giles;Wagner;& Mount, 2005)	29
Kuva 9. Kaksiruuviekstruuderin LTE20-44 (Labtech Engineering Co., Ltd, 2016) osat.	30
Kuva 10. Kaksiruuviekstruuderin LTE20-44 sylinteri avattuna ja ruuvit. Ruuvien osat (a) ja (b) ovat sekoituselementtejä plastisen materiaalin sekoittamiseen ja vaivaamiseen (homogenisointi), (c) on ruuvien pää, joka nostaa painetta ennen suutinta. Muut osat ruuvista hoitavat materiaalin kuljettamiseen ja lämmittämiseen kitkalla (syöttö ja kompressio). Osa (d) on sivusyöttöportti sylinteriin (e) ja (f) on kaasunpoistoportti. Kaasunpoiston kohdalla paine pysyy vakiona tai laskee, jotta materiaalista olevat kaasumaiset epäpuhtaudet poistuvat ja tuloksena on homogeenisempi materiaali.	31
Kuva 11. Lauhdutin LCW80 (Labtech Engineering Co., Ltd., 2016)	33
Kuva 12. Sivusyöttöyksikkö LSF20 (Labtech Engineering Co., Ltd., 2016)	34
Kuva 13. Pelletöintilinja, joka koostuu ekstruuderissa (A), sivusyöttöyksiköstä (B), vesihauteesta (C) (materiaalin jäähdytys) ja leikkurista (D). Muovi plastisoidaan ekstruuderissa, seostetaan lisäaineilla ja puristetaan suulakkeessa jatkuvaksi nauhaksi, joka jäähdytyksen jälkeen katkotaan pelleteiksi.	35
Kuva 14. Käytetyn pelletöintilinja sijoittelukuva sivulta (ylh.) ja päältä. Linjassa näkyy Ekstruuderin (A), sivusyöttöyksikkö (B), vesihaute (C) sekä pelleteja (D).	36
Kuva 15: Vesihaute LW-100 (Labtech Engineering Co., Ltd., 2016)	37
Kuva 16: Pelletointiyksikkö LZ-120 (Labtech Engineering Co., Ltd., 2016)	38
Kuva 17: Ruiskuvalukone Boy XS (Dr.BoyGmbH&Co.KG, 2016) osat. Muotin paikka sulkuyksikössä on merkitty punaisella.	40
Kuva 18. Muotin sisäinen paine ajan funktiona. Muotti täyttyy ruiskutusaikana (t_R) vaiheessa A, kompressioaikana (t_K) vaiheessa B saavutetaan maksimi paine ja pitopaineaikana (t_P) vaiheessa C muotin sisäinen paine laskee. (Järvelä & Pääkkönen, 1997)	42
Kuva 19. ISO 527-2:2012 tyyppin 1BA koekappaleen mitoitus	46
Kuva 20. SFS-EN ISO 178:2010 mukainen koejärjestely testin alussa ($s = 0$)	48
Kuva 21: Rasitus taipuman funktiona. Taivutuslujuus (σ_{FM}) määritetään maksimaalisena rasituksena [MPa], keltainen piste kuvassa. Taivutusmoduuli (E_f) on kulmakerroin (0,05-0,25) % taipuman (taipuma ε_1 ja ε_2) välillä.	49
Kuva 22. SFS-EN ISO 527:2012 mukainen koejärjestely kokeen alussa ($\Delta L_0 = 0$). Koekappale (punainen) on kiinnitetty pitimiin (etäisyys L). Pitimien etäisyyttä kasvatetaan ja samalla mitataan voima (F) sekä koalueen pituuden kasvu (ΔL_0).	51
Kuva 23. Rasitus venymän funktiona. Vetolujuus (σ_{TM}) määritetään maksimaalisena rasituksena [MPa], keltainen piste kuvassa. Kimmokerroin (E_t) on kulmakerroin (0,05-0,25) % venymän ε_1 ja ε_2 välillä.	52
Kuva 24. Käytetty seostus- ja pelletöintilinja.	54
Kuva 25. Käytetty ruiskuvalukone BOY XS ja temperointi yksikkö (vas. ala).	55
Kuva 26. Käytetty 1-pesäisen muotin takakappale ja ruiskuvalettu vetosauva ennen kappaleen poistamista muotista.	55

Kuva 27. Käytetty mekaanisen karakterisoinnin laitteisto Shimadzu AGS-X taivutuskoejärjestelyssä.	56
Kuva 28. Plastisointiparametrit ruiskuvalussa.	60
Kuva 29. Muotintäyttövaiheen (vas.) ja pitovaiheen (oik.) ruiskuvaluparametrit. Ruiskutustilavuus oli 2,9 cm ³	60
Kuva 30. 8,6% LMW seostettu NW 3052D, A-erän pelleteistä ruiskuvaletut vetosauvat. Sauva a plastisoitui muottiin ja sauva b jäi vajaaksi ruiskuvalulaitteen tukkeutuessa.	61
Kuva 31. Koekappaleen sijoittelu taivutuslujuuden määrittelyssä. Muotin tasaista pintaa vasten ollut puoli oli ylöspäin kuten numeromerkinnöistä nähdään.	62
Kuva 32. Koekappaleen asettelu vetolujuuden määrittelyssä. Pitimien etäisyys mitattiin työntömitalla ennen testin alkua.	63
Kuva 33. β -TCP (D(50)=28,8 μ m) seostetun NW3052D taivutuslujuus ja koekappaleen massa. Virhepalkit kuvaa keskihajontaa keskiarvon (ympyrä) ympärillä. Seostamaton NW3052D on hyvin tasalaatuinen. Valmistajan ilmoittama lujuus on 108 MPa (ASTM D790).	67
Kuva 34. 9,1% HMW (D(50)=26,0 μ m) seostetun NW3052D taivutuslujuus ja koekappaleen massa. Virhepalkit kuvaavat keskihajontaa keskiarvon (ympyrä) ympärillä.	68
Kuva 35. 8,6% LMW (D(50)=26,0 μ m) seostetun NW3052D taivutuslujuus ja koekappaleen massa. Virhepalkit kuvaavat keskihajontaa keskiarvon (ympyrä) ympärillä.	69
Kuva 36. Seosaineen pitoisuuden vaikutus NW3052D taivutuslujuuteen (σ_{TM}). 20% ja 30% pitoisuus on varmistamaton. Virhepalkit edustavat lujuuden keskihajontaa. Valmistajan ilmoittama lujuus on 108 MPa (ASTM D790). Taivutuslujuuden alenema korreloi hyvin seosainepitoisuuden kasvuun.	71
Kuva 37. Seostetun NW3052D vetolujuus (σ_{TM}) ja koekappaleen massa. Virhepalkit kuvaavat keskihajontaa keskiarvon (ympyrä) ympärillä.	72
Kuva 38. Seosaineen pitoisuuden vaikutus vetolujuuteen (σ_{TM}). Virhepalkit edustavat vetolujuuden keskihajontaa. Lujuuden alenema korreloi hyvin seosainepitoisuuden kasvuun. Valmistajan ilmoittama lujuus on 62,1 MPa (ASTM D638).	73

KAAVIOT

Kaavio 1. Työvuoro	15
Kaavio 2. Ruiskuvaluprosessin päävaiheet työkierrossa (Järvelä & Pääkkonen, 1997) (Järvelä; Syrjälä; & Vastela, 1999).	41
Kaavio 3. Mekaanisen karakterisoinnin vaiheet: valmistelu, testi (taivutus tai veto) ja tulokset	45
Kaavio 4. β -TCP seostus ja pellettierien nimeäminen. Aika seosaineen syötön muuttamisesta erän alkuun on suoja-aika ja transiiohäntä on aika muutoksesta erän loppuun. Kunkin pääerän edellä oli 2 min puskurierä varmistamassa riittävän suoja-ajan.	58

TAULUKOT

Taulukko 1. Kalsiumfosfaatti (CaP) yhdisteiden ominaisuuksia. (Dorozhkin, 2015), (Canillas;Pena;de Aza;& Rodríguez, 2017) ja (Anttila;Karppinen;Leskelä;Mölsä;& Pohjankallio, 2014)	23
Taulukko 2. Erilaisilla valmistustekniikoilla tuotettujen PLA/PLGA kalsiumfosfaatti komposiittien mekaanisia ominaisuuksia verrattuna luukudoksen arvoihin (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012).	26
Taulukko 3. Ekstruusiosovelluksien vertailu (Giles;Wagner;& Mount, 2005)	32
Taulukko 4. ISO 527-2:2012 tyyppin 1BA koekappaleen mitat. Paksuuden vaihtelu $\Delta h \leq 0,1$ mm ja päästö $\leq 2^\circ$. (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013) ja (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)	46
Taulukko 5. SFS-EN ISO 178:2010 mukaisen koejärjestelyn suureet ja suositusarvot (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2011)	48
Taulukko 6. Ekstrudoimalla seostetut NW3052 pellettierien parametrit. Lihavoidut erät on kalsinoitu. Aika seosaineen syötön muuttamisesta erän alkuun on suoja-aika ja transiiohantä on aika muutoksesta erän loppuun.	59
Taulukko 7. Ruiskuvalettujen koekappale-erien valmistusparametrit (sylinterin lämpötilat (t_1/t_2) ja muotin lämpötila (t_{muotti})). Varmistamaton pitoisuus (*).	61
Taulukko 8. Seosainepitoisuus pelleteissä ja karakterisoitujen sauvojen ääripäässä (viimeksi täyttynyt pää sauvassa) ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkaus) 600 °C mukaisesti määritettynä ($P=95\%$). Tavoitepitoisuus oli 10%. Alhainen muotin lämpötila (t_{muotti}) laskee β -TCP -seosainepitoisuutta ($P=99\%$).	64
Taulukko 9. Seostamattoman, LMW ja HMW seostetun NW3052D taivutuslujuus (σ_{FM}) ISO 178:2010 (E)/Amd.1:2013(E) - menetelmä A, 1 mm/min mukaisesti määriteltynä. Valmistajan ilmoittama lujuus on 108 MPa (ASTM D790).	65
Taulukko 10. β -TCP (D(50)=28,8 μ m) seostetun NW3052D taivutuslujuus ISO 178:2010 (E)/Amd.1:2013(E) - menetelmä A, 1 mm/min mukaisesti määriteltynä. 20% ja 30% seosainepitoisuutta ei ole varmistettu kalsinoimalla. Valmistajan ilmoittama lujuus on 108 MPa (ASTM D790).	66
Taulukko 11. Vertailulämpötilassa (190/220 + 29) °C määritetyt taivutuslujuudet (σ_{FM}) ja sauvojen massan keskiarvo (\bar{m}) eri materiaaleilla.	69
Taulukko 12. Seostetun NW3052D vetolujuus ISO 527-2/1BA/1, menetelmä A, 1mm/min mukaisesti määriteltynä. Valmistajan ilmoittama lujuus on 62,1 MPa (ASTM D638).	72

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO

Lyhenne	Lyhenteen selitys
<i>A</i>	sauvan poikkipinta-ala
ACP	amorfinen kalsiumfosfaatti (Amorphous Calcium Phosphate)
API	lääkeaine (Active Pharmaceutical Ingredient)
<i>Ar</i>	argon
<i>b</i>	koekappaleen leveys (breadth)
<i>b₁</i>	koekappaleen kavennuksen leveys
<i>b₂</i>	koekappaleen päiden leveys
bar	1 bar = 10 ⁵ Pa (MAOL, 1989)
CaP	kalsiumfosfaatti (Calcium Phosphate)
CDHA	hypokalsiumhydroksiapatiitti (Calcium Deficient Hydroxyapatite)
CO ₂	hiilidioksidi
cm	senttimetri eli 1·10 ⁻² m
cm ³	kuutiosenttimetri eli 1·10 ⁻⁶ m ³
<i>D, Ø</i>	halkaisija (diameter)
<i>D(50), d₅₀</i>	halkaisija keskiarvo (lukumääräpainotettu keskiarvo)
DSC	pyyhkäisykalorimetria (Dynamic Scanning Calorimetry) tai pyyhkäisykalorimetri (Dynamic Scanning Calorimeter)
<i>E</i>	elastinen moduuli
<i>E_f</i>	taivutusmoduuli (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)
<i>E_t</i>	kimmokerroin eli vetomoduli (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)
<i>F</i>	voima [N], F-testimuuttuja tilastollisessa analyysissä (Miller & Miller, 2010)
<i>F_{max}</i>	maksimaalinen, korkein mitattu voima [N]

FDA	Food and Drug Administration, Yhdysvaltain elintarvike ja lääkevirasto
FTIR	Fourier Transform Infra Red spektroskopia (Vogel, 2000)
g	gramma
GPC	geelipermeaatio kromatografia (Gel Permeation Chromatography) (Vogel, 2000)
h	koekappaleen paksuus (height)
\bar{h}	paksuuden keskiarvo
HA	hydroksiapatiitti, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
IR	infrapuna (Infra Red)
k	kerrannaisyksikön etuliite kilo eli 10^3 (MAOL, 1989)
kDa	kiloDalton, makromolekyylien massan mittaamisessa käytetty yksikkö. Nimetty kemisti-fysiikon John Daltonin mukaan. $1 \text{ kDa} = 1000 \text{ atomimassayksikköä} \approx 1,661 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$ (MAOL, 1989)
kN	kilonewton eli 10^3 kgm/s^2 (MAOL, 1989)
L	jänneväli (taivutuksessa) tai pitimien alkuetäisyys (vedossa)
L	litra (tilavuus mitta)
l	koekappaleen kokonaispituus (length) (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)
L_0	koealueen pituus (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)
l_1	koekappaleen kokonaispituus
l_2	koekappaleen kiinnityslevikkeiden etäisyys
l_3	koekappaleen kavennuksen pituus
$L:D$	pituuksien (L) suhde halkaisijaan (D)
M	kerrannaisyksikön etuliite mega eli 10^6 (MAOL, 1989)
M	molekyyliainepaino tai moolimassa
m	massa [g] tai tuotto (massa)
\bar{m}	massan keskiarvo

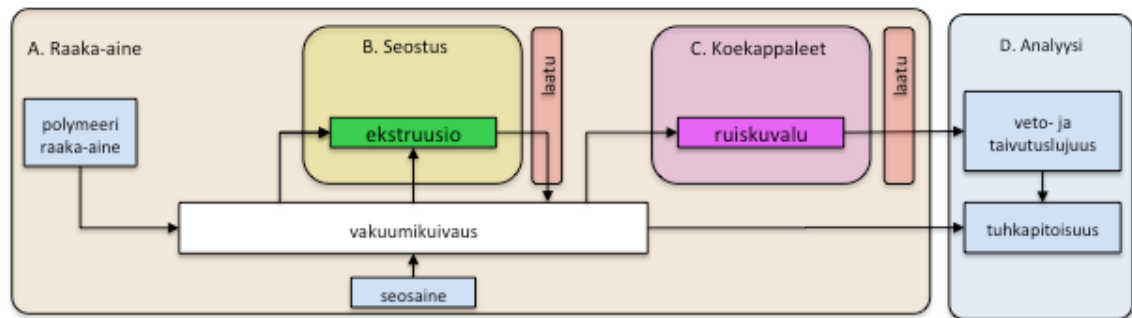
m	kerrannaisyksikön etuliite milli eli 10^{-3} (MAOL, 1989) tai metri
matriisi	seoksen jatkuva faasi
MFR	sulavirtaus (Mass Flow Rate) (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2012)
mg	milligramma eli 10^{-3} g (MAOL, 1989)
M_n	molekyylimassan lukumääräpainotettu keskiarvo
MPa	megapascal eli 10^6 N/m^2
m_{PLA}	PLA massa
m_{TCP}	TCP massa
$m_{TCP\%}$	TCP massaprosentti
m_{tot}	kokonaismassa
M_w	molekyylimassan massapainotettukeskiarvo
$m\%$	massaprosentti
n	kerrannaisyksikön etuliite nano eli 10^{-9} (MAOL, 1989)
n	(mittausten) määrä
N_2	typpi (kaasu)
$NaCl$	natriumkloridi
nm	nanometri, eli 10^{-9} metriä (MAOL, 1989)
NMR	ydinmagneettinen resonanssi (Nuclear Magnetic Resonance) (Vogel, 2000)
NW 3052D	NatureWorks Ingeo™ 3052D (NatureWorks LLC, 2018)
P	luottamustaso
Pa	pascal eli paineen SI-yksikkö eli 1 N/m^2 (MAOL, 1989)
PDI	polydispersiivisyys indeksi (Sperling, 1992) (Polydispersity Index)
PGA	polyglykoli happo
PLA	polylaktidi
PLGA	poly(laktidi ko-glykoli happo)
PVT -profiili	paine-, tilavuus- ja lämpötilaprofiili

r	(pyöristys)säde
R^2	Pearsonin korrelaatiotekijän neliö
RH	suhteellinen kosteus (Relative Humidity)
RPM	kierrosluku, min^{-1} (Rounds Per Minute)
s	poikkeutus, siirtymä tai etäisyys
t	tilastovakio (Miller & Miller, 2010) tai Studentin t -testimuuttuja (Hänninen;Ruismäki;Seikola;& Slöör, 2012)
t_1/t_2	ruiskuvalulämpötila elementti 1 ja elementti 2 [$^{\circ}\text{C}$]
TCP	(tri)kalsiumfosfaatti (Tri Calcium Phosphate) ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)
t_{die}	ekstruuderin suuttimen (die) lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
TG	termogravimetria (Thermal Gravimetry) (Vogel, 2000)
T_g	lasiirtymälämpötila (glass transition temperature)
t_i	ekstruuderin lohkon i lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
t_K	kompressioaika
T_m	sulamispiste, sulamislämpötila (melt point)
t_{muotti}	muotin lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
t_P	pitopaineaika
t_R	ruiskutusaika
t_{sula}	plastisoituneen virtaavan materiaalin eli sulan lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
[g]	mittayksikkö, yksikkö on mitattu grammoissa
\emptyset, D	halkaisija
$\%_m$	massaprosentti
α -TCP	α -kalsiumfosfaatti, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
β -TCP	β -kalsiumfosfaatti, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Δh	delta h (h :n muutos, vaihtelu), paksuuden vaihtelu (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)

ΔL_0	testialueen pituuden kasvu
ε_f	taipuma
ε_{fi}	taipuma pisteessä i
ε_t	venymä
ε_{ti}	venymä pisteessä i
μ	odotusarvo
μ	kerrannaisyksikön etuliite mikro eli 10^{-6} (MAOL, 1989)
μm	mikrometri, eli 10^{-6} metriä (MAOL, 1989)
σ	keskihajonta
σ_f	rasitus taivutuksessa
σ_{fM}	taivutuslujuus
σ_t	rasitus vedossa
σ_{tM}	vetolujuus

1 JOHDANTO

Työn tarkoituksena oli tutkia seosmateriaalin vaikutusta biohajoavan polymeerin (PLA) lujuteen. Tutkittavaa polymeeriä seostettiin 10% kalsiumfosfaatilla ($Ca_3(PO_4)_2$ tai TCP (tri calcium phosphate)) sekä kahdella tutkittavalla seosaineella ekstrudoimalla. Valmistetuista pelleteistä ruiskuvalettiin vetosauvat, joista taivutuslujuus määritettiin ISO 178 ja vetolujuus ISO 527 mukaisesti. Kaavio 1 esittää työvuon.



Kaavio 1. Työvuon

Jokaisen vaiheen laajempi periaate ja toteutus ovat omina kappaleina:

- Teoreettinen tausta, biohajoavia polymeerejä sekä seosaineita ja niiden käyttöä (kappale 2)
- Materiaalin seostuksen periaate ekstrudoimalla ja pelletöintilinjalla (kappale 3)
- Koekappaleiden valmistus ruiskuvalamalla (kappale 4)
- Mekaaninen karakterisointi (kappale 5)
- Työnsuoritus sisältäen tiedot raaka-aineista, laitteista ja välineistä seostuksessa, ruiskuvalussa ja karakterisoinnissa (kappale 6)
- Tulokset (kappale 7) seostuksesta, veto- ja taivutuslujuudesta
- Johtopäätökset (kappale 8)

Liitteinä on tarkemmat raportit kustakin työvaiheista, esimerkkiraportit materiaalien ruiskuvalusta, veto- ja taivutuslujuudenmäärittämisestä, taulukoidut tulokset karakterisoinnista ja analyysi tulosten tilastollisesta merkittävydestä.

2 BIOHAJOAVIEN KOMPOSIITTIIEN VALMISTUS JA KÄYTTÖ LUULÄÄKETIETEESSÄ

Luukudoksen parantumisen edistämiseen tai korjaamiseen käytettävät materiaalit (luulääketieteelliset) voidaan yleisesti jakaa inertteihin eli passiivisiin (esimerkiksi titaani) sekä osteokonduktiivisiin, jotka voidaan vielä jakaa bioaktiivisiin ja biohajoaviin (Kuva 1). Tässä työssä keskitytään biohajoaviin eli metabolian vaikutuksesta elimistöstä poistuviin osteokonduktiivisiin komposiittimateriaaleihin (yhdistelmäateriaali), joilla on lääketieteellistä käyttöä. Osteokonduktiiviset materiaalit tukevat luun luonnollista metaboliaa (remodellaatio), jossa osteoklastit hajottavat ja osteoblastit rakentavat luukudosta. Näin syntyy rakenteita joihin luusolut siirtyvät. Osteokonduktiivisista materiaaleista kalsiumfosfaatti on tunnettu 1770-luvulta alkaen (Dorozhkin, 2013).



Kuva 1. Luun hoidossa käytettävien lääketieteellisten materiaalien jaottelu.

Osteokonduktiiviset biohajoavat komposiitit koostuvat biopolymeeristä sekä epäorgaanisesta keraamista, esimerkiksi kalsiumfosfaatti (CaP) tai biolasi. Biopolymeeri parantaa komposiittiin joustavuutta ja sitkeyttä sekä keraami parantaa puristuksen kestoja ja edistää luukudoksen uudelleenmuodostumista (ravinteen lähteenä, kemiallisena puskurina ja kiinnittymispintana soluille). Lisäksi tällaisessa komposiitissa voi olla mukana lääkeainetta (API), jolloin puhutaan bioaktiivisesta materiaalista.

Biohajoavilta materiaaleilta vaaditaan mekaanista kestävyttä, sopivaa hajoamisprofiilia sekä yleistä yhteensopivuutta, turvallisuutta ja eettisyyttä. Biohajoavista materiaaleista voidaan valmistaa erilaisia lääketieteellisiä tuotteita kuten kirurgisia implantteja (tukirakenteita ja täytteitä), proteesin osia, kiinnitystarvikkeita tai lankaa (filamenttia) nopeuttamaan toipumista tai helpottamaan hoitoprosessia.

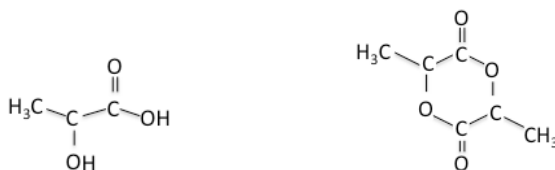
2.1 Biopolymeerejä komposiiteissa

Biopolymeerit voivat olla luonnollisia (esimerkiksi kollageeni tai hyaluronaani) tai synteettisiä. Turvallisuuden, yhteensopivuuden ja eettisyyden takia synteettiset materiaalit ovat käytetympiä vaikka luonnolliset materiaalit edesauttavat luusolujen kiinnittymistä (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012). Lisäksi synteettisissä materiaaleissa ominaisuuksien muuntelu on helpompaa. Yleisimmät synteettiset biopolymeerit ovat polylaktidi (PLA) ja glykolihapolla koepolymeroitu PLA (PLGA). PLA ja PLGA omaavat erittäin pitkän kانونisoidun FDA-hyväksynnän tehden niistä tärkeimmät synteettiset biohajoavat polymeerit (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012).

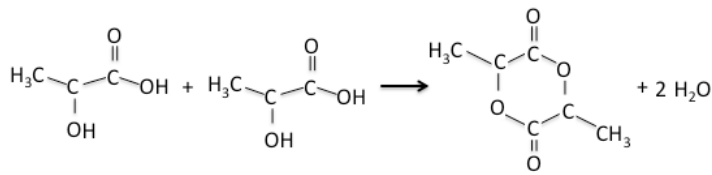
2.1.1 Polylaktidi (PLA)

Polylaktidi (PLA) on puolikiteinen tai amorfinen biohajoava termoplasti (kestomuovi), jonka käyttökohteita luulääketieteellisissä sovelluksissa on ruuvit, tapit sekä levyt ja tukikudoksen tukirakenteina sekä täyttöinä. Polylaktidista voidaan valmistaa myös pakkauksia, tekstiilejä sekä filamenttia 3D-tulostukseen.

PLA voidaan valmistaa uusiutuvista lähteistä esimerkiksi fermentoimalla kasvien tärkelystä maitohapoksi (Kuva 2 vas.), josta katalyyttisesti valmistetaan välivaiheen laktidia (Kaava 1 ja Kuva 2 oik.) (NatureWorks LLC, 2018) ja (Hamad;Kaseem;Yang;Deri;& Ko, 2015).

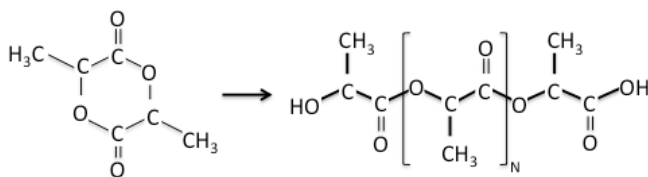


Kuva 2. Maitohapon (vas.) ja laktidin rakennekaava (oik.)



Kaava 1

Polymerisaatiossa laktidin rengasrakenne avataan ja ketjutetaan muodostaen polylaktidia (PLA) (Kaava 2). Käyttämällä laktidin isomeerejä halutuissa suhteissa polymerisaatiossa saadaan aikaan toivottuja ominaisuuksia (Hamad;Kaseem;Yang;Deri;& Ko, 2015).



Kaava 2

Muita tunnettuja menetelmiä on azeotrooppinen dehydraatio ja kytkentäaineiden käyttö polykondensaatiossa. Yllä mainitut menetelmät tuottavat suuren molekyylipainon (30-300 kDa) polylaktidia, kun maitohapon suoralla polykondensaatiolla saavutetaan muutamien kDa molekyylipainoja. (Hamad;Kaseem;Yang;Deri;& Ko, 2015)

Reologisesti PLA käyttäytyy alhaisilla leikkausnopeuksilla kuten termoplasit Newtonilaisen fluidin tavoin, mutta muuttuu suurilla nopeuksilla leikkausohenevaksi. Prosessointi parametreilla PLA-tuotteen valmistuksessa vaikutetaan kiteisyyteen sekä lämpöhajoamiseen. Lisäksi erityisesti ekstruusiosta ruuvin aiheuttamat leikkausvoimat alentavat molekyylipainoa katkoen ketjuja alentaen lujuutta. (Hamad;Kaseem;Yang;Deri;& Ko, 2015)

Pitkä varastointi tai useat prosessointikerrat alentavat myös lujuutta, koska polymeeri joutuu kosketuksiin ilman hapen ja veden kanssa. Kohonneessa lämpötilassa hydrolyysi on voimakkaampaa. Apuaineistuksella voidaan estää mekaanisten ominaisuuksien heikkenemistä prosessoitaessa käyttämällä antioksidanteja, lämpöstabilisaattoreita tai ketjunpidentäjiä. Myös suojakaasua (*Ar* tai *N₂*) käytetään vesihöyryn ja hapen syrjäyttämiseksi. Lääketieteellisissä tuotteissa apuaineet mutkistavat hyväksyntäprosesia.

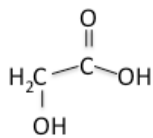
PLA hydrolysoituu hitaasti (10 kk – 4 vuotta) (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012) molekyylipainosta, isomeerisuhteesta sekä kiteisyydestä riippuen. Kiteiset ja suuren molekyyli-

painon omaavat molekyylit hajoavat hitaimmin. Hydrolyysi tapahtuu esterisidoksen purkauksessa hydrofobisen metyyliiryhmän vaikutuksesta. Ulkoiset tekijät (mm. lämpötila ja kosteus) vaikuttavat luonnollisesti merkittävästi hajoamiseen, mutta ne voidaan olettaa olevan vakioita osteokonduktiivisissa tuotteissa kuljetusta ja varastointia lukuun ottamatta ja siten olevan sekundaarisia tekijöitä.

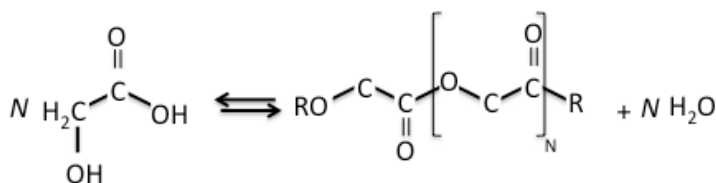
PLA ja PLGA happamoittavat hajotessaan ympäristöä ja tämä nopeuttaa hajoamista (autokatalyysi) ja saattaa aiheuttaa tulehdusta. Lisäksi hydrofobinen pinta heikentää solujen tarttumista, mikä laskee entisestään kestävyyttä degradaation edetessä. Näitä rajoituksia voidaan pienentää seostamalla epäorgaanisilla täyteaineilla tai pinnoituksella.

2.1.2 Polyglykoli-happo (PGA) ja poly(laktidi-ko-glykoli-happo) (PLGA)

Polyglykoli-happo (PGA) valmistetaan polymeroimalla glykoli-happoa (Kuva 3) polykondensaatiolla (Kaava 3). PGA on jäykkä ja hyvin kiteinen termoplasti, joka hajoaa 6-12 viikossa (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012). Kiteisyyden takia PGA ei liukene yleisiin orgaanisiin liuottimiin, joka hankaloittaa prosessointia.

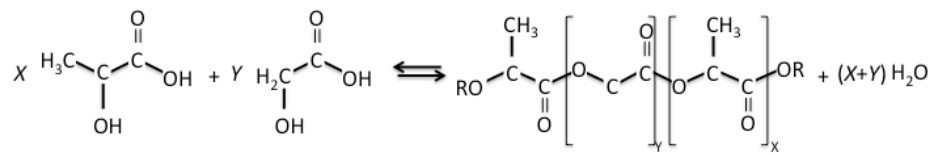


Kuva 3. Glykoli-hapon rakennekaava



Kaava 3

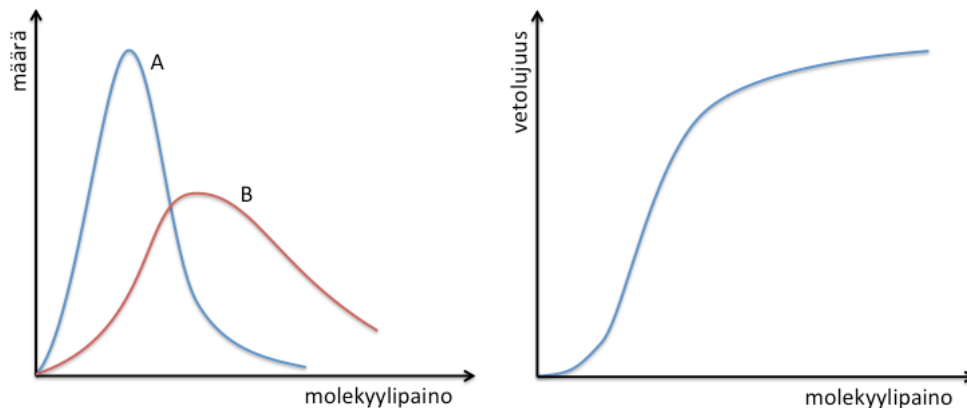
Poly(laktidi-ko-glykoli-happo) (PLGA) syntetisoidaan laktidirenkaan avaamisesta syntyneen maitohapon ko-polymeroinnilla glykoli-hapolla (Kaava 4). PLGA ominaisuudet ovat yhdistelmä PLA ja PGA ja se soveltuu monella tavalla prosessoitavaksi. Säätämällä monometrisuhdetta voidaan vaikuttaa hajoamisnopeuteen.



Kaava 4

2.1.3 Polymeerien fysikaalisia ominaisuuksia

Polymeerien valmistuksen tuloksena syntyy seos eri molekyylipainon (M) omaavia polymeerejä (Kuva 4 vas.), joiden molekyylipainon tai moolimassan jakaumaa kuvataan joko lukumäärällisellä keskiarvolla (M_n) tai massakeskiarvolla (M_w). Lukumäärällisen keskiarvon (M_n) suhdetta massakeskiarvoon (M_w) kutsutaan polydispersiseksi indeksi (PDI). Molekyylipainon kasvaessa vetolujuus kasvaa (Kuva 4 oik.).

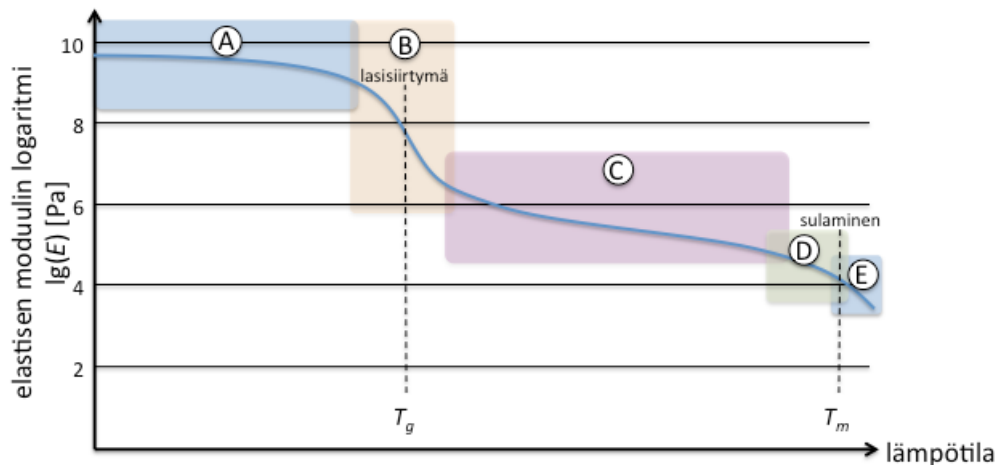


Kuva 4. Käytännössä muoviraaka-aine (tuote A ja B) on sekoitus eri molekyylipainon omaavia molekyylejä (vas.). Molekyylipainon kasvaessa vetolujuus kasvaa (oik.).

Hallitulla molekyylipainojakaumalla vaikutetaan polymeerin ominaisuuksiin. Pienen moolimassan molekyylit toimivat osaltaan pehmentiminä, mutta eivät paranna lujuutta ja suuren moolimassan molekyylit kasvattavat sulan eli plastisen virtaavan materiaalin viskositeettia seoksessa vaikeuttaen prosessointia.

Amorfiset ja osakiteiset polymeerit, kuten PLA käyttäytyvät viskoelastisesti ja siinä on tunnistettavissa viisi erilaista aluetta. Kuva 5 esittää ideaalisen amorfisen lineaarisen (haarautumattoman) polymeerin moduulin käyttäytymisen lämpötilan funktiona. Elastinen moduuli (E) kuvaa aineen kykyä vastustaa rasitusta ja käsitellään tarkemmin kappaleessa 5 mekaanisen karakterisoinnin yhteydessä.

Alhaisissa lämpötiloissa polymeeri on lasimainen ja yleensä hauras (Kuva 5, alue A). Alue B on lasisiirtymä, jolloin moduuli tippuu tuhannesosaan alkuperäisestä muutaman kymmenen asteen alueella. Samalla polymeeri muuttuu kumimaiseksi. Lasisiirtymälämpötilan (T_g) yläpuolella osa polymeeriketjusta kykenee liikkumaan toistensa lomitse ja samalla viskositeetti vähenee. Lämpötilan alapuolella ketjujen liike on rajoittunut atomien värähtelyihin ja rotaatioihin. Lasisiirtymälämpötila (T_g) alenee molekyylipainon pudotessa.



Kuva 5. Ideaalinen amorfisen lineaarisen polymeerin moduulin käyttäytyminen lämpötilan funktiona. (Sperling, 1992). Viskoelastisen käyttäytymisen viisi aluetta on esitetty kuvassa: A-lasimainen, B-lasisiirtymä, C-kumimainen, D-kumivirtaus ja E-nestemäinen. Lasisiirtymä- (T_g) ja sulamislämpötila (T_m) on merkitty kuvaajaan.

Alueella C polymeeri on kumimainen ja moduulissa tapahtuu vain pieniä muutoksia lämpötilan kasvaessa. Muutokset riippuvat polymeerin kiteisyydestä ja molekyylipainosta. Kiteisen polymeerin moduuli voi olla 100-kertainen verrattuna amorfiseen polymeeriin (Sperling, 1992) ja molekyyli­massan kasvu laajentaa kumimaista lämpötila-alueita. Alueella D polymeeri käyttäytyy sekä kumi- että nestemäisesti koska polymeeriketjut eivät liiku toistensa lomitse täydellisesti vielä. Lämpötilan kasvaessa yli sulamislämpötilan (T_m) saavutetaan nestemäinen alue (alue E). Tällöin polymeeri käyttäytyy kuten suuren viskositeetin omaava neste ja ketjut kykenevät matalaan toistensa lomitse. Lämpötilaa nostettaessa polymeerit yleensä hajoavat ennen kiehumista.

2.1.4 Polymeerien tutkimusmenetelmiä

Polymeeri koostuu yhteenliittyneistä monomeereistä ja rakenne voidaan jakaa mikro- ja makrorakenteeksi. Monomeerejä eli mikrorakennetta voidaan tutkia kemiallisilla sekä fysikaalisilla menetelmillä. Käytetyimpiä fysikaalisia menetelmiä ovat NMR- (Nuclear Magnetic Resonance), IR- (infrapuna) ja Raman -spektroskopia (Vogel, 2000), (Sperling, 1992). Kemiallisissa menetelmissä voidaan esimerkiksi tehdä funktionaalisten ryhmien titrimetrisia analyysejä. Mikrorakenne vaikuttaa komposiitin rakenteeseen ja ominaisuuksiin polymeerin vuorovaikutuksen kautta (mm. konformaatio ja adheesio).

Makrotasolla keskeisiä tekijöitä ovat molekyyli­massa ja prosessoinnille lasisiirtymälämpötila (T_g) sekä sulamispiste (T_m). Molekyyli­massaa voidaan mitata kromatografisesti (GPC, gel permeation chromatography), osmometrisesti, kolligatiivisesti, sironnan avulla sekä pääteryhmistä (kemiallisesti ja fysikaalisesti) (Sperling, 1992). Kolligatiiviset analyysit perustuvat liuoksen fysikaalisiin ominaisuuksiin ja mittauksista voidaan mainita esimerkiksi viskoosimittaukset. Sulavirtausmittaus (MFR, Melt Flow Rate (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2012)) on tapa kuvata viskositeettia ja siten se kertoo suhteellisesta molekyyli­massasta. Hyvin usein polymeerivalmistajat ilmoittavat vain MFR tuloksen eivätkä molekyyli­massaa mm. (NatureWorks LLC, 2018).

Lasi­siirtymälämpötila voidaan määrittää esikerkiksi termogravimetrisillä menetelmillä (TG) kuten differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC (Dynamic Scanning Calorimeter)) (Vogel, 2000). Lisäksi hyödynnetään NMR- ja viskositeettimittauksia (Sperling, 1992).

Fysikaalisissa menetelmissä näytteiden esikäsittely on suoraviivaisempaa, joten niitä suositetaan nopeampina. Farmakopeat, kuten Eurooppalainen farmakopea (European Pharmacopoeia, 2001), määrittelevät lääkeaineiden laadulle sekä valmistukselle asetettavia vaatimuksia ja sisältävät menetelmiä laadun varmistamiseen.

2.2 Kalsiumfosfaatti (CaP)

Kalsiumfosfaatin (CaP) esiintyminen selkärankaisten luukudoksessa tekee siitä merkittävän biomedikaalisen materiaalin. Ensimmäinen mineraalinen lähde oli apatiitti, mutta luonnollisia lähteitä on tunnettu pitkään esimerkiksi poltetuista lehmän luista saatu hydroksiapatiitti (HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Apatiitilla tarkoitetaan samanlaisten kiderakenteen

omaavia mineraaleja, fosforihapon metallisuoloja. Kalsiumfosfaatin tapauksessa apatiitin $Ca:P$ -moolisuhde vaihtelee 1,5 – 1,67. Lisäksi on olemassa happamia kalsiumfosfaatteja, jotka liukenevat paremmin veteen (moolisuhde ≤ 1) omaten tärkeän roolin mineraaliaineenvaihdunnassa. (Dorozhkin, 2013)

Biohajoavan keraamin referenssinä voidaan pitää (tri)kalsiumfosfaattia (TCP, $Ca_3(PO_4)_2$), jota tavataan rombohedralisena β -, monokliinisenä α - ja heksagonisena α' -kidemuotona (Dorozhkin, 2015). Tekemällä seoksia voidaan hyödyntää apatiittien erilaisia liukoisuuksia sekä säätämällä kidekokoja voidaan vaikuttaa biokeraamin liukoisuuteen (Taulukko 1) ja huokoisuuteen. Kaikkien keraamien tavoin CaP -materiaalit ovat hauraita ja soveltuvat puhtaina heikosti implanteihin huonon mekaanisen keston takia.

Taulukko 1. Kalsiumfosfaatti (CaP) yhdisteiden ominaisuuksia. (Dorozhkin, 2015), (Canillas;Pena;de Aza;& Rodriguez, 2017) ja (Anttila;Karppinen;Leskelä;Mölsä;& Pohjankallio, 2014)

lyhenne	Ca:P suhde	yhdiste	kaava	liukoisuus 25 °C		pH stabiiliisuus	alkeiskoppi
				$-\log(K_s)$	g/L		
MCPM	0,5	(mono)kalsiumdivetyfosfaatti monohydraatti	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	1,14	~18	0,0–2,0	
MCPA tai MCP	0,5	(mono)kalsiumdivetyfosfaatti (anhydridi)	$Ca(H_2PO_4)_2$	1,14	~17		
DCPD	1	dikalsiumvetyfosfaatti dihydraatti	$Ca_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	6,59	~0,088	2,0–6,0	monokliininen
DCPA tai DCP	1	dikalsiumvetyfosfaatti, monettiitti	Ca_2HPO_4	6,9	~0,048	**	trikliininen
OCP	1,33	oktakalsiumfosfaatti, brushiitti	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	96,6	~0,0081	5,5–7,0	
α -TCP	1,5	α -trikalsiumfosfaatti	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$	25,5	~0,0025	**	monokliininen / heksagoninen
β -TCP	1,5	β -trikalsiumfosfaatti	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$	28,9	~0,0005	**	rombohedraali
ACP	1,2–2,2	amorfinen kalsiumforfaatti	$Ca_xH_y(PO_4)_z \cdot nH_2O$, $n = 3-4,5$; 15%–20% H_2O			~5–12	-
CDHA, Ca-def HA	1,5–1,67	hypokalsiumhydroksiapatiitti* tai hydroksiapatiitike*	$Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ ($0 < x < 1$)	~85	~0,0094	6,5–9,5	monokliininen / heksagoninen
HA, HAp tai OHAp	1,67	hydroksiapatiitti	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	116,8	~0,0003	9,5–12	monokliininen / heksagoninen
FA tai FAp	1,67	fluoriapatiitti	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	120	~0,0002	7–12	
OA, OAp tai OXA	1,67	oksiapatiitti	$Ca_{10}(PO_4)_6O$	~69	~0,087		
TetCP	2	tetrakalsiumfosfaatti, hilgenstockiitti	$Ca_4(PO_4)_2O$	38–44	~0,0007		

* nimi varmistamaton

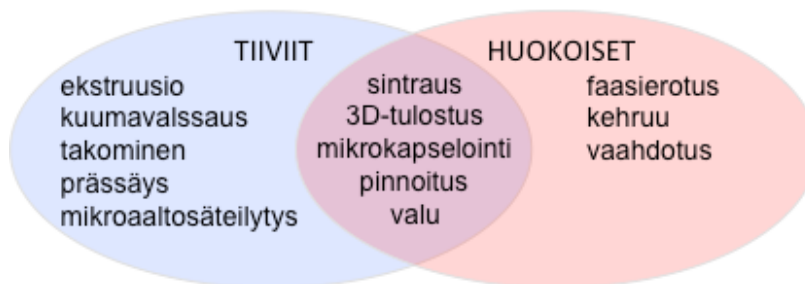
** eivät saostu vesiliuoksessa

Kalsiumfosfaattia voidaan valmistetaan luonnollisista lähteistä (louhimalla, kalsinoiduista lehmänluista tai kananmunan kuorista) tai synteettisesti (saostamalla emäksisissä olosuhteissa tai lämpökäsittämällä esiasteita). Saostuksessa olosuhteilla vaikuttaa syntyvään kidekokoan (μm – nm skaala) ja tämä puolestaan vaikuttaa komposiitissa dispersioon, seostusominaisuuksiin, aktiiviseen pinta-alaan ja lopulta saavutettavaan lujuuteen. Kokojakauma voidaan määrittää esimerkiksi lasersironnan avulla näytesuspensiosta.

Yleensä biomedikaalisessa sovelluksessa käytetty CaP on monifaasiseos. Hydroksiapatiitti (HA) stabiilimpana ja trikalsiumfosfaatti (TCP) vesiliukoisena ovat eniten käytettyjä kalsiumfosfaatti materiaaleja osteokonduktiivisissa biohajoavissa komposiiteissa (Dorozhkin, 2015).

2.3 Biohajoavien osteokonduktiivisten komposiittien valmistusmenetelmiä

Johtuen luun kudosalueiden (tiivisluu ja hohkaluu) erilaisesta huokoisuudesta valmistusmenetelmät biokomposiiteille vaihtelevat. Kuva 6 esittää tuotteiden huokoisuuteen perustuvan jaon valmistusmenetelmille. Eri valmistusmenetelmiä voidaan myös yhdistää työstettäessä kappaletta (esimerkiksi ekstruusio, mikrokapselointi ja ruiskuvalu).



Kuva 6. Valmistusmenetelmät voidaan jakaa tuotteen huokoisuuden mukaan (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012). Osa menetelmistä soveltuu kummankin tyyppisen kappaleen valmistukseen.

Ekstruusio, prässäys, mikroaaltosäteilytys, kuumavalssaus sekä takominen hyödyntävät valmistuksessa ja työstössä lämpöä. Valmistus tapahtuu yli T_g -, mutta alle T_m - lämpötilan, jotta materiaalin käsittely on helpompaa ja polymeerin molekyylipaino ei tipu. Ekstruusiossa lämmöllä ja kitkalla alennetun viskositeetin polymeeriin sekoitetaan seosaineet ja puristetaan massa suuttimen läpi jatkuvana prosessina. Haasteena on polymeerin molekyylipainon (M) aleneminen polymeeriketjujen katketessa lämmön ja mekaanisen rasituksen vuoksi. Jatkuvana prosessina menetelmän tuotto on suuri.

Prässäyksessä komponentit ja mahdolliset lisäaineet tai ahiot (pelletit) puristetaan lämmityksessä haluttuun muotoon. Tuotteen ominaisuuksiin vaikuttaa paine- ja lämpötilaprofiililla, mahdollisilla lisäaineilla sekä muoteilla. Kuumavalssauksessa polymeerilevy ja seosaineet puristetaan telojen välitse lämmityksessä. Taittamisen jälkeen toistettaessa toimenpide useita kertoja saadaan lopulta tasainen seostus materiaalille. Takomisessa lämmitettyä ahiota seostetaan ja muokataan työkalulla iskemällä toivot-

tuun muotoon. Mikroaaltosäteilytyksessä komponentteja ja mahdollisia seosaineita lämmitetään mikroaalloilla kappaleen muodostamiseksi muotissa. Lämpö nopeuttaa seosaineiden diffuusiota.

Mikrokapseloinnissa muodostetaan emulsio komponenteista ja haihdutetaan käytetty liuotin pois. Emulsiosysteemissä hyödynnetään liuottimia sekä stabilisaattoreita koon hallinnassa. Syntyneet partikkelit tulee sitoa superrakenteeseen mekaanisen lujuuden parantamiseksi esimerkiksi sintraamalla tai ruiskuvalamalla.

(Liuotin)valussa liukoinen polymeeri kaadetaan muottiin, johon lisätään seosaineet ja lisäaineet huokoisuuden säätelyyn (esimerkiksi *NaCl*) ja liuotin haihdutetaan loppuksi. Haasteena menetelmässä ovat käytettyjen liuottimien toksisuus sekä seosaineiden tasainen jakautuminen polymeeri matriisiin. Menetelmä soveltuu parhaiten levymäisiin ja ohuisiin kappaleisiin. (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012)

Pinnoituksessa päällystetään kappale upottamalla tai levittämällä ja mahdollisesti kiinnittämällä kerros loppuksi lämpökäsittelyllä. Esimerkiksi upottamalla PLA kappale kalsiumfosfaattipitoiseen fysiologiseen suolaliuokseen (Dorozhkin, 2015) tai käyttämällä apu- ja tukirakenteita.

Sintrauksessa seoksesta valmistetaan kappale paineen tai lämmön avulla sulattamatta materiaaleja. Prosessissa partikkelien atomit yhtyvät diffuusion vaikutuksesta muodostaen kiinteän kappaleen.

3D-tulostuksessa rakennetaan kappale liittämällä taso kerrallaan seosta alempaan tasoon. Liittäminen voi tapahtua esimerkiksi sulattamalla, liimaamalla tai sintraamalla laserilla. Menetelmää käytetään enemmän kappaleen valmistuksessa, vaikka komponenttien yhdistäminen prosessissa on myös mahdollista.

Sähkökehrussa seostettu polymeeriliuos ruiskutetaan kapillaarin läpi ja seokselle annetaan sähkövaraus, jonka avulla sähkökentässä syntyy pitkä ohut kuitu. Kuitu kerätään talteen toisella kohtiolla. Menetelmä soveltuu tasomaisiin kuidutettuihin tuotteisiin.

Vaahdotuksessa paineenalainen superkriittisellä kaasulla (esim. CO_2) kyllästetty sula polymeeriseos jäähdytetään muotissa painetta samalla nopeasti alentaen. Kaasun synnyttämät huokokset säilyvät muotonsa polymeeriseoksen jähmettyessä. Menetelmän etuna on keveys ja pieni raaka-aineiden kulutus.

Faasierotuksessa hyödynnetään liuksen jakautumista faaseihin lämmönvaikutuksesta. Liuottimen poistuessa runsaspolymeerinen faasi kiinteytyy tiiviimmäksi ja vähäpolymeerinen faasi taas huokoisemmaksi.

Teoriassa myös puolijohteiden valmistuksessa yleisesti käytettävät ioni-implantaatio- ja litografiatekniikat on sovellettavissa valmistukseen. Johtuen kalliista alkuinvestoinnista sekä pienten dimensioiden ja ainemäärien takia eivät nämä valmistustekniikat ole yleisiä luulääketieteellisissä biokomposiittituotteissa.

2.4 Komposiitin rakenne ja lujuus

Biokomposiiteissa biopolymeeri on jatkuva faasi eli matriisi ja epäorgaaninen keraami on dispergoitunut faasi. Muovien yhteydessä dispergoitunutta passiivista seosainetta kutsutaan myös täyteaineeksi. Matriisin tehtävänä on sitoa seosaine paikoilleen parantaen haluttuja fysikaalisia tai biologisia ominaisuuksia.

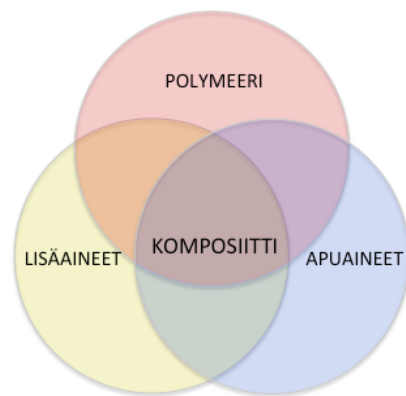
Mekaanisten ominaisuuksien osalta keraami toimii vahvistavana ja jäykistävänä materiaalina. Täyteaineen kiteet matriisissa estävät polymeeriketjujen liikkumista ja kantavat kuormaa. PLA-pinnan hydrofobisuus heikentää myös keraamin tarttumista (adheesiota). Toisaalta keraamit ovat hauraita sekä alentavat komposiittimateriaalin (matriisin) eheyttä ja seosainepitoisuuden kasvattaminen heikentää mekaanista lujuutta. (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012) Taulukko 2 esittää muutamien biokomposiittien mekaanisia ominaisuuksia verrattuna luukudokseen.

Taulukko 2. Erilaisilla valmistustekniikoilla tuotettujen PLA/PLGA kalsiumfosfaatti komposiittien mekaanisia ominaisuuksia verrattuna luukudoksen arvoihin (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012).

valmistustekniikka	materiaali	sovellus	huokoisuus	lujuus [MPa]		
				taivutus	veto	puristus
valu	PLGA, HA (0–15 % _m)	filmi			3,9 ± 0,4	
sähkökehruu	PLA, HA (16,7 % _m)	kuitukangas			0,262 ± 0,007	
ekstruusio	PLA/PLGA, HA/β-TCP (10 % _m)	sauva Ø=2-2.5 mm		136 ± 5		
takominen	PLA, HA (40 % _m)	aihio		270 ± 4,1	154.1 ± 0.8 (PLA)	115.3 ± 3.9 (PLA)
prässäys	PLA, HA	palikka				140
sintraus	PLGA, HA (20 % _m)	tukirakenne	30 %			≤ 4
3D-tulostus	PLGA, TCP (23-33,3 % _m)	tukirakenne	50-90 %		5.7 ± 1 (33,3 %)	13,7 ± 0,8 (23 %)
	luukudos	tiivisluu	5-30 %	135-190	10-151	130-180
		hohkaluu	30-90 %	1-6		4-12

3 MATERIAALIN SEOSTAMINEN EKSTRUDOIMALLA

Biohajoavakomposiittimateriaali on lähtökohtaisesti seos, joka valmistetaan sekoittamalla puhtaaseen polymeeriin lisä- ja apuaineet (Kuva 7). Lisäaineilla säädetään muovin ominaisuuksia (esim. lujuus) tai alennetaan hintaa käyttämällä täyteaineita ja niiden osuus on yleensä useita kymmeniä prosentteja. Lisäaineilla muokataan myös polymeerin ominaisuuksia toivottuun suuntaan (esim. tarttumisenesto tai sähkönjohtavuus). Apuaineilla helpotetaan valmistusta, mutta ei vaikuteta materiaalin varsinaisiin ominaisuuksiin. Sekoituksen tavoitteena on riittävän seosainemäärän lisääminen matriisiin tasaisesti dispergoituneena (partikkelit erillään matriisin ympäröiminä ja keskimääräinen vapaamatka minimoituina). Tavoitteena on ettei polymeeri tai seosaineet muunnu prosessissa.



Kuva 7. Materiaalin komponentit: polymeeri, lisä- ja apuaineet.

3.1 Sekoittaminen

Sekoitus tehdään yleensä plastisoituneeseen ($T_g < t_{sula} < T_m$) polymeeriin viskositeetin ollessa alhainen. Viskositeetti on lämpömuokattavilla polymeereillä (termoplasteilla) lähtökohtaisesti korkea ja seostaminen kasvattaa sitä lisää (Järvelä & Pääkkönen, 1997). Seostuksen aste vaikuttaa sekoittamiseen ja pieni määrä onkin helpompi sekoittaa kuin suuret määrät viskositeetin kasvaessa tai partikkelien agglomeroituessa (yhteenliittyyessä). Sulan eli plastisoituneen virtaavan materiaalin lämpötilan nosto alentaa viskositeettiä, mutta altistaa pilkkoutumiselle ja hydrolyysille ja sekoitettaessa onkin huomioitava seoskomponenttien mahdollinen hajoaminen leikkausvoimien ja lämmön johdosta.

Kalsiumfosfaatin tasainen sekoittaminen matriisiin on valmistuksessa haaste. Kiteet aggregoituvat yhteen mekaanisesti, sähköstaattisesti ja Van der Waalsin sidoksin. PLA tai PLGA ei vedä kalsiumfosfaattikiteitä puoleensa ja tämä heikentää faasien välistä adheesiota. Lisäksi kiteiden koolla ja morfologialla on vaikutusta mekaaniseen lujuuteen. Pienempien kiteiden on raportoitu parantavan lujuutta kasvattamalla faasien pinta-alaa. (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012) Myös monimuotoinen kiteiden pinta parantaa matriisiin tarttumista. Tarttumista voidaan parantaa myös kiteiden pinnoituksella tai käsittelemällä polymeerin pintaa (Dorozhkin, Calcium orthophosphate bioceramics, 2015), (Zhou;Lawrence;& Bhaduri, 2012). Tavoitteena sekoituksessa on kaikkien seosainepartikkelien erottelu toisistaan (dispersio) ja jakaantuminen (distribuutio) seokseen mahdollisimman homogeenisesti.

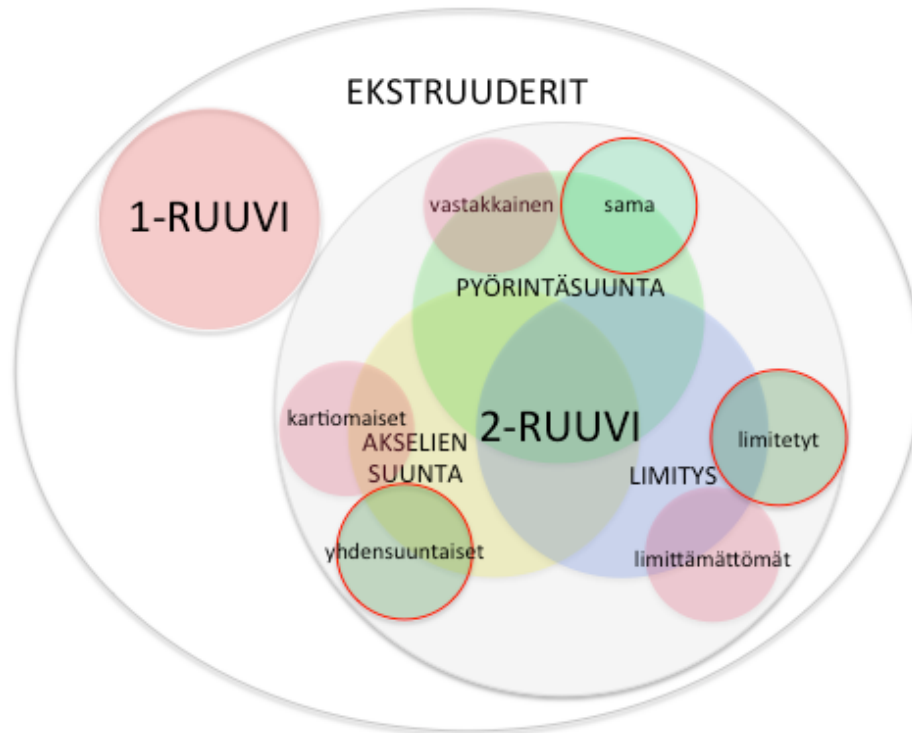
3.2 Ekstruusio

Ekstruusiossa eli suulakepuristuksessa materiaali plastisoidaan eli pehmenetään pääosin ekstruuderin ruuvin kitkan sekä osittain sylinterin lämmityksellä ja muotoillaan lopuksi suulakkeen avulla jatkuvana prosessina halutuksi tuotteeksi. Prosessointi parametreilla (lämpötilaprofiili ja ruuvin kierrosnopeus) sekä käytetyillä välineillä kuten ekstruuderin ruuvin ominaisuuksilla (Hamad;Kaseem;Yang;Deri;& Ko, 2015), (Labtech Engineering Co., Ltd, 2016) on vaikutusta mekaanisiin ominaisuuksiin.

Ekstruuderin keskeiset osat ovat:

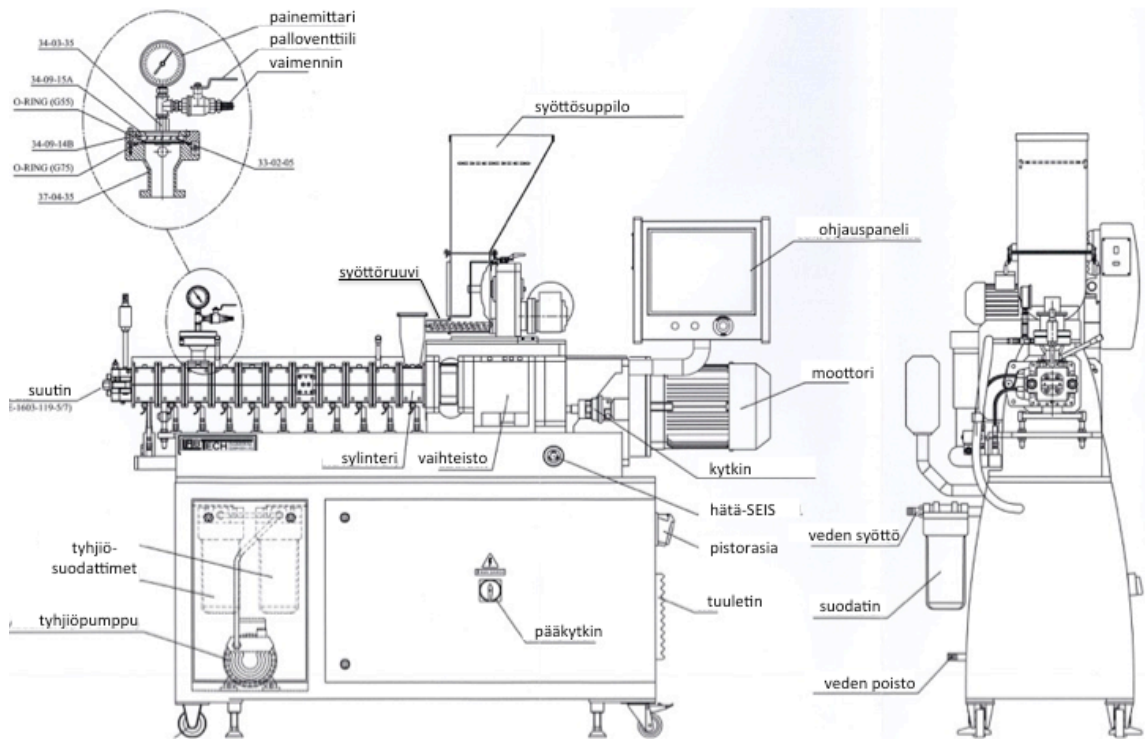
- runko
- ruuvi(t) ja sylinteri
- moottori ja ohjaus
- vaihteisto ja painelaakerit
- syöttösuppilo

Lisäksi laitteessa on lämmönsäätöjärjestelmä ja kiinnikkeet suulakkeelle.



Kuva 8. Ruuveihin perustuva ekstruuderien luokittelu (Giles;Wagner;& Mount, 2005)

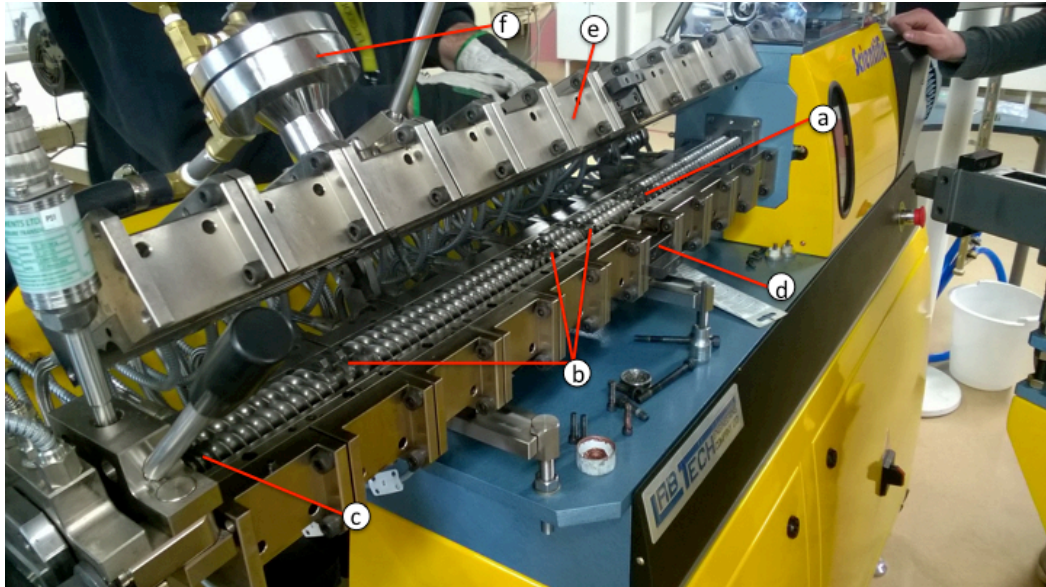
Ekstruuderit jaetaan 1- ja 2-ruuvi ekstruudereihin. Kuva 8 esittää luokittelun, joka perustuu ruuvien ominaisuuksiin (Giles;Wagner;& Mount, 2005) ruuvien määrän, keskinäisen sijoittelun (akselien suunnat ja etäisyys) ja pyörimissuuntien mukaan. Akselien suunta voi olla yhdensuuntainen tai kartiomainen, jolloin akselien jatkeet leikkaavat. Myös ruuvien pituudet voivat poiketa toisistaan, jolla parannetaan paineen tuottoa suulakkeelle (yhdistelmä 1- ja 2- ruuvi ekstruudereita). Kaksiruuviekstruuderin ruuvit voivat pyöriä samaan tai vastakkaisiin suuntiin. Ruuvien akselikeskipisteiden etäisyyden ollessa pienempi kuin ruuvien halkaisija, kutsutaan ekstruuderia limitetyksi. Kuva 9 esittää työssä käytetyn Labtech Engineering LTE20-44 limitetyn, samaan suuntaan pyörivien ja yhdensuuntaisilla ruuveilla varustetun kaksiruuviekstruuderin (Labtech Engineering Co., Ltd, 2016) osat.



Kuva 9. Kaksiruuviekstruuderin LTE20-44 (Labtech Engineering Co., Ltd, 2016) osat.

Kuva 10 esittää käytetyn kaksiruuviekstruuderin sylinterin avattuna ruuveineen. Ruuvit kuljettavat materiaalia syöttökaukalosta plastisoiden sen pääosin kitkan ja sekundaarisesti sylinterin lämmön avulla ennen sekoituselementtejä, jotka homogenisoivat plastisen materiaalin. Sylinteriin voidaan lisätä tässä vaiheessa kiinteitä tai nestemäisiä lisä- ja apuaineita sivusyötöllä, sekoittaa ja poistaa mahdolliset kaasut ja nestemäiset sivutuotteet alentamalla materiaalin painetta ruuvilla sekä hyödyntämällä alipaineimua ennen paineen nostoa suuttimelle. Sekoituselementit parantavat seosaineen jakautumista (kiinteillä aineilla partikkelien erottumista) ja tasaista sekoittumista massaan kohdistamalla suurempia leikkaavia voimia kuin plastista massaa siirtävät ruuvien segmentit.

Ennen suutinta on purkauslevy eli suutinpakka, joka tasoittaa paineen vaihtelua ja takaa tasaisemman materiaalin syötön suuttimeen. Tasaisen materiaalivirtauksen sovelluksissa (mm. profiilit) voidaan käyttää erillistä hammasrataspumppua tasaamaan virtauksen vaihteluja, lyhyempää toista ruuvia tai erillistä 1-ruuviekstruuderia.



Kuva 10. Kaksiruuviekstruuderin LTE20-44 sylinteri avattuna ja ruuvit. Ruuvien osat (a) ja (b) ovat sekoituselementtejä plastisen materiaalin sekoittamiseen ja vaivaamiseen (homogenisointi), (c) on ruuvien pää, joka nostaa painetta ennen suutinta. Muut osat ruuvista hoitavat materiaalin kuljettamiseen ja lämmittämiseen kitkalla (syöttö ja kompressio). Osa (d) on sivusyöttöportti sylinteriin (e) ja (f) on kaasunpoistoportti. Kaasunpoiston kohdalla paine pysyy vakiona tai laskee, jotta materiaalin kaasumaiset epäpuhtaudet poistuvat ja tuloksena on homogeenisempi materiaali.

Kahden ruuvien toteutus tuottaa pienemmällä moottoriteholla plastisoinnin kuin yksiruuviratkaisu. Tämä johtuu suuremmista leikkaavista voimista. Toisaalta samaan suuntaan pyörivissä kaksiruuviekstruuderissa on ongelmana tilavuusvirran pumppaus ja matala paine joka syntyy materiaalin edessä ruuvien muodostamassa solassa. Kaksiruuviekstruuderissa voidaan käyttää tasaisempaa lämpötilaprofiilia sylinterille, koska ruuvit itsessään plastisoivat materiaalia paremmin verrattuna yksiruuviekstruuderiin. Tämä myös helpottaa seostusta. Taulukko 3 esittää vertailun ekstruusiosovelluksista.

Taulukko 3. Ekstruusiosovelluksien vertailu (Giles;Wagner;& Mount, 2005)

		seostus	profiilit, kalvot	reaktiivinen ekstruusio
ekstruuderin tyyppi		2-ruuvi	1- ja 2-ruuvi	2- ja 1-ruuvi
2-ruuvi ekstruuderit	samaan suuntaan pyörivä,limitetty	75 %	95 %	X
	vastakkaisesti pyörivät limittämättömät	20 %	5 %	X
	tangentiaaliset	5 %	-	-
	2- ruuvin edut	- pieni tehon tarve - sekoittuminen	- pieni tehon tarve	- sekoittuminen - tarpeettomien aineiden poisto (mm. kaasut ja vesi) - komponenttien lisäys - segmenttien sulatiiveys
	2- ruuvin haitat		- paineen pumppaus (samaan suuntaan pyörivät)	
	pyörintänopeus	suuri	pieni	vaihtelee
	täyttöaste	pieni	suuri	
	suuttimen painejakauma	vaihtelee	tasainen	
	sulapaine	pieni	suuri	
	dispersiivinen sekoitus	yleinen	harvoin	yleinen
	distributiivinen sekoitus			
syöttöpisteiden määrä	monta	yksi	monta	

Ekstruuderin käytössä on syytä muistaa että materiaalin ylisyöttö johtaa materiaalin kertymiseen sylinteriin sekä suuttimeen ja johtaa mahdollisesti laitteiston jumiutumiseen. Tästä johtuen on parempi alisyöttää materiaalia ruuville. Seostuksessa täyttöaste ja sen vaihtelu eivät ole kriittisiä (Giles;Wagner;& Mount, 2005).

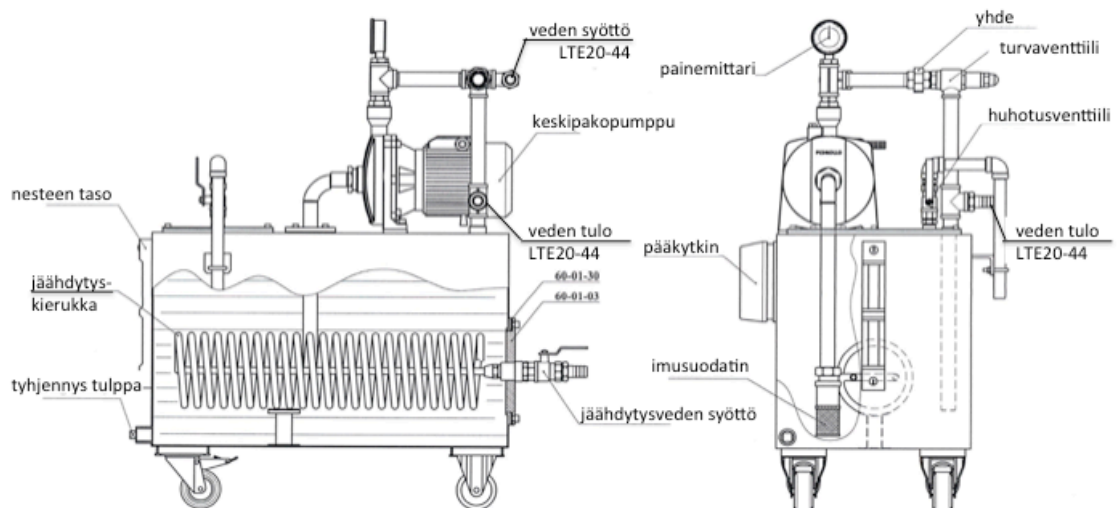
Käytännössä suulakepuristimen ruuvin pyörintänopeus sovitetaan materiaalisyötön nopeuteen pitämällä moottorin kuormitus (vääntömomentti) alle maksimiarvon ja varmistetaan ettei materiaalia kerry ruuvien syöttöalueelle. Tämän jälkeen tietyissä malleissa on mahdollista lukita eli synkronoida syöttö-pyörintä suhde ja muuttaa linjan tuottoa säätämällä vain ekstruuderin ruuvienpyörintänopeutta raaka-aine syöttöjen seurassa automaattisesti muutosta.

Lämpötilaprofiili sylinterille asetetaan materiaalkohtaisesti, siten että materiaali plastoituu ennen ensimmäistä sekoituselementtiä ja seostus tapahtuu pehmeään materiaaliin. Liian nopea lämpötilannosto syötössä saattaa aiheuttaa ongelmia holvaamalla raaka-ainetta kaukaloon tai sulattamalla sen ruuvissa. Lämpötilaa nostetaan taas hivenen ennen suutinta, jotta saadaan homogeenisoitua paineistettua massaa, mutta suuttimesta purkautuessa materiaalin tulee olla mahdollisimman viileää sopivan paineen synnyttä-

miseksi ruuville sekä nopean muotoonsa jähmettymisen saavuttamiseksi. Puhutaankin suuttimelle taitetusta lämpötilaprofiilista.

Purkautuessaan suuttimesta liian juokseva materiaali ei säilytä muotoaan ja sulamurtumia ilmaantuu ekstrudaattiin (suulakepuristettuun massaan). Lisäksi kuumuus katkoo polymeeriketjuja ja kuluttaa tarpeettomasti energiaa. Polymeerin moolimassa vaikuttaa myös materiaalin käyttäytymiseen suuttimessa ja vaikuttaa ekstrudaatin muotoon (suutin turpoama) ja mekaanisiin ominaisuuksiin (ketjujen orientaatio). Materiaalille on mitattavissa viipymäaika, joka ilmoittaa lämpöaltistuksen keston.

Lämpötaseen hallitsemiseksi ekstruuderilla voi olla lisäksi oma jäähdytysyksikkö eli lauhdutin. Lauhduttamalla tasataan sylinterin segmenttien lämpötilan vaihteluita ja nopeutetaan käyttölämpötilan saavuttamista ja pitämistä. Kuva 11 esittää mallia, joka kierrättää ja viilentää sylinterin jäähdytysveden vesijohtoverkkoon kytketyllä jäähdytyskierukalla.

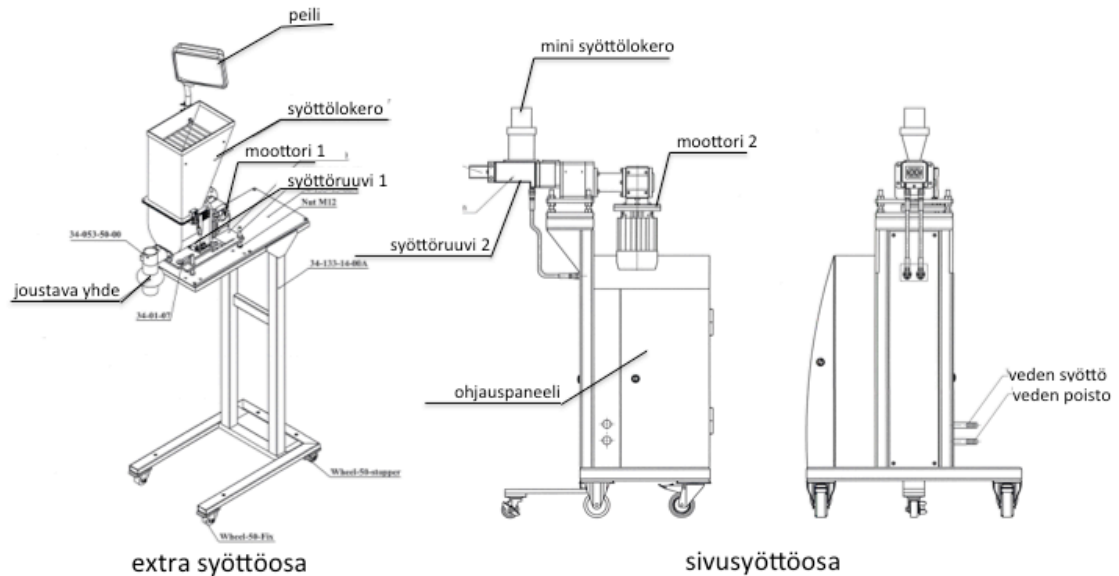


Kuva 11. Lauhdutin LCW80 (Labtech Engineering Co., Ltd., 2016)

3.2.1 Seospitoisuuden hallinta ja varmentaminen gravimetrisesti

Kiinteiden lisä- ja apuaineiden syöttöön käytetty sivusyöttöyksikkö on esitetty (Kuva 12) alla. Laitteessa oleva (lisäsyöttöosan) syöttölokerosta eli syöttökaukalosta syötetään ruuvilla toiselle kaksoisruuvisyöttimelle materiaalia, joka työnnetään ekstruuderiin. Tämä syöttöpiste on ruuvien ensimmäisen sekoituselementin jälkeen sylinterin segmentissä 5. Materiaalien syöttö (polymeeri sekä muut kiinteät aineet) käytetyssä ekstruude-

rissa on ruuvien kierrosnopeuteen perustuva, joten syöttöruuvien sähkömoottorien pyörintänopeus ja materiaalin raekoko sekä ominaisuudet määräävät syötetyn materiaalin massan eli tuoton. Syöttö tulee kalibroida jokaiselle syöttöyksikölle (ruuville), materiaalle ja kierrosnopeudelle. Yleensä syöttöä voidaan pitää lineaarisena, jolloin mitattujen tuottojen välissä voidaan interpoloida arvo tarvittaessa.



Kuva 12. Sivusyöttöyksikkö LSF20 (Labtech Engineering Co., Ltd., 2016)

Seosainepitoisuus valmistetussa komposiitissa määritetään kalsiumtrifosfaatin massan (m_{TCP}) osuutena komposiitin kokonaismassaan (m_{tot}) (Kaava 5):

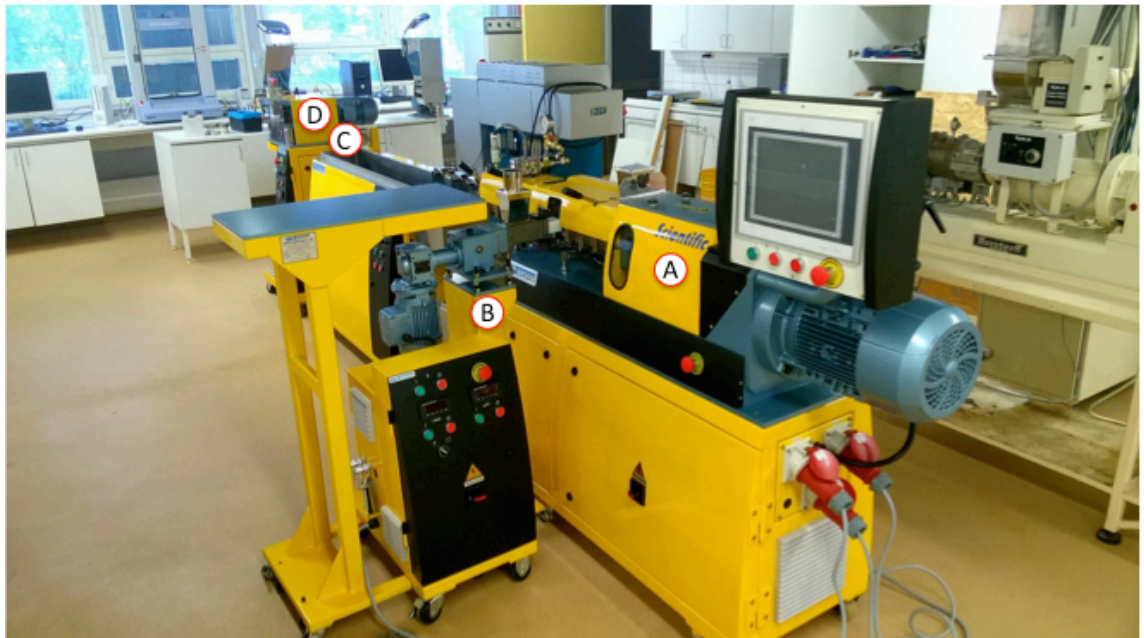
$$m_{TCP\%} = \frac{m_{TCP}}{m_{tot}} \cdot 100\% \quad \text{Kaava 5}$$

Materiaalivirtojen tulee olla tunnettuja, jotta seostus onnistuu suunnitellusti. Syöttöjen tuoton varmistaminen suoritetaan gravimetrisesti. Seosainepitoisuus valmistetussa komposiitissa voidaan varmistaa vielä termogravimetrisesti. PLA-polymeeri hajoaa täydellisesti tuhkaantumatta ja β -TCP on inertti mineraali, jonka ei reagoi käytetyssä 600 °C kalsinointi lämpötilassa (Lide, 2004). Tämän perusteella voidaan seosainepitoisuus määrittää suoraan gravimetrisesti tuhkapitoisuudesta standardin SFS-EN ISO 3451-1 (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2009) mukaisesti punnitsemalla upokkaat vakiopainoon. Myös FTIR -pohjaisia menetelmiä voidaan soveltaa esimerkiksi (Berzina-Cimdina & Borodajenko, 2012) seosainepitoisuuden määrittämisessä.

ISO 3451 (metodi A, nopea tuhkaus) mukainen suorakalsinointi upokkaassa tehdään (600 ± 25) °C lämpötilassa. Näytettä punnitaan tarkasti siten että tuhkaa saadaan (5 – 500) mg, kuitenkin näytteen massa ≥ 2 g. Kokonaispolttoaika on ≤ 3 h muhveliuunissa. Nopea tuhkaus, eli suora kalsinointi ilman esilämmitystä bunsenliekillä tai sytytystä on sallittua, jos osoitetaan että samaan tulokseen päästään luotettavasti ilman esilämmitystä. (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2009)

3.2.2 Pelletöintilinja

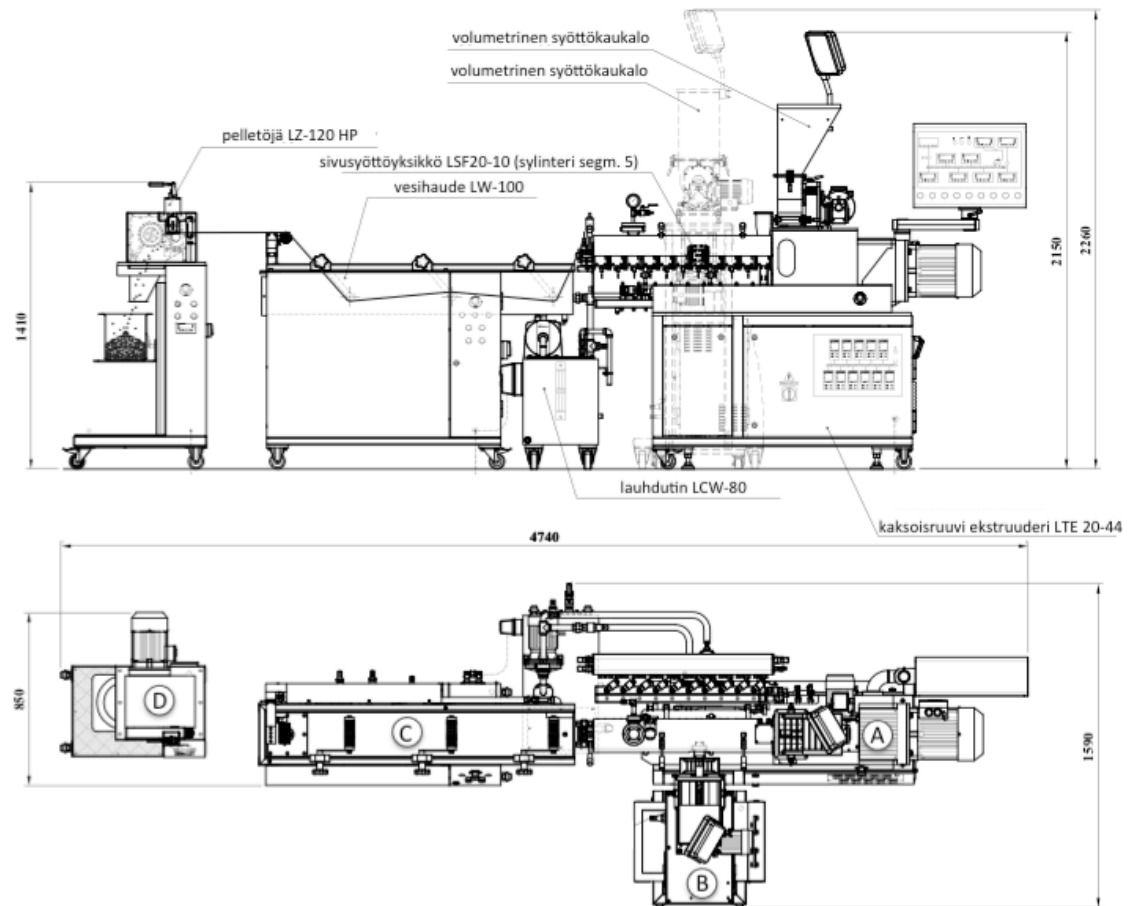
Ekstruuderin on keskeinen laite pelletöintilinjassa (Kuva 13 ja Kuva 14). Seostettu ja suulakepuristettu materiaali jäähdytetään ja pilkkotaan pelleteiksi.



Kuva 13: Pelletöintilinja, joka koostuu ekstruuderissa (A), sivusyöttöyksiköstä (B), vesihautteesta (C) (materiaalin jäähdytys) ja leikkurista (D). Muovi plastisoidaan ekstruuderissa, seostetaan lisäaineilla ja puristetaan suulakkeessa jatkuvaksi nauhaksi, joka jäähdytyksen jälkeen katkotaan pelleteiksi.

Linjan tavoitteena on tuottaa haluttu tasalaatuinen tuote. Onnistuminen riippuu materiaalin syötöstä (määrä ja tasaisuus) ruuvilta suulakkeelle. Materiaalin käsittely ruuvissa tuottaa tiiviin, homogeeniseen plastisoidun massan, jonka suulake muotoilee mittojen mukaiseksi tuotteeksi, jonka rakenne on toivottu. Materiaalin purkautuessa suuttimesta tapahtuu suutinturpoamaa. Suulakkeen perässä olevalla mahdollisella kalibrointiyksi-

köllä varmistetaan tuotteen laatu hallitsemalla materiaalin jäähtymistä ja muodossa säilymistä ennen jäähdytystä ja katkaisua.

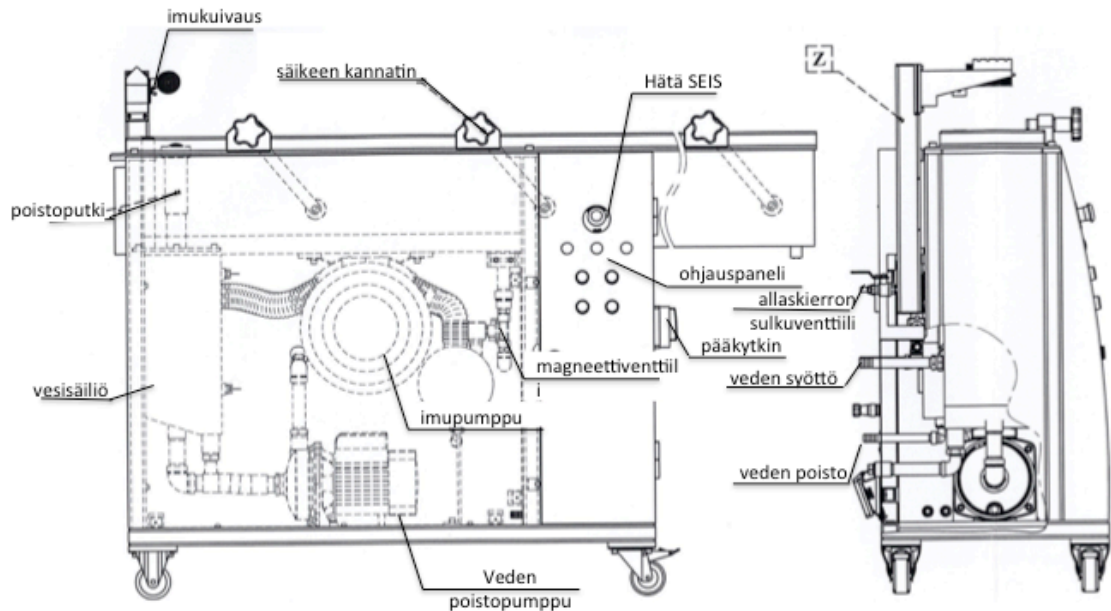


Kuva 14. Käytetyn pelletointilinja sijoittelukuva sivulta (ylh.) ja päältä. Linjassa näkyy Ekstruuderi (A), sivusyöttöyksikkö (B), vesihaude (C) sekä pelletöija (D).

Tuotteen jäähtyminen ekstruuderin suuttimen jälkeen tapahtuu hallituissa olosuhteissa muotoon saattamiseksi. Kutistuma ekstrudaatin jäähtyessä vaikuttaa lopulliseen muotoon. Tätä ja suutin turpoamaa voidaan kompensoida suuttimen muotoilulla. Pelletointilinjassa tämä ei niin kriittistä kuin profiilien valmistuksessa.

Biohajoaville materiaaleille käytetään yleensä ilmajäähdytintä hydrolyysin välttämiseksi. Ilmajäähdytyksessä ekstrudaatti ohjataan tarttumattomalle liukuhihnalle ja puhaltimilla tehostetaan konvektiota. Vesijäähdytys on yleinen menetelmä ja esim. polyoleofiinien pelletointilinjassa ekstrudaatti voidaan pilkkoa veden alla heti suuttimen jälkeen. Työssä käytetty vesijäähdytyslaite on alla (Kuva 15). Suuttimesta purkautunut lämmin jous-

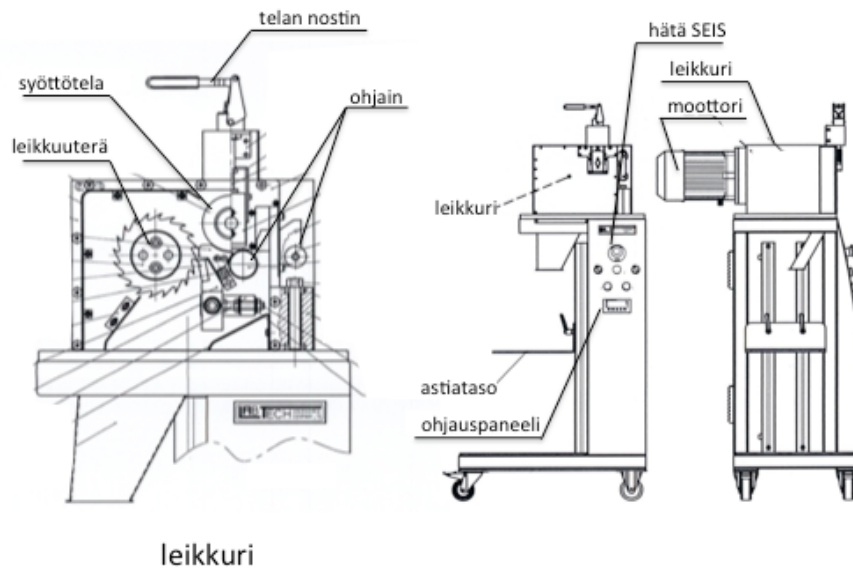
tava filamentti jäädytetään vesihauteessa viileämmäksi ja kuivataan imulla. Laitteessa on jäähdytysvedenkierrätys pumpulla. Filamentti on lämmin ja tämä pitää huomioida ohjatessa se kannattimille.



Kuva 15: Vesihautaus LW-100 (Labtech Engineering Co., Ltd., 2016)

Suuttimesta tullut materiaalfilamentti ohjataan mahdollisimman suoraan veteen ettei painovoima, suuttimeen takertuminen ja hallitsemattoman jäähtymisen aiheuttama kuituma muuta ekstrudaatin muotoa.

Linjastossa on viimeisenä, vesihautteen jälkeen vetävä leikkuri (Kuva 16), joka katkoo filamentin leikkuuterällä ja ohjaa pelletit keräysastiaan. Ohjaamalla vedon nopeutta vaikutetaan filamenttiin ja syntyneen pelletin ominaisuuksiin. Veto orientoi polymeeriketjut suuttimesta filamentin suuntaisemmiksi sekä tasoittaa ruuvin materiaalinsyötön vaihtelua. Osittain vedolla voidaan kompensoida kalibrointiyksikön puuttumista suuttimen jälkeen ja vedon ohjauksella voidaan parantaa tuotteen halkaisijan tasalaatuisuutta tai vaikuttaa halkaisijaan. Vetonopeus pitää sovittaa linjan tuottoon.



Kuva 16: Pelletointiyksikkö LZ-120 (Labtech Engineering Co., Ltd., 2016)

3.2.3 Työturvallisuus

Työskenneltäessä tulee noudattaa erityistä varovaisuutta suuttimen läheisyydessä, jotta paineistettu kuuma massa purkautuessaan ei aiheuta palovammoja missään tilanteessa. Lisäksi tulee huomioida kuumat pinnat ja materiaali, leikkuterät ja kiilautumisvaara.

4 KOEKAPPALEEN VALMISTAMINEN

RUISKUVALAMALLA

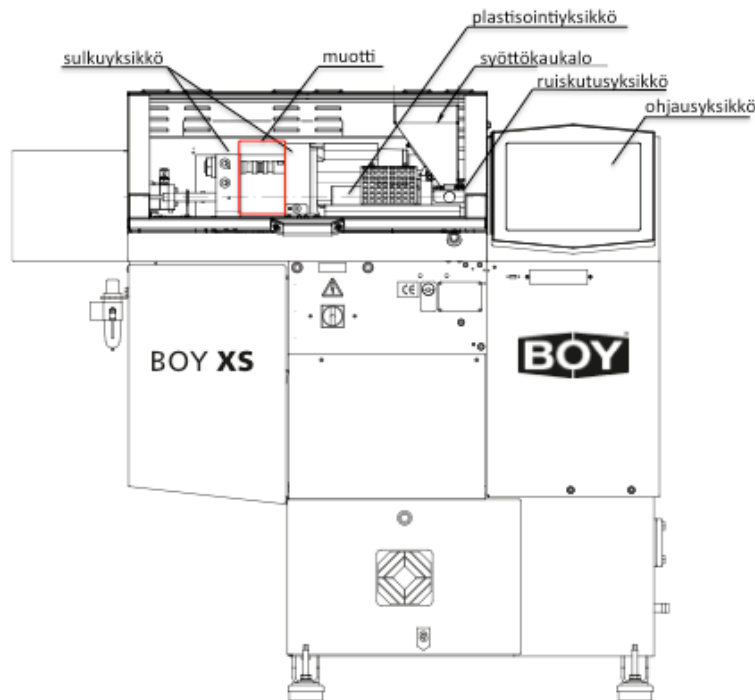
Ruiskuvalussa plastisvoitu massa ruiskutetaan paineella muotissa olevaan onteloon eli pesään jäähtymään haluttuun muotoon. Keskeisin vaihe on muotin täytyminen, joka tulisi tapahtua mahdollisimman tasaisesti sekä nopeasti (Järvelä & Pääkkonen, 1997), (Järvelä;Syrjälä;& Vastela, 1999) ja (Kurri;Malén;Sandell;& Virtanen, 2008). Ruiskuvalun PVT -profiiliin (paine, tilavuus ja lämpötila) on havaittu vaikuttavan seostettujen PLA -tuotteen mekaanisiin ominaisuuksiin mm. ketjujen orientoitumisen vaikutuksesta (Hamad;Kaseem;Yang;Deri;& Ko, 2015).

4.1 Ruiskuvalun periaate

Ruiskuvalukoneen keskeiset osat (Kuva 17) tehtävineen ovat:

- syöttölaite materiaalin annosteluun
- plastisointiyksikkö materiaalin saattamiseksi virtaavaksi
- ruiskutusyksikkö plastisen massan siirtäminen muottionteloon
- sulkuyksikkö muotin osien lukitseminen ruiskutus- ja jäähtymisvaiheessa
- muotti kappaleen muotoon saattamiseksi
- ohjausyksikkö prosessin ohjaamiseksi ja automatisoimiseksi

Plastisointi tehdään kuten 1-ruuvi ekstruudereissa pääosin ruuvin kitkan sekä osittain sylinterin lämmön avulla. Tämä takaa tasaisen ja korkeapaineisen materiaalin syötön yksinkertaisemmalla ratkaisulla. Ruuvissa on syöttö-, homogenisointi (sekoitus) sekä kompressio vyöhykkeet kuten ekstruuderin ruvissa. Lisäksi joissain erikoistapauksissa on myös kaasunpoisto vyöhyke (Järvelä & Pääkkonen, 1997), jossa paineettomasta massasta erotetaan kaasut ennen lopullista kompressiota. Käytettyjen pellettien geometria (pituuden suhde halkaisijaan eli L:D-suhde) vaikuttaa plastisoitumiseen. Samat materiaalityöstönäkökohdat tuleekin huomioida sekä ruiskuvalussa että ekstruusiossa.



Kuva 17: Ruiskuvalukone Boy XS (Dr.BoyGmbH&Co.KG, 2016) osat. Muotin paikka sulkuyksikössä on merkitty punaisella.

Ruiskutus tapahtuu keräämällä aluksi ruuvin eteen tarvittava materiaalimäärä siirtämällä ruuvia taaksepäin plastisoitaessa ja työntämällä hydraulisesti lopuksi ruuvi eteen. Ruuvinkärki toimii tällöin mäntänä tyhjentäen sylinterin etuosassa olevan materian. Takaisinvirtaus estetään ruuvin kärjessä olevalla sulkurenkaalla. Materiaali purkautuu paineella (enimmillään 1500 – 2000 bar) (Järvelä & Pääkkonen, 1997) sylinterin kärjessä olevasta aukosta, jossa on mahdollisesti suutin. Suutinta käytetään juoksevien materiaalien kanssa ja se avataan ruiskutuksen ajaksi. Suutin estää ulosvirtauksen muulloin. Ruiskutustilavuus kertoo laitteen koosta.

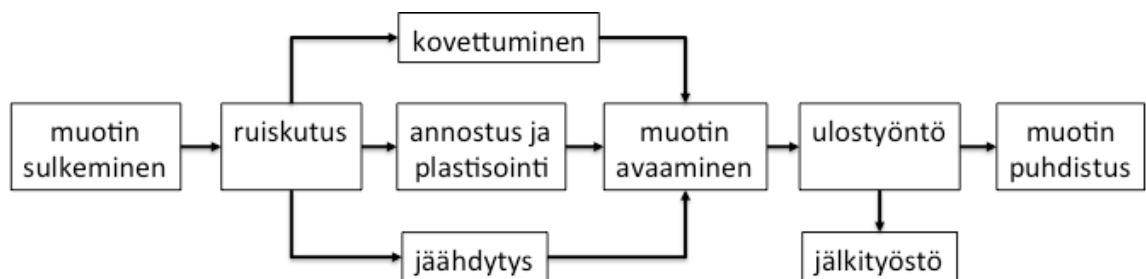
Sulkuyksikkö lukitsee muotin osat yhteen ruiskutuksen ja jäähdytyksen ajaksi sekä siihen kiinnitetään muotin osat (toimii alustana muotille). Sulkuyksikössä oleva ulostyöntösylinteri ohjaa takamuotissa olevaa kappaleenpoistomekanismia (ulostyöntimiä), jolla kappale poistetaan muotipesästä työkierron lopuksi ennen uutta työjaksoa. Sulkuvoima (tonneina), on keskeinen ruiskuvalukoneen kokoa kuvaava tekijä (Järvelä & Pääkkonen, 1997).

Muotti antaa kappaleelle muodon. Kuluvana se on vaihdettava osa laitteistossa. Ruiskuvalumuotti on paineastia, joka on mitoitettava satojen MPa paineen keston. Muotin materiaalina on yleisesti teräs, joka kriittisten mittojen kohdilta tehdään nuorrutusteräk-

sestä tai karkaistaan. Erikoistapauksissa pinnat nitrataan, kovakromataan tai tehdään erikoiskestävästä erikoisteräksestä. Tällä taataan elämättömyys, tarkat toleranssit, sekä pinnan laatu paineen kestolla. (Järvelä & Pääkkonen, 1997) Muotin suunnittelu on oma tekniikan alansa, jossa on huomioitava kappaleen muoto sekä virtaukset. Suunnittelu on hyvin usein tietokoneavusteista. Syöttöpisteiden sijoittelulla vaikutetaan kappaleen muotoon sekä ominaisuuksiin. Syöttökanavaan jähmettynyt muovi on saatava pois muotista kappaleen mukana kylmäkanavasta ellei käytetä kuumasyöttökanavaa, jossa materiaali pysyy sulana. Muotin lämpötila on hyvin usein säädettävä (temperoitava), jolla taataan tasainen lämpötila täyttymisen ja jäähtymisen aikana. Temperointi toteutetaan kanavistolla muotissa, jossa virtaava fluidi (yleensä vesi) tasaa lämmön.

4.2 Ruiskuvaluprosessi

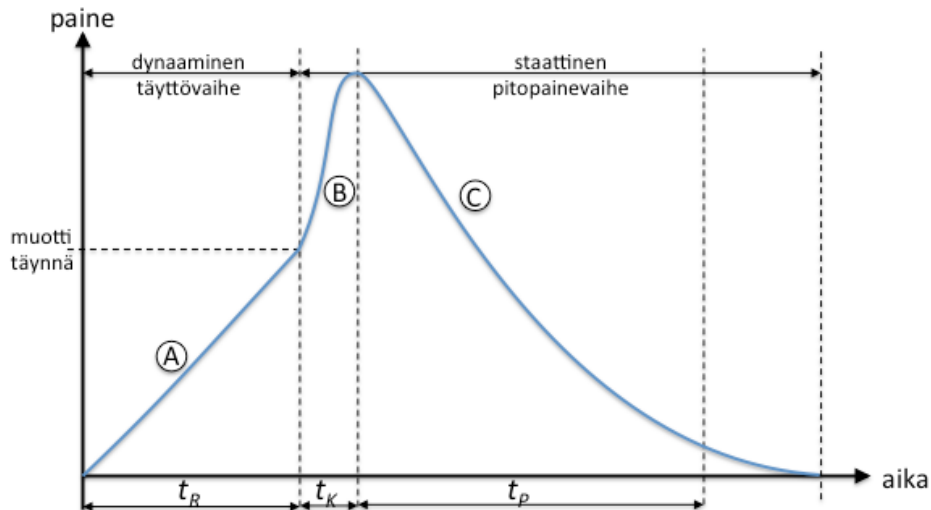
Ruiskuvaluprosessin jaksonaika koostuu Kaavio 2 mukaisista päävaiheista. Muotti suljetaan ja sinne ruiskutetaan plastisoitunut polymeeri. Kappaleen kovettuessa ja jäähtyessä muotissa seuraavan kappaleen tarvitsema polymeeriseos plastisoidaan ruuvissa. Kappaleen kovettuttua muotti avataan ja kappale työnnetään ulos sekä muotti puhdistetaan tarvittaessa ennen uuden jakson aloittamista.



Kaavio 2. Ruiskuvaluprosessin päävaiheet työkierrossa (Järvelä & Pääkkonen, 1997) ja (Järvelä; Syrjälä; & Vastela, 1999).

Ruiskutusnopeuden hallinta on keskeinen tekijä tasalaatuisten kappaleiden valmistamisessa. Muovimassan tulisi jäähtyä yhtä kauan kaikkialla muottiontelossa, mutta täytyminen vie aina aikaa ja näin ruiskutusnopeus vaikuttaa paljon kappaleen laatuun. Ruiskutusnopeutta säätelee ajan funktiona muotin täyttymisen hallitsemiseksi. Ruiskutusvaiheen jälkeen painetta pidetään yllä muotissa ja vaikutetaan materiaalin kovettumiseen ns. pitopaineella.

Kuva 18 esittää muotin sisäisen paineen ajan funktiona. Ruiskutusvaiheessa (vaihe A) vaikutetaan polymeerien orientoitumiseen, sulankiteytymiseen sekä puristeen pinnan laatuun. Kompressioaikana (vaihe B) vaikutetaan muotin täyttymiseen ja muotin muokautumisen saavuttamiseen sekä purseiden muodostumiseen että muotin kestoon. Pitopaineaikana (vaihe C) kappaleen jäähtyessä muodostuu rakkulat, imut, sisäiset jännitteet ja orientoituminen sekä vaikutetaan kiteytymisasteeseen.



Kuva 18. Muotin sisäinen paine ajan funktiona. Muotti täyttyy ruiskutusaikana (t_R) vaiheessa A, kompressioaikana (t_K) vaiheessa B saavutetaan maksimi paine ja pitopaineaikana (t_P) vaiheessa C muotin sisäinen paine laskee. (Järvelä & Pääkkönen, 1997)

Kappale voidaan poistaa muotista kun lämpötila on alentunut ja kappale säilyttää muotonsa. (Järvelä & Pääkkönen, 1997) Jäähdytysaikaan vaikuttavat:

- raaka-aineen ominaisuudet, lämpötila, varastoitunut lämpöenergia ja lämmönjohtavuus
- muotin lämpötila ja lämmönjohtavuus
- kappaleen massa (seinämäpaksuus)
- poistohetken lämpötila

Plastisoinnin osalta sylinterin lämpötilan säätö on merkittävä tekijä ja sylinteri säädetään 10 – 20 °C korkeammaksi kuin haluttu massan lämpötila. Lämpötilaprofiili säädetään yleensä:

- syöttöaukko on vain vähän huoneenlämmön yläpuolella

- ruuvin syöttövyöhyke on mahdollisimman korkea kuitenkin sulattamatta materiaalia
- ruuvin kompressiovyöhykkeen lopussa saavutetaan sulan lämpötila
- homogenisointivyöhykkeellä lämpötila ei enää nouse

Lämpötilaprofiili sylinterissä on yleensä logaritminen, mutta harvoin yllä esitetyt tekijät pysyvät vakioina materiaalin laatuvaihteluista, ruuvin kulumisesta, muotin ilmanpoistosta sekä täyttymisestä että jäähtymisestä johtuen. (Järvelä & Pääkkonen, 1997)

Jaksonaika voidaan optimoida joko valmistusnopeuden maksimoimiseksi (jaksonajan minimoimiseksi) tai laadun optimoimiseksi. Osittain kiteisillä muoveilla (kuten PLA), jäähditys tulisi olla mahdollisimman nopeaa pienen kiderakenteen ja amorfisuuden saavuttamiseksi sekä sitkeyden kasvattamiseksi tuotteessa. Johtumalla muotissa jäähtyminen on aina nopeampaa kuin säteilemällä (ilmassa). Amorfisilla muoveilla jaksonajan määrää poistolämpötila. (Järvelä & Pääkkonen, 1997)

Ruiskuvalettukappale kutistuu jäähtyessään. Ruiskuvalusylinterin ja muotin lämpötilan nosto kasvattaa kutistumaa lineaarisesti, seinämän vahvuus logaritmisesti kun taas pitopaineen kasvatus pienentää kutistumista logaritmisesti (Järvelä & Pääkkonen, 1997). Kappaleen laadun määrää kuitenkin käytetty muotti viimekädessä.

4.3 Materiaalin vaikutus ruiskuvalussa

Teoriassa kaikki kestopuovut, lämmön avulla uudelleen muokattavissa olevat puovut, ovat ruiskuvalettavissa, mutta käytännössä korkean molekyylipainon omaavia kestopuoveja (kuten PTFE) ei saada riittävän alhaiseen viskositeettiin. Kestomuovien osalta puovut jaetaan edelleen amorfisiin ja osakiteisiin kestopuoveihin. PLA on osakiteinen ja lämmön avulla uudelleen muokattava ja käyttäytyy täten kuten kestopuovut ruiskuvalussa. Verrattaessa osittain kiteisiä amorfisiin puoveihin nähdään niillä olevan (Järvelä & Pääkkonen, 1997) ja (Kurri;Malén;Sandell;& Virtanen, 2008):

- kapea työstön lämpötila-alue
- suuret ruiskutusnopeudet
- epäherkkiä pitopaineelle
- sietävät rankempaa plastisointia
- kuivaamistarve materiaaliikohtainen (PLA vaatii kuivauksen)

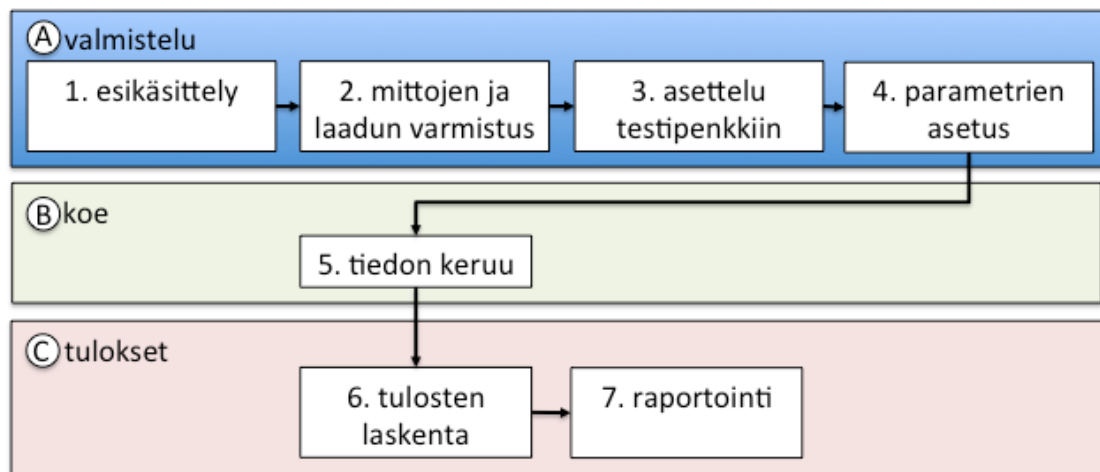
- muotin temperointi lämpötilat korkeampia

Keraamisen täyteaineen odotetaan heikentävän materiaalin juoksevuutta kasvaneesta viskositeetista johtuen. Osittain tätä voidaan kompensoida sylinterinlämpötilaa kasvattamalla ja siten kompensoimalla kasvanutta ominaislämpökapasiteettia raaka-aineessa. Seosainepitoisuuden kasvaessa työstön lämpötila-alue kaventuu lisää. Myös suuremmalla ruuvin pyörimisnopeudella plastisoitaessa voidaan parantaa juoksevuutta ruuvin kitkan tuottamalla lämmöllä. Virtaus ruiskutettaessa voi aiheuttaa faasien erottumisen ja lisäaineiden hallitsemattoman kasaantumisen eri osiin tuotetta, joten viskositeetin kasvua ei voida täysin kompensoida lämmöllä. Injektiopisteen sekä virtauskanavien suunnittelun ja mitoituksen merkitys kasvaa tuotteelle.

5 MEKAANINEN KARAKTERISOINTI

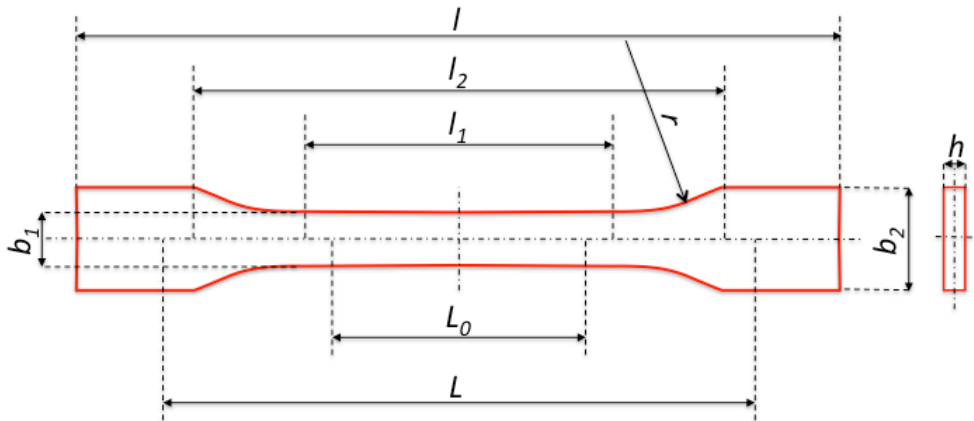
Mekaanisella karakterisoinnilla määritetään materiaalin mekaaniset ominaisuudet. Työssä määritellään materiaalin taivutus- ja veto-ominaisuudet ISO-standardien mukaisesti. Kaavio 3 esittää karakterisoinnin eri vaiheet.

Näytteiden esikäsittely hoidetaan kulloisenkin standardin mukaisesti, mutta jos sitä ei ole käytetään ISO 291 määrittelemää esikäsittelyä. Analysoitavat kappaleet ovat vähintään 16 h ajan, ellei muuta sovita, suositellussa lämpötilassa (23 ± 2) °C ja suhteellisessa kosteudessa (50 ± 10) %, ellei materiaali ole kosteudelle herkkää. (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013) ja (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2011)



Kaavio 3. Mekaanisen karakterisoinnin vaiheet: valmistelu (A), koe (B) (taivutus tai veto) ja tulokset (C).

Esikäsittelyn jälkeen koekappaleen mitat ja laatu varmistetaan. Taulukko 5 ja Kuva 19 esittävät käytettävän koekappaleen, ISO 527-2:2012 1BA mitat, jotka tarkistetaan ennen analyysiä visuaalisesti tasaista pintaa hyödyntäen sekä mikrometriruuville ja työntömitalla mitaten. Samalla varmistetaan näytteiden olevan moitteettomia: valuvirheettömiä (imut, kuopat jne.), tasomaisia sekä pintojen olevan yhdensuuntaisia. Ruiskuvaltuista kappaleista vain yksi kappale erästä riittää tarkastukseen.



Kuva 19. ISO 527-2:2012 tyyppin 1BA koekappaleen mitoitus

Kappale asetetaan testipenkkiin ja mittausjärjestely varmistetaan mittauksella ennen kokeen käynnistystä. Aseteltaessa kappaletta tulee välttää rasiutusta ($\sigma \leq 0,05\%$) (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2011) ja (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013).

Taulukko 4. ISO 527-2:2012 tyyppin 1BA koekappaleen mitat. Paksuuden vaihtelu $\Delta h \leq 0,1$ mm ja päästö $\leq 2^\circ$. (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013) ja (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)

suure	nimitys	mitta [mm]	huomio
l	kokonaispituus	≥ 75	
l_2	kiinnitys levikkeiden etäisyys	58 ± 2	
l_1	kavennuksen pituus	$30,0 \pm 0,5$	
b_1	kavennuksen leveys	$5,0 \pm 0,5$	
b_2	päiden leveys	$10,0 \pm 0,5$	
L_0	koealueen pituus	$25,0 \pm 0,5$	
L	kiinikkeiden etäisyys testin alussa	$l_{2_0}^{+2}$	
h	paksuus	≥ 2	$\Delta h \leq 0,1\text{mm}$
r	pyöristyssäde	≥ 30	

Tulos lasketaan vähintään viiden kappaleen keskiarvona. Tulos sekä luottamustaso (95%, ISO 2602) ilmoitetaan kolmella merkitsevällä numerolla tehdyistä laskelmista. Lisäksi raportoidaan keskeiset tiedot materiaalista ja sen historiasta, testiolosuhteista, laitteistosta ja menetelmästä. (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2011) ja (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)

Odotusarvo (μ) (Kaava 6) muodostuu keskiarvosta (\bar{x}) ja luottamusvälistä. Luottamusvälin laskennassa hyödynnetään keskihajontaa (σ), mittausten määrää (n) ja tilastovakiota (t) (Miller & Miller, 2010) ja (Hänninen; Ruismäki; Seikola; & Slöör, 2012):

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} t \quad \text{Kaava 6}$$

Valittu luottamustaso (P) ja vapausasteiden määrä ($n-1$) määrittävät taulukoidun tilastovakion (t) arvon, esimerkiksi (Miller & Miller, 2010) Taulukko A.2. Keskihajonta (σ) on laskettavissa Kaavasta 7:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Kaava 7}$$

Keskiarvo (\bar{x}) on laskettavissa mittaustuloksista (x_i) ja mittausten määrästä (n) (Kaava 8):

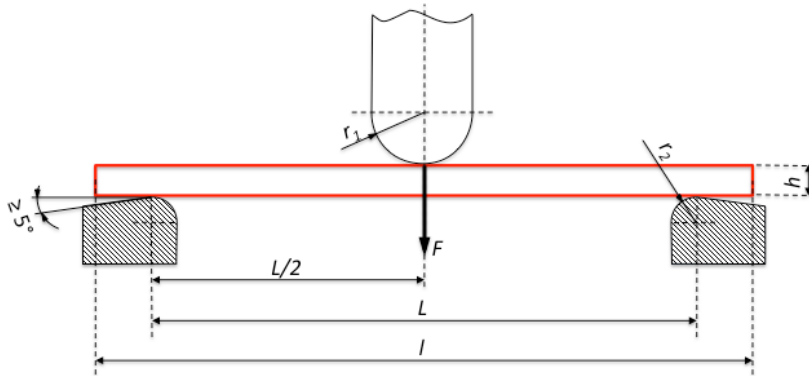
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Kaava 8}$$

missä summa on merkitty (Kaava 9)

$$\sum_{i=1}^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_n \quad \text{Kaava 9}$$

5.1 Taivutuslujuus

Taivutuslujuus (σ_{FM}) määritetään kokeellisesti SFS-EN ISO 178:2010 (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2011) mukaan maksimaalisena rasituksena taivutuksessa. Koekappaletta tuetaan päistään ja kuormitetaan keskeltä. Kappaleen poikkileikkaus on suorakulmainen. Tässä kolmenpisteen taivutuskokeessa mitataan kappaleeseen kohdistuva voima (F) ja keskikohdan poikkeaman (s) kasvaessa. Kuva 20 esittää koejärjestelyn testin alussa ja dimensiot ovat Taulukko 5. Koekappaleet suositellaan asettamaan samalla tavoin testipenkkiin. Murtuman tulee olla keskimmaisella kolmanneksella, jotta kappaleen tulos hyväksytään. Tämä osoittaa riittävän homogeenisuuden koekappaleelle.



Kuva 20. SFS-EN ISO 178:2010 mukainen koejärjestely testin alussa ($s = 0$)

Taulukko 5. SFS-EN ISO 178:2010 mukaisen koejärjestelyn suuret ja suositusarvot (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2011)

suure	nimitys	huomio
L	jänneväli	suositus: $L=(16\pm 1)\bar{h}$ $L=\{8,18,32,60\}\bar{h}$
l	koekappaleen pituus	suositus: $l=(80\pm 2)$ mm
b	koekappaleen leveys	suositus: $b=(10\pm 0,2)$ mm $b'=(25\pm 0,5)$ mm; $1\text{ mm} < h \leq 3\text{ mm}$
h	koekappaleen paksuus	suositus: $h=(4\pm 0,2)$ mm $\Delta h \leq 0,1\text{ mm}$
r_1	kuorman pyöristyssäde	$(5 \pm 0,2)$ mm
r_2	tukipinnan pyöristyssäde	$(2 \pm 0,2)$ mm; $h \leq 3\text{ mm}$ $(5 \pm 0,2)$ mm; $h > 3\text{ mm}$

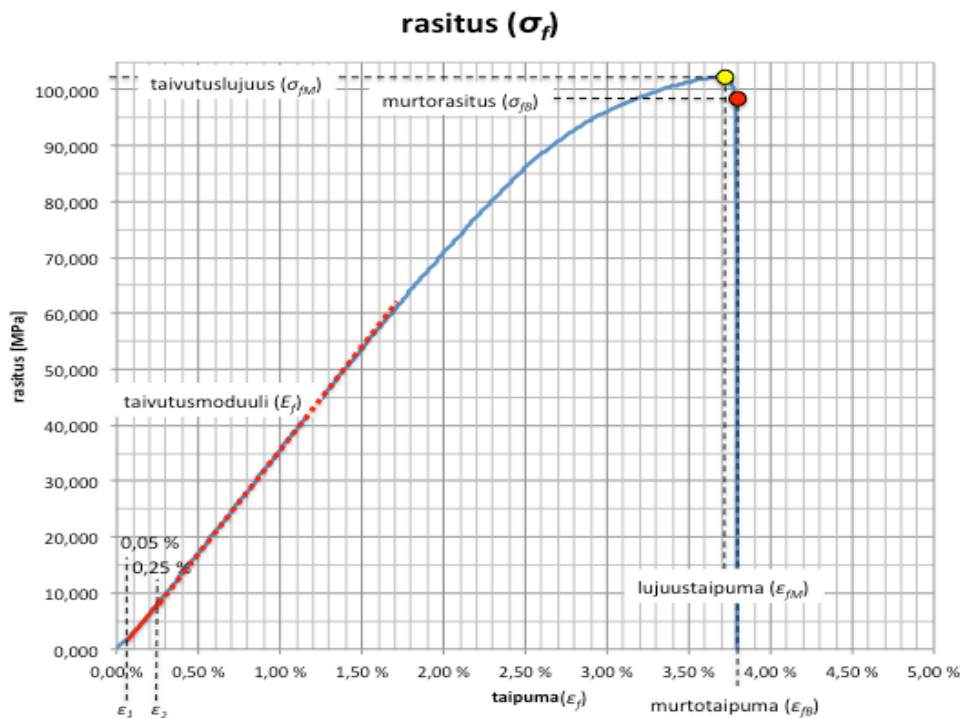
Taivutusrasitus (σ_f) on laskettavissa voiman (F), jännevälin (L), koekappaleen leveyden (b) ja paksuuden (h) avulla (Kaava 10):

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \text{Kaava 10}$$

Taipuma (ε_f) on laskettavissa kun tunnetaan poikkeama (s) alkutilasta (Kaava 11):

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2} \quad \text{Kaava 11}$$

Kuva 21 esittää esimerkin rasitus (σ_f) - taipuma (ε_f) - kuvaajasta. Taivutuslujuus (σ_{fM}) määritetään maksimaalisena rasituksena kappaleelle. Taivutusmoduuli (E_f) kuvaa aineen kykyä vastustaa taivutusta ja määritetään kulmakertoimenä 0,05-0,25 % taipuman välillä. Taivutusmoduulia (E_f) määriteltäessä taivutusnopeus tulisi olla 1%/min ja tämän jälkeen taivutusta voidaan jatkaa (menetelmä A) tai kasvattaa nopeus (5 tai 50)%/min (menetelmä B) (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2011).



Kuva 21: Rasitus taipuman funktiona. Taivutuslujuus (σ_{fM}) määritetään maksimaalisena rasituksena [MPa], keltainen piste kuvassa. Taivutusmoduuli (E_f) on kulmakertoimenä (0,05-0,25) % taipuman (taipuma ε_1 ja ε_2) välillä.

ISO 178 sallii E_f laskennan kulmakertoimenä (Kaava 12), mutta suosittaa pienimmän neliösumman menetelmää eli lineaariregressiota (Kaava 13) tunnetuista pisteistä (ε_{fi} , σ_{fi}) määritysalueella.

$$E_f = \frac{\Delta\sigma_f}{\Delta\varepsilon_f} = \frac{\sigma_{f\varepsilon_2} - \sigma_{f\varepsilon_1}}{\varepsilon_{f\varepsilon_2} - \varepsilon_{f\varepsilon_1}} = \frac{\sigma_{f\varepsilon_2} - \sigma_{f\varepsilon_1}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{Kaava 12}$$

$$E_f = \frac{\sum(\varepsilon_{fi} - \bar{\varepsilon}_f)(\sigma_{fi} - \bar{\sigma}_f)}{\sum(\varepsilon_{fi} - \bar{\varepsilon}_f)^2} \quad \text{Kaava 13}$$

Keskiarvo ($\bar{\varepsilon}_f$) on laskettavissa, jossa ε_{fi} on yksittäinen havainto ja n on havaintojen määrä (Kaava 14):

$$\bar{\varepsilon}_f = \frac{\sum_{i=1}^n \varepsilon_{fi}}{n}$$

Kaava 14

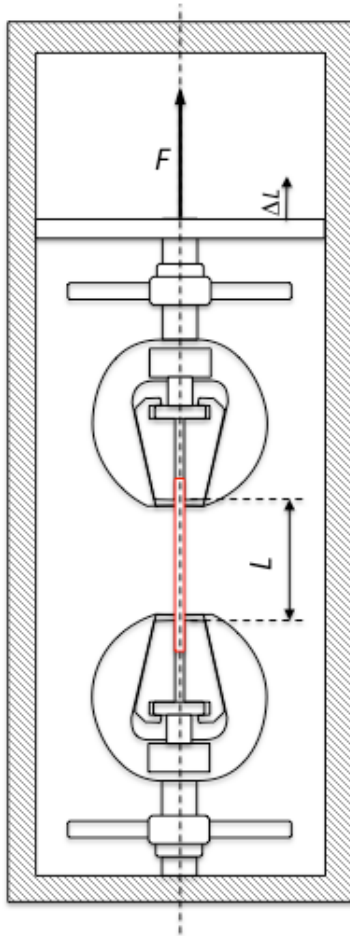
Pistejoukon (x_i, y_i) , viivasovituksen hyvyttä eli korrelaatiota voidaan arvioida Pearsonin neliöllä (R^2) (Kaava 15), mutta esimerkiksi (Miller & Miller, 2010, ss. 110-153) esittää lisää parempia menetelmiä lineaariregression arvioimiseksi:

$$R^2 = \left(\frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \right)^2$$

Kaava 15

5.2 Vetolujuus

Vetolujuus (σ_{tM}) määritetään kokeellisesti SFS-EN ISO 527:2012 (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013) maksimaalisena rasituksena vedossa. Kokeen aikana mitataan voima (F) sekä pitimien välinen etäisyys ajan funktiona. Näyte asetetaan pitimiin pituusakselinsa ja pitimien keskikohtien yhtyen lujasti kuitenkin rikkomatta, litistämättä tai venyttämättä näytettä. Pitimien etäisyys (L) mitataan. Kuva 22 esittää koejärjestelyn. Valmistelun viimeisenä kohtana asetetaan vetonopeus, joka on valittavissa ISO 527-1 taulukko 1 esitetyistä arvoista tai sovittavissa.



Kuva 22. SFS-EN ISO 527:2012 mukainen koejärjestely kokeen alussa ($\Delta L_0 = 0$). Koe-kappale (punainen) on kiinnitetty pitimiin (etäisyys L). Pitimien etäisyyttä kasvatetaan ja samalla mitataan voima (F) sekä koealueen pituuden kasvu (ΔL_0).

Nimellisen venymän menetelmässä (menetelmä A) (nimellis)venymä (ε_t) on laskettava jakamalla koealueen pituudenkasvu (ΔL_0) kiinnikkeiden alkuperäisellä etäisyydellä (L):

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L_0}{L}$$

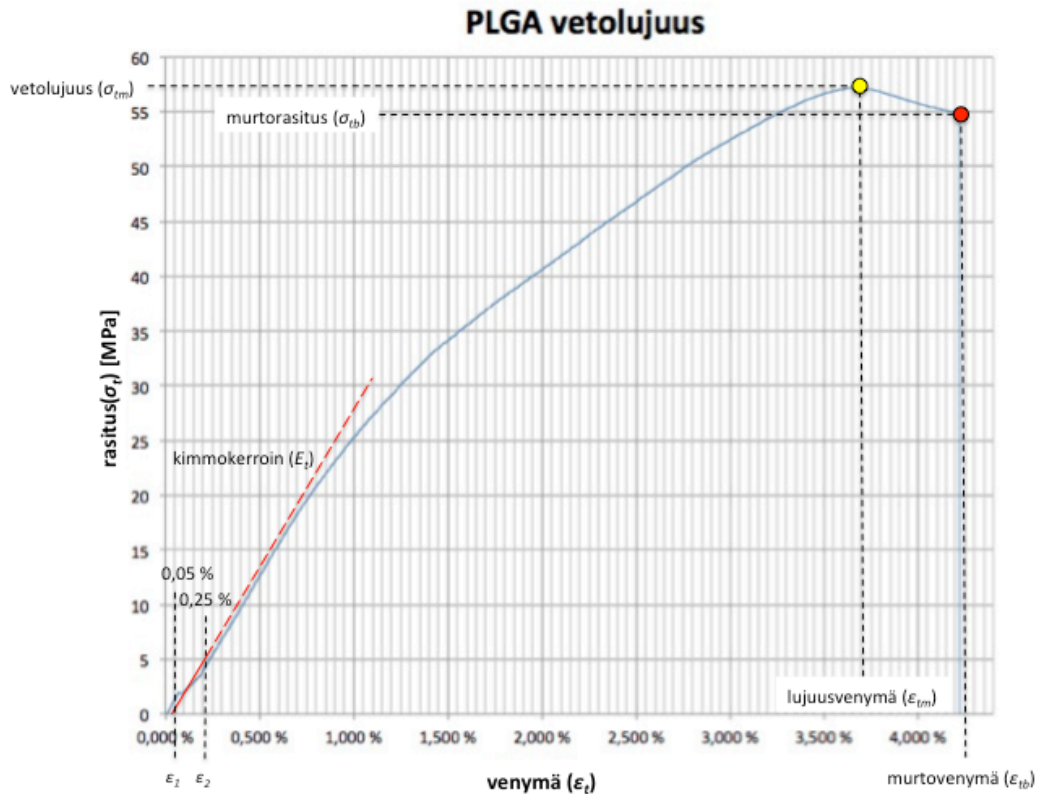
Kaava 16

Sauvaan kohdistuva (veto)rasitus (σ_t) on laskettavissa voimasta (F) ja sauvan poikkipinta-alasta (A):

$$\sigma_t = \frac{F}{A}$$

Kaava 17

Kuva 23 esittää esimerkin PLGA sauvan rasitus (σ_t) - venymä (ε_t) -kuvaajasta. Vetolujuus (σ_{tM}) määritetään maksimaalisena rasituksena kappaleelle.



Kuva 23. Rasitus venymän funktiona. Vetolujuus (σ_{tM}) määritetään maksimaalisena rasituksena [MPa], keltainen piste kuvassa. Kimmokerroin (E_t) on kulmakerroin (0,05-0,25) % venymän ε_1 ja ε_2 välillä.

Kimmokerroin (E_t) kuvaa aineen kykyä vastustaa venytystä ja määritetään kulmakertoimena (0,05-0,25) % venymän välillä. ISO 527 sallii E_t laskennan kulmakertoimena (Kaava 18), mutta suosittaa pienimmän neliösumman menetelmää (Kaava 13) tunnetuista pisteistä (ε_i, σ_i). Kimmokerrointa (E_t) määriteltäessä vetonopeuden tulisi olla $1\%/_{\min}$ koealueen pituudesta (L_0) (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013).

$$E_t = \frac{\Delta\sigma_t}{\Delta\varepsilon_t} = \frac{\sigma_{\varepsilon_1} - \sigma_{\varepsilon_2}}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Kaava 18

6 TYÖN SUORITUS

Työ suoritettiin vaiheissa. Ensimmäiseksi kuivattu PLA seostettiin ekstruuderilla ja pelletoitettiin. Kuivatuista pelleteistä ruiskuvalettiin vetosauvat, jotka jäähtymisen jälkeen karakterisoitiin mekaanisesti. Pellettien seosainepitoisuus varmistettiin kalsinoimalla.

Käytetyt raaka-aineet, välineet sekä laitteet sekä työn tarkempi suoritus ovat omina alakappaleina.

6.1 Käytetyt raaka-aineet

Polylaktidi (PLA), NatureWorks Ingeo 3052D (NW 3052D), erä DK038B112. $T_m = 200$ °C, $T_g = 55-60$ °C, $\sigma_t = 62,1$ MPa (ASTM D638), $\sigma_{TM} = 108$ MPa (ASTM D790) (NatureWorks LLC, 2018).

β -kalsiumfosfaatti (TCP), Plasma Biotol Ltd. Capital β -TCP (Plasma Biotol Ltd., 2018), $D(50) = 28,8$ μm , erä: P332 SD.

HMW, TCP formulation 1; Plasma Biotol Ltd. Whitelockite SD, β -TCP, $D(50) = 26,0$ μm , erä: P353S SD.

LMW, TCP formulation 2; Plasma Biotol Ltd. Whitelockite SD, β -TCP, $D(50) = 26,0$ μm , erä: P353S SD.

6.2 Käytetyt laitteet ja välineet

Työvuon laitteet ja välineet on esitelty alla omina kappaleinaan, kokonaisuuden hahmottamisen helpottamiseksi. Kappaleissa 3.2 Ekstruusio ja 4.1 Ruiskuvalun periaate käydään tarkemmin läpi laitteiden toiminta ja teoria.

6.2.1 Pelletöintilinja

Seostuksessa käytetty pelletöintilinja (Kuva 24) koostui:

- 2-ruuviekstruuderit, Labtech LTE-22-44, Turku AMK KEM 2172

- sivusyöttöyksikkö, Labtech, LFS-20, Turku AMK KEM 2176 ja 2177
- vesihaude, Labtech, LW-100, Turku AMK KEM 2174
- pellettoja, Labtech, LZ-120, Turku AMK KEM 2175
- lauhdutin, Labtech, LCW 80, Turku AMK KEM 2173

Liitteessä 1 on esitetty käytetty ruuvikonfiguraatio. Lisäksi seosaineen syötön määrittelyssä käytettiin:

- materiaalivaaka, Sartorius EA35EDE-I, ± 1 g, Turku AMK BIO 1704
- yleispunnituksissa analyysivaaka Mettler-Toledo AB204-S, Turku AMK BIO 1556



Kuva 24. Käytetty seostus- ja pelletöntilinja.

6.2.2 Ruiskuvalu laitteisto

Työssä käytetty ruiskuvalukone, Boy XS, Turku AMK KEM 2170, temperointi yksikkö, Regloplast 90S, TE-042, (Kuva 25) sekä 1-pesäinen ISO 527-2:2012 1BA mukainen vetosauvamuotti (Kuva 26).



Kuva 25. Käytetty ruiskuvalukone BOY XS ja temperointi yksikkö (vas. ala).



Kuva 26. Käytetty 1-pesäisen muotin takakappale ja ruiskuvalettu vetosauva ennen kappaleen poistamista muotista.

6.2.3 Mekaaninen karakterisointi

Työssä käytetty vetolaite Shimadzu AGS-X, Turku AMK KEM 2168 (Kuva 27); 10 kN voima-anturilla; tarkkuus voima: $\pm 1\%$ (20 N – 10 kN) (ISO 7500-1 Class 1), sijainti: $\pm 0,1\%$ näytöstä väh. ± 0.01 mm (Shimadzu corporation, 2018) sekä Trapezium X-ohjelmisto; PC, Turku AMK, BIO 5099 ja näyttö.

Testikappaleiden mitat ja asettelu tarkastettiin mikrometriruuvilla ja työntömitalla (0,02 mm asteikko, Biltema).



Kuva 27. Käytetty mekaanisen karakterisoinnin laitteisto Shimadzu AGS-X taivutus-koeyrjestelyssä.

6.2.4 Kalsinointi

Kalsinoinnissa käytettiin:

- muhveliuuni, Lenton Furnace, Turku AMK BIO 5102
- upokkaita Haldenwanger 79 MF/7

- analyysivaakaa, Mettler Toledo AT216 Delta Range, $\pm 0,015$ mg, Turku AMK BIO 5079. Vaaka viritettiin ja toiminta tarkistettiin ennen käyttöä.
- eksikkaattori, 4.

6.3 Seostus ekstrudoimalla

Materiaalit esikäsiteltiin kuivaamalla vakuumiuunissa vähintään yön yli (PLA ≤ 35 °C ja LWM- sekä HWM -seosaine liite 2 mukaisesti). LMW- ja HMW- jauhe hierrettiin huumareella tasaiseksi pulveriksi. Ekstruuderin kaksoisruuvit puhdistettiin ajamalla polypropeeni- (PP) ja PLA -pellettejä läpi laitteesta. Syöttökaukalot imuroitiin pölystä ja pyyhittiin isopropanolilla. Syöttöruuvit puhallettiin paineilmalla ja imuroitiin sekä puhdistettiin lopuksi isopropanolilla.

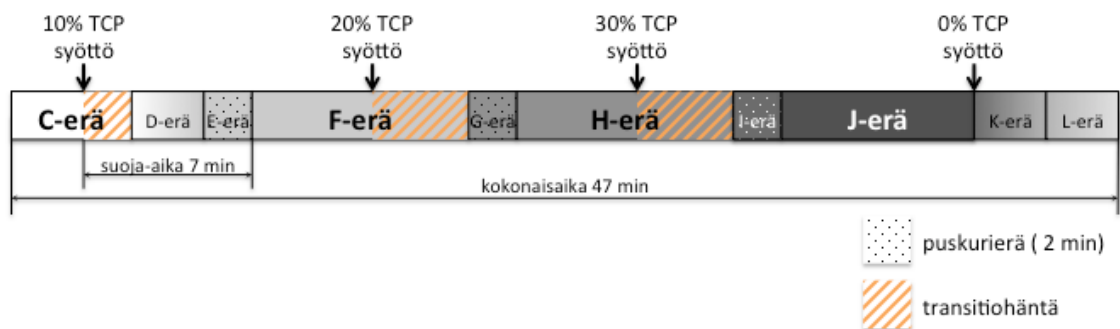
Tämän jälkeen kalibroitiin materiaalien syötöt punnitsemalla syöttöyksiköiden tuotto kierrosluvun funktiona (liite 3). Syöttö tasattiin odottamalla 1 min ennen keräyksen aloittamista, paitsi 20 RPM, jolloin tasaantumisaika oli 30 s. Mittaustuloksista laskettiin viivasovitukset pienimmän neliösumman menetelmällä (Kaava 13) Excelillä. Tuloksista havaittiin että LMW käyttäytyy eri tavalla kuin β -TCP ja vaatii agitoidun syötön. Jauheen holvaantuminen syöttökaukalossa estettiin liikuttamalla jauhetta kapealla puulasalla edestakaisin ruuvien suuntaisesti (agitointi), jotta syöttö pysyisi vakiona.

NW 3052D ominaisuuksien pohjalta ekstruuderin lämpötilaprofiilin maksimi asetettiin 10% alle sulamislämpötilan (NatureWorks LLC, 2018) seosaineen syötössä (segmentti 5, $t_5 = 180$ °C). Kahden segmentin matkalla noustiin syöttölämpötilasta ($t_1 = 25$ °C) prosessointi lämpötilaan 170 °C ja laskettiin suuttimen lämpötilaan ($t_{die,\beta-TCP} = 160$ °C ja $t_{die,HMW,LMW} = 165$ °C). Profiililla tavoiteltiin seosaineen tasaista sekoittumista sulaan ja polymeeriketjujen katkeamisen minimointia lämmöstä sekä leikkausvoimista johtuen. Lisäksi käytettiin kaasunpoistoa materiaalin homogenisoimiseksi, tiiviin ekstrudaatin tuottamiseksi ja hydrolyysin riskin alentamiseksi.

Tavoitteena olleet seostamaton referenssi ja vertailukohtaksi valittu 10% sekä β -TCP kokeilut (20% ja 30%) seostukset toteutettiin siten että koko seostusprosessi tulisi kestää alle puolituntia ja materiaalifraktiot eli -erät saatiin kerättyä talteen muutamissa minuuteissa. Lisäksi kokonaiskulutus seosaineelle tuli olla ≤ 300 g ja materiaalierän tuoton ≥ 150 g. Materiaalin ominaisuudet eivät sallineet pelletointiä alhaisilla kierrosluvuilla ekstrudaatin jumiuttaessa pellettileikkurin. Materiaali kerättiin fraktioittain vyyhdiksi ly-

hyen noin 7 cm (liite 4 kuva 7) vesijähdytyksen jälkeen ja pelletoitin lopuksi suurella vetonopeudella. Ekstrudaatin jäähdytys tehtiin vedellä, koska ilmajähdytintä pelletointilinjaan ei ollut saatavilla ja suuttimelta suoraan kelaaminen ei onnistunut.

Fraktiot eli eri seosainepitoisuuden omaavat materiaalierät kerättiin prosessointiviiveen, pinnankarheuden ja visuaalisten ominaisuuksien perusteella erilleen. Kaavio 4 esittää β -TCP seostuksen aikajanan ja pellettierien nimeämisen. LMW- ja HWM- seostus tehtiin vakio-pitoisuudella.



Kaavio 4. β -TCP seostus ja pellettierien nimeäminen. Aika seosaineen syötön muuttamisesta erän alkuun on suoja-aika ja transitiohäntä on aika muutoksesta erän loppuun. Kunkin pääerän edellä oli 2 min puskurierä varmistamassa riittävän suoja-ajan.

Polymeerin viipymäaika ekstruuderissa havainnoitiin olevan alle 7 minuuttia värikapselilla mitattuna. Seosaineen viipymä havainnoitiin olevan noin 3 min sivusyöttöyksikön käynnistyksestä värin muutokseen suuttimella. Lisäksi prosessissa käytettiin kaasunpoistoa ilmankosteuden poistoon sekä homogeenisen tiiviin ekstrudaatin tuottamiseksi. Pelletoitu materiaalierä punnittiin ja kuivattiin vakuumiuunissa ($t = 35\text{ °C} < T_g = 55\text{-}60\text{ °C}$ (NatureWorks LLC, 2018)) vähintään yön yli (>16 h) ennen ruiskuvalua.

Ekstrudoimalla seostetut pellettierät on esitetty Taulukko 6. Prosessointi parametrit eroavat suuttimenlämpötilan (t_{die}) ja kaksoisruuvien kierrosnopeuden suhteen hivenen (liitteet 4 ja 5). Jokainen tavoiteltu 10% pääerä kalsinoitiin seosainepitoisuuden varmistamiseksi.

Taulukko 6. Ekstrudoimalla seostetut NW3052 pellettierien parametrit. Lihavoidut erät on kalsinoitu. Aika seosaineen syötön muuttamisesta erän alkuun on suoja-aika ja transiiohäntä on aika muutoksesta erän loppuun.

seosaine (d_{50})	pitoisuus	erät	t_{die}	ekstruderin kierrokset	PLA syöttö	seosaineen syöttö	suutin- paine	moottorin kuormitus	pääerä						
									nimi	massa	keräys- aika	suoja- aika	transitio- häntä	puskuri- erä	pelletin L:D suhde
β -TCP (28,8 μ m)	0 %	C-D	160 °C	40,0 RPM	1,7 RPM	0,0 RPM	22 bar	43 %	C	170 g	7 min		2 min		1:0,95
	12,3 %	E,F				6,3 RPM	26 bar	46 %	F	300 g	9 min	7 min	4 min	2 min	1:0,90
	20 %	G,H				9,0 RPM	32 bar	57 %	H	350 g	10 min	7 min	4 min	2 min	1:0,94
	30 %	I-L				12,5 RPM	39 bar	61 %	J	320 g	8 min	6 min	0 min	2 min	1:0,98
LMW (26,0 μ m)	8,6 %	A-C	165 °C	48,0 RPM	4,0 RPM	7,0 RPM	32 bar	62 %	A	250 g	5 min	6 min	0 min		1:0,96
HMW (26,0 μ m)	9,1 %	E,D,F,H	165 °C	48,0 RPM	4,0 RPM	7,0 RPM	33 bar	61 %	D	250 g	5 min	5 min	0 min		1:0,89

Tuotetut pelletit olivat tasalaatuisia ja –värisiä. Ruiskuvaltavasta erästä mitattiin kolme pellettiä mikrometriruuvilla. Ne olivat noin 3 mm pitkiä ja L:D suhde vaihteli 1:0,89 – 1:0,98 (liite 6).

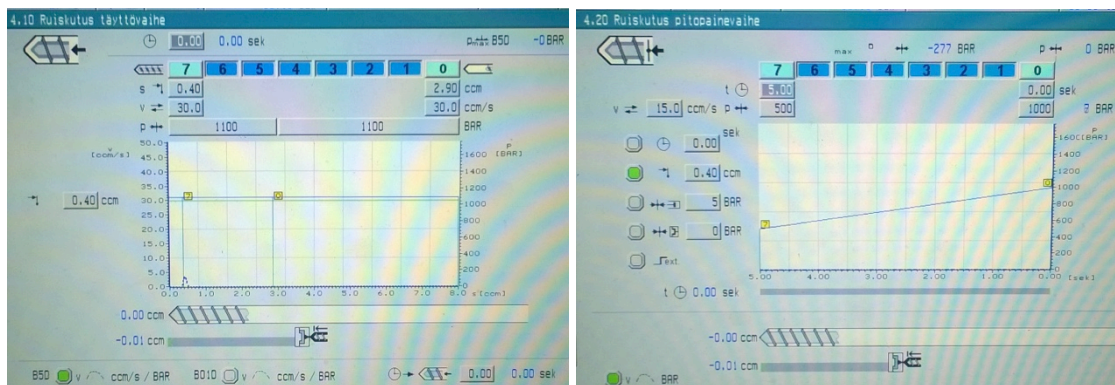
6.4 Koekappaleiden ruiskuvalaminen

Koekappaleet ruiskuvalettiin kuivatuista pelleteistä. Ruiskuvaluparametrit ja jaksonaika haettiin kokeellisesti toimiviksi NatureWorksin antamien teknistentietojen pohjalta (NatureWorks LLC, 2018). Seosainepitoisuuden kasvaessa lämpötilaa kasvatettiin. Sylinterin lämpötilan yläraja tuli vastaan polymeerin värin muuttuessa palaneen ruskeaksi ja alarajalla plastisointi ei onnistunut toistuvasti kohtuullisella työkierrolla. Plastisoitaessa alhaisella sylinterin lämpötilalla ruuvi rouhi liian isoja materiaalihiukkasia (Järvelä;Syrjälä;& Vastela, 1999, s. 86) jumittaen ruuvin liikkeen muutaman kappaleen jälkeen ruiskuvaluprosessin ollessa termisessä epätasapainossa. Myös plastisointiparametreja jouduttiin muuttamaan, jotta keraamin aiheuttama lämpökapasiteetin ja viskositeetin nousu kompensoituisi.



Kuva 28. Plastisointiparametrit ruiskuvalussa.

Ruuvinvastapaine ja kehänopeus osoittautuivat keskeisiksi tekijöiksi onnistuneessa työkierrossa lämmön ohella. Kuva 28 esittää seostetulle komposiitille käytetyt plastisointi- ja Kuva 29 ruiskutus- ja pitopaineparametrit (PVT-arvot). Hyväksi havaittujen plastisointiparametrien jälkeen ruiskuvalussa varioitiin Boy XS laitteen kahden lämmityselementin lämpötilaa (t_1/t_2) ja muotin lämpötilaa (t_{muotti}). Taulukko 7 esittää ruiskuvallettujen koekappale-erien lämpötilaparametrit.



Kuva 29. Muotintäyttövaiheen (vas.) ja pitovaiheen (oik.) ruiskuvaluparametrit. Ruiskustilavuus oli $2,9 \text{ cm}^3$

Taulukko 7. Ruiskuvallettujen koekappale-erien valmistusparametrit (sylinterin lämpötilat (t_1/t_2) ja muotin lämpötila (t_{muotti})). Varmistamaton pitoisuus (*).

seosaine (d_{50})	pitoisuus	erä	t_1/t_2 [°C]	t_{muotti} [°C]
β-TCP (28,8 um)	0,00 %	C	180/205	29 °C
	12,30 %	F	190/220	29 °C
			194/223	40 °C
			195/225	29 °C
	20%*	H	195/225	29 °C
30%*	J	195/227	29 °C	
LMW (26,0 um)	8,60 %	A	188/218	29 °C
			190/220	29 °C
			195/223	29 °C
HMW (26,0 um)	9,10 %	D	190/220	29 °C
			195/223	40 °C
			197/223	-

Muotin takaosaan (pesään) käytettiin W5-silikoni spraytä (Lidl) irrotusaineena, jota ruiskutettiin ja levitettiin nukkaamattomalla Kimtech-liinalla tasaisesti noin joka kymmenen kappaleen jälkeen. Kelvolliset kappaleet numeroitiin visuaalisen tarkistuksen jälkeen (Kuva 30) valmistusjärjestyksessä. Sauvat varastoitettiin ½ L minigrip pusseissa valmistuseräkohtaisesti eksikkaattoriin. Näin taattiin jäähtyminen ja lopullinen lujuus materiaalissa ilman hydrolyysia. Liitteessä 6 on esitetty esimerkkiraportti ruiskuvalusta.



Kuva 30. 8,6% LMW seostettu NW 3052D, A-erän pelleiteistä ruiskuvaluttu vetosauvat. Sauva a plastisoitui muottiin ja sauva b jäi vajaaksi ruiskuvalulaitteen tukkeutuessa.

6.5 Seosainepitoisuuden varmistaminen kalsinoimalla

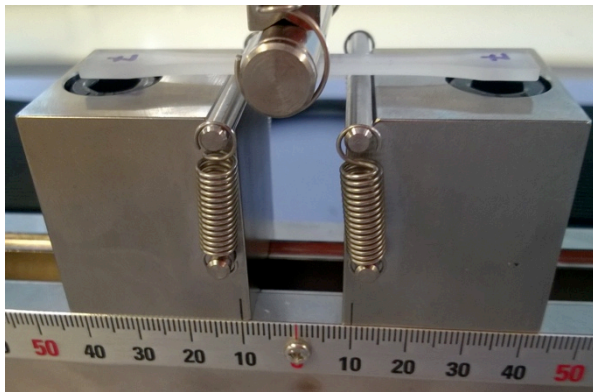
Pelletit tuhkattiin ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkaus) 600 °C mukaisesti. Mittausraportti on liitteessä 7. Mekaanisesti karakterisoitujen sauvojen syöttöpisteestä kauimmainen pää (Kuva 30 punaisella numeroitu pää alhaalla eli ääripää) pilkottiin leikkureil-

la muutaman millimetrin paloiksi ja tuhkattiin ISO-3451-1 mukaisesti kappaleen seosainepitoisuuden varmistamiseksi ääripäässä. Mittausraportti on esitetty liitteessä 8.

Kummallakin kerralla näyte-erät syttyivät 2-5 min sisällä uuniin laittamisen jälkeen. Tämä havainnoitiin tussahtavana äänenä ja lämpötilan hetkellisenä ja nopeana nousuna uuninlämpötilänäytössä yli 610 °C. Mittausraporteista nähdään 95% luottamusvälin olevan (0,05-0,09)% pelleteille ja (0,02-0,18)% sauvan paloille, joka on selvästi kerta-luokkaa pienempi kuin asetetulle 1% tarkkuudelle. Huomioitaessa liite 13 esitetty tilastollinen tarkastelu syttymisen aiheuttama epätarkkuus ei ole merkittävä ja menetelmä A (nopea tuhkaus) on toistettava.

6.6 Mekaaninen karakterisointi

Eksikkaattorissa ½ L minigrip pusseissa säilytetyt koekappaleet tarkastettiin visuaalisesti, mitattiin ja punnittiin. Koe tehtiin vallitsevissa olosuhteissa ja lämpötila sekä suhteellinen kosteus (*RH*) kirjattiin mittausraporttiin. Tarkastetut ja karakterisointiin hyväksytyt kappaleet numeroitiin ruiskuvalun syöttöpistepäästään. Koekappaleet asetettiin testipenkkiin (Kuva 31 taivutus ja Kuva 32 veto). Karakterisoinnissa voima ja etäisyys tieto kerättiin $\frac{1}{100}$ s välein.



Kuva 31. Koekappaleen sijoittelu taivutuslujuuden määrittelyssä. Muotin tasaista pintaa vasten ollut puoli oli ylöspäin kuten numeromerkinnöistä nähdään.



Kuva 32. Koekappaleen asettelu vetolujuuden määrittelyssä. Pitimien etäisyys mitattiin työntömitalla ennen testin alkua.

Sekä veto- että taivutuslujuus määritettiin 1 mm/min nopeudella. Käytetyllä ISO 527-2:2012 tyyppin 1BA testikappaleella taivutusmoduulin (E_t) määrittelyssä ja koejärjestelyllä ($L=20$ mm) tavoitenoisuus on 0,33 mm/min ja kimmokerrointa (E_t) määriteltäessä vetonopeuden tulisi olla 0,25 mm/min. (Suomen standardisoimisliitto SFS, 2013)

Taivutuslujuuden määrittelyssä maksimaalinen mitattu voima (F_{max}) oli (55-70) N (>20 N) ja käytetty kappale ei ollut optimaalisen kokoinen suosituksiin nähden (Taulukko 5). Vetolujuuden määrittelyssä F_{max} oli (500-600) N. Esimerkki taivutuslujuuden mittausraportista on liitteessä 9 ja vetolujuuden osalta liitteessä 10 ja kaikki tulokset on koottu vastaavasti liitteisiin 11 ja 12.

7 TULOKSET

Seostetuista pelleteistä onnistuttiin ruiskuvalulla valmistamaan standardin ISO 527-2:2012 1BA mukaisia koekappaleita, jotka karakterisoitiin joko taivuttamalla (ISO 178) tai vetämällä (ISO 527). Taivutustulokset on koottu liitteeseen 11 ja vetotulokset liitteeseen 12. Seostuksen sekä taivutus- että vetolujuus tulokset on käsitelty tarkemmin omissa kappaleissaan alla.

7.1 Seostus

Seosainepitoisuus ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkaus) 600 °C mukaisesti määriteltynä pelleteille ja sauvojen ääripäälle on esitetty Taulukko 8 ($P=95\%$, liitteestä 7 ja 8). Tavoitteena ollutta 10% pitoisuutta ei saavutettu eri seosaineilla ekstruusioprosessissa ja odotusarvo oli heikko (10 ± 2) % ($n=12$, $P=95\%$). Käsien agitoitaessa seosainetta (LMW ja HMW) pitoisuuden toistettavuus oli tyydyttävä ($\mu=(8,9 \pm 0,3)$ %, $n=8$, $P=95\%$).

Taulukko 8. Seosainepitoisuus pelleteissä ja karakterisoitujen sauvojen ääripäässä (viimeksi täytynyt pää sauvassa) ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkaus) 600 °C mukaisesti määritettynä ($P=95\%$). Tavoitepitoisuus oli 10%. Alhainen muotin lämpötila (t_{muotti}) laskee β -TCP -seosainepitoisuutta ($P=99\%$).

seosaine		β -TCP (28,8 μm)	HMW (26,0 μm)	LMW (26,0 μm)
pelletti		(12,27 \pm 0,09) %	(9,12 \pm 0,06) %	(8,62 \pm 0,05) %
sauva / t_{muotti}	40 °C	(12,27 \pm 0,02) %	(9,09 \pm 0,04) %	
	29 °C	(11,7 \pm 0,2) %		
	-		(9,09 \pm 0,03) %	

Vertailtaessa pellettien (liite 7, $n=4$) ja karakterisoitujen ruiskuvalettujen sauvojen viimeiseksi täyttyneiden päiden (ääripää) (liite 8, $n=3$) pitoisuuksia nähdään β -TCP – seosainepitoisuudessa eroavaisuuksia. Muotin lämpötilan ollessa 29 °C seosainepitoisuus putoaa ääripäässä 0,6% muilla muotin lämpötiloilla tai HMW -seostuksessa tätä eroa ei havaita 99% luottamustasolla (liite 13).

7.2 Taivutuslujuus tulokset

Taulukko 9 ja Taulukko 10 esittävät eri ruiskuvalulämpötilojen vaikutuksen taivutuslujuuteen seostetussa materiaalissa. Taulukoista nähdään ruiskuvalulämpötilalla (t_1/t_2) sekä muotin lämpötilalla (t_{muotti}) olevan vaikutusta taivutuslujuuteen. Taivutuslujuuden osalta tuloksia voidaan tarkastella ruiskuvalulämpötilojen ja seosaineen osalta tarkemmin (osa)optimi prosessointiparametrien kautta.

Taulukko 9. Seostamattoman, LMW ja HMW seostetun NW3052D taivutuslujuus (σ_{FM}) ISO 178:2010 (E)/Amd.1:2013(E) - menetelmä A, 1 mm/min mukaisesti määriteltynä. Valmistajan ilmoittama lujuus on 108 MPa (ASTM D790).

materiaali	Seostamaton NW3052D	8,6% LMW seostus			9,1 % HMW seostus			
ruiskuvalu ($t_1/t_2 + t_{muotti}$)	(180/205 + 29) °C	(190/220 + 29) °C	(195/223 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(190/220 + 29) °C	(195/223 +) °C	(195/223 + 40) °C	(197/223 + 29) °C
Yksittäisen sauvan taivutuslujuus [MPa]	108,433	102,389	97,065	104,351	86,200	99,220	76,106	103,440
	108,917	99,959	97,263	103,395	98,374	100,086	73,233	103,321
	108,407	100,341	97,651	100,613	98,028	100,963	80,094	102,689
	107,546	99,077	97,537	99,883	97,404	102,012	79,107	99,757
	108,202	101,879	97,263	101,571	97,167	101,473	85,387	97,904
		100,765	97,270	101,576	97,172	100,844	89,233	101,793
		101,311	97,156	102,818	96,951	101,533	99,955	102,654
		100,143	97,241	102,329	97,265	101,435	99,943	98,178
		101,938		98,009	84,052	100,460	100,365	89,867
				101,733	85,475	101,097	95,716	93,772
						100,620	93,646	95,725
						100,718		95,847
	keskiarvo	108,30 MPa	100,87 MPa	97,31 MPa	101,63 MPa	93,81 MPa	100,87 MPa	88,43 MPa
σ	0,497 MPa	1,09 MPa	0,194 MPa	1,81 MPa	5,95 MPa	0,743 MPa	10,2 MPa	4,33 MPa
max.	108,92 MPa	102,4 MPa	97,7 MPa	104,4 MPa	98,4 MPa	102,0 MPa	100,4 MPa	103,4 MPa
mediaani	108,41 MPa	100,8 MPa	97,3 MPa	101,7 MPa	97,2 MPa	100,9 MPa	89,2 MPa	99,0 MPa
n	5	9	8	10	10	12	11	12
t-arvo (95%)	2,78	2,31	2,36	2,26	2,26	2,20	2,23	2,20
95% luot. väli	0,617 MPa	0,839 MPa	0,162 MPa	1,30 MPa	4,26 MPa	0,472 MPa	6,84 MPa	2,75 MPa
σ_{FM}	(108,3 ± 0,6) MPa	(100,9 ± 0,8) MPa	(97,3 ± 0,2) MPa	(102 ± 1) MPa	(94 ± 4) MPa	(100,9 ± 0,5) MPa	(88 ± 7) MPa	(99 ± 3) MPa

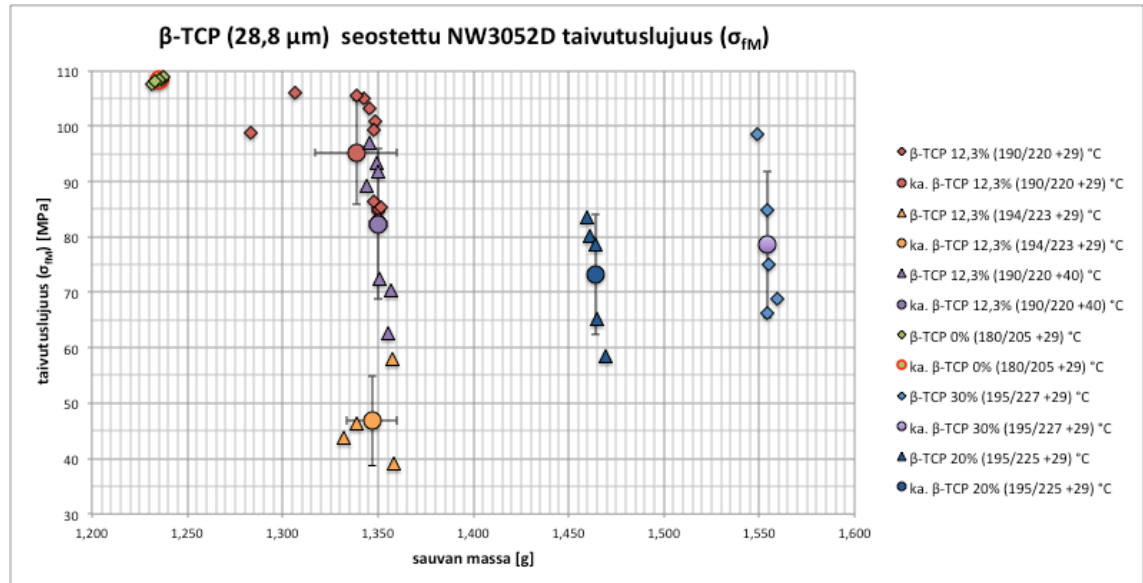
Taulukko 10. β -TCP (D(50)=28,8 μ m) seostetun NW3052D taivutuslujuus ISO 178:2010 (E)/Amd.1:2013(E) - menetelmä A, 1 mm/min mukaisesti määriteltynä. 20% ja 30% seosainepitoisuutta ei ole varmistettu kalsinoimalla. Valmistajan ilmoittama lujuus on 108 MPa (ASTM D790).

materiaali	Seostamaton NW3052D	12,3% β -TCP seostus			20% β -TCP seostus	30% β -TCP seostus	
ruiskuvalu ($t_1/t_2 + t_{muotti}$)	(180/205 + 29) °C	(190/220 + 29) °C	(194/223 + 29) °C	(190/220 + 40) °C	(195/225 + 29) °C	(195/227 + 29) °C	
yleistäen sauvan taivutuslujuus [MPa]	108,433	100,954	46,289	93,246	83,487	98,495	
	108,917	99,273	39,084	97,046	80,242	84,777	
	108,407	103,066	58,081	89,264	58,377	74,971	
	107,546	104,990	43,764	70,317	78,712	68,705	
	108,202	105,438		62,633	65,272	66,228	
		98,858		72,370			
		84,505		91,798			
		83,387					
		85,161					
		86,432					
		85,371					
		105,979					
	keskiarvo	108,30 MPa	95,28 MPa	46,80 MPa	82,38 MPa	73,22 MPa	78,64 MPa
	σ	0,497 MPa	9,390 MPa	8,089 MPa	13,570 MPa	10,821 MPa	13,211 MPa
max.	108,92 MPa	106,0 MPa	58,1 MPa	97,0 MPa	83,5 MPa	98,5 MPa	
mediaani	108,41 MPa	99,1 MPa	45,0 MPa	89,3 MPa	78,7 MPa	75,0 MPa	
n	5	12	4	7	5	5	
t-arvo (95%)	2,78	2,20	3,18	2,45	2,78	2,78	
95% luot. väli	0,617 MPa	5,97 MPa	12,9 MPa	12,6 MPa	13,4 MPa	16,4 MPa	
σ_{FM} (108,3 \pm 0,6) MPa (95 \pm 6) MPa (47 \pm 13) MPa (82 \pm 13) MPa (73 \pm 13) MPa (79 \pm 16) MPa							

7.2.1 Ruiskuvalulämpötilan vaikutus taivutuslujuuteen ja sauvojen massa

Kuva 33 esittää graafisesti β -TCP (D(50)=28,8 μ m) seostuksen vaikutuksen sauvan massa ja taivutuslujuuteen eri ruiskuvaluprosessilämpötiloilla ($t_1/t_2 + t_{muotti}$). Paras taivutuslujuus 12,3% seostetulla NW 3052D polymeerille (95 \pm 6) MPa saavutettiin (190/220 + 29) °C lämpötiloilla ja tuotti keveimmät sauvat (massan keskiarvo $\bar{m} = 1,3387$ g).

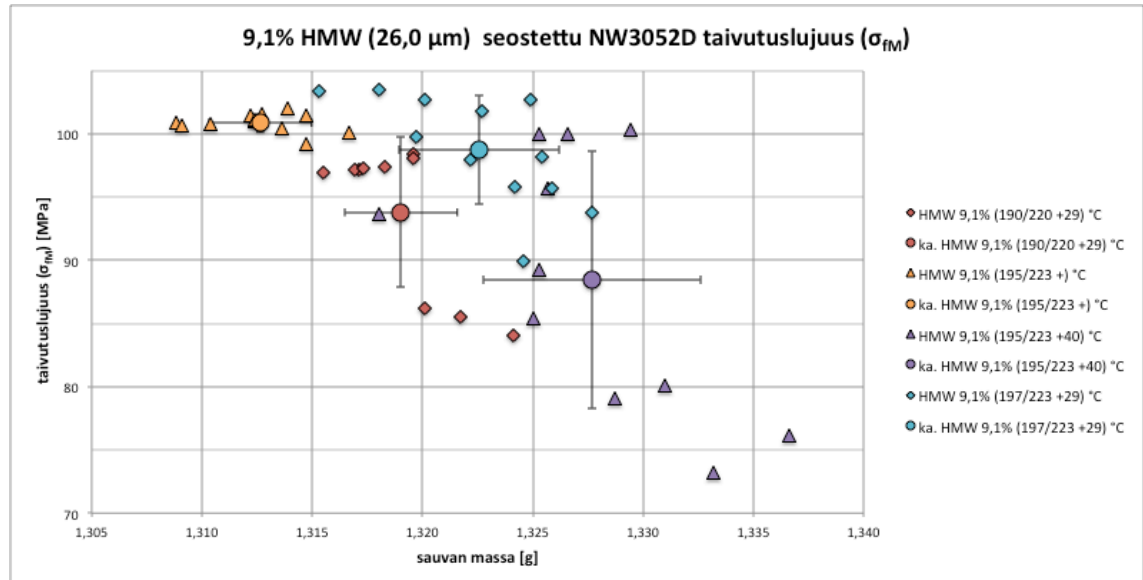
Kuvasta nähdään seostamattomien sauvojen lujuuden sekä massan hajonnan olevan pientä, joten seostus ekstruuderilla ja ruiskuvalu eivät heikentäneet polymeerin ominaisuuksia. Seospitoisuuden kasvatus (12,3% β -TCP) nostaa tarvetta kasvattaa ruiskuvalu lämpötilaa, mutta liiallinen nosto ja muotin korkea temperointilämpötila 40 °C heikentää taivutuslujuutta. Muotin lämpötilan nosto 40 °C parantaa virtausta muottiin ja sauvan massan keskiarvo nousee lähes 12 mg ja hajonta putoaa neljäsosaan. Ruiskuvalussa sylinterinlämpötilan nosto (190/220 -> 194/223) °C kasvattaa sauvan massan keskiarvoa kahdeksan milligramman verran.



Kuva 33. β -TCP ($D(50)=28,8 \mu\text{m}$) seostetun NW3052D taivutuslujuus ja koekappaleen massa. Virhepalkit kuvaa keskihajontaa keskiarvon (ympyrä) ympärillä. Seostamaton NW3052D on hyvin tasalaatuinen. Valmistajan ilmoittama lujuus on 108 MPa (ASTM D790).

Suurimpia seosainepitoisuuksia (20% ja 30 %) ei ole varmistettu kalsinoimalla, joten niihin liittyy useamman prosentin epävarmuus pitoisuudessa. Toisaalta kuvasta nähdään sauvojen massan olevan kvantitoitunut noin 100 mg välein, joten suuruusluokka on lähellä toivottua pitoisuutta. Seosainen käyttö kasvattaa taivutuslujuuden keskihajonnan noin 20-kertaiseksi, mikä kuvaa seostuksen ja ruiskuvalun epätasaisuutta ja eikä näytä olevan riippuvainen seosainepitoisuudesta.

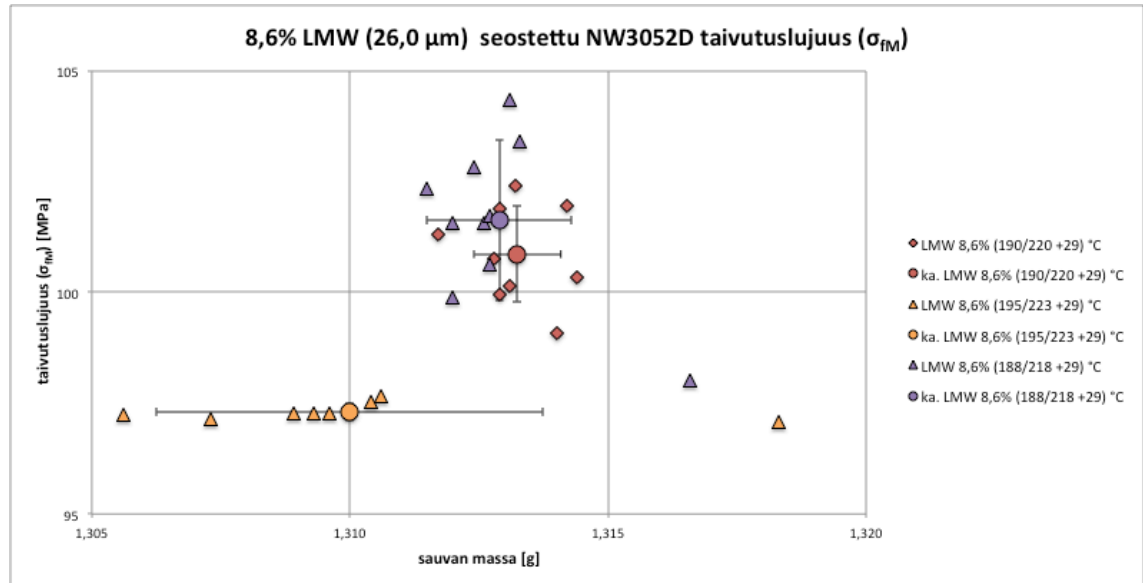
Kuva 34 esittää 9,1% HMW seostetun NW 3052D sauvojen massan ja taivutuslujuuden eri ruiskuvalulämpötiloilla ja muotin lämpötiloilla. Kuvasta nähdään sylinterin lämpötilalla (195 / 223) °C ja temperoimattomalla muotti saavutetaan paras lujuus (101 ± 0,5) MPa ja keveimmät sauvat ($\bar{m} = 1,3190 \text{ g}$). Myös lujuuden keskihajonta on pienintä, mikä näkyy keskihajonnasta keskiarvon ympärillä.



Kuva 34. 9,1% HMW ($D(50)=26,0 \mu\text{m}$) seostetun NW3052D taivutuslujuus ja koekappaleen massa. Virhepalkit kuvaavat keskihajontaa keskiarvon (ympyrä) ympärillä.

Muotin temperointi 40°C lämpötilaan heikentää lujuutta ja kasvattaa sauvojen massaa. HMW -seostettujen sauvojen massan keskihajonta on muutamien milligrammojen luokkaa kun 12,3 % β -TCP -sauvoilla se oli 5-21 mg. Lujuuden laskiessa massan keskihajonta kasvaa, mutta on noin puolet pienempi kuin vastaavilla β -TCP -sauvoilla.

Kuva 35 esittää 8,6% LMW seostetun NW3052D sauvojen massan ja taivutuslujuuden eri ruiskuvalulämpötiloilla ja muotin lämpötiloilla. Kuvasta nähdään 188/218 °C ruiskuvalulämpötilojen ja 29 °C muotin tuottavan parhaan taivutuslujuuden ($102 \pm 1,3$) MPa ja $\bar{m}=1,3129$ g. Taivutuslujuuden keskihajonta oli vain muutama MPa, mikä oli alhaisinta kaikista seosaineista.



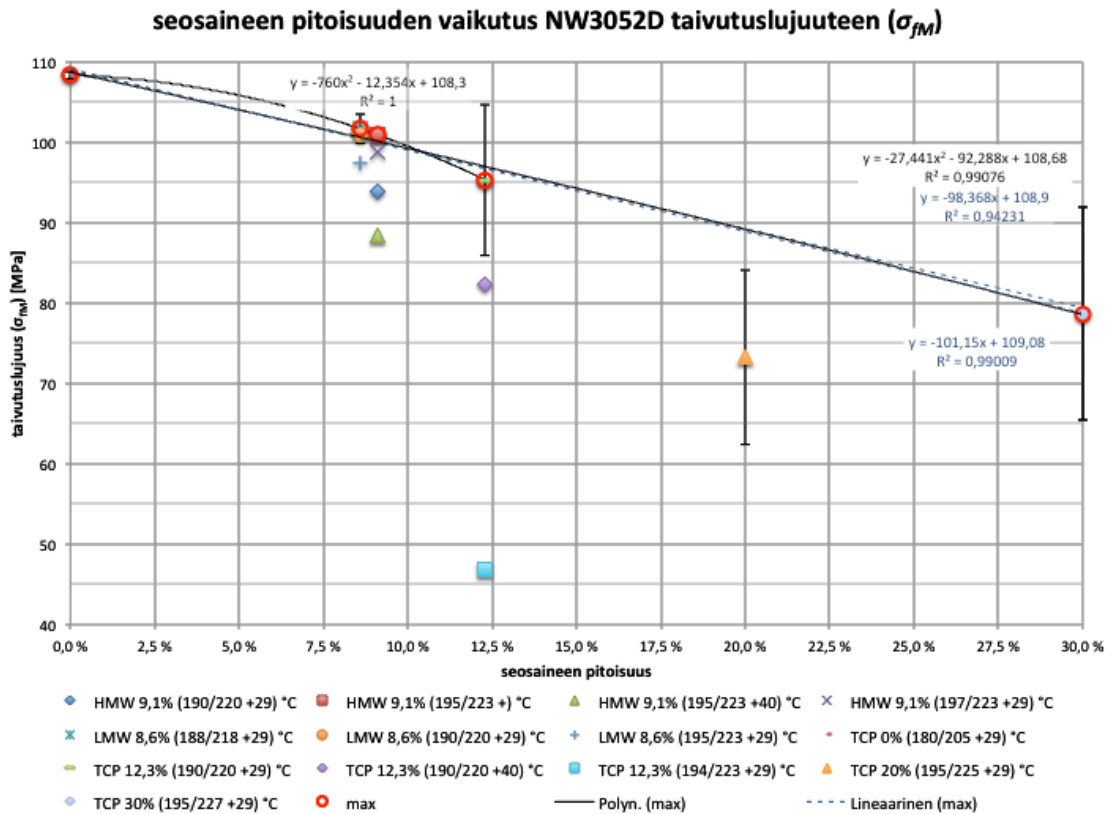
Kuva 35. 8,6% LMW ($D(50)=26,0 \mu\text{m}$) seostetun NW3052D taivutuslujuus ja koekappaleen massa. Virhepalkit kuvaavat keskihajontaa keskiarvon (ympyrä) ympärillä.

Parhaan taivutuslujuuden (σ_{fm}) ruiskuvalulämpötila oli LMW -seostuksella hivenen alempi kuin β -TCP, mutta selvästi alhaisempi kuin HMW -seostetulla materiaalilla. Vertailulämpötilapisteessä (190/220 + 29) °C LMW-seostus tuotti parhaan lujuuden (100,9 ± 0,8) MPa sekä keveimmät sauvat ($\bar{m}=1,3132 \text{ g}$) kuten Taulukko 11 osoittaa, mutta lujuuden epävarmuus oli suurta muilla materiaaleilla.

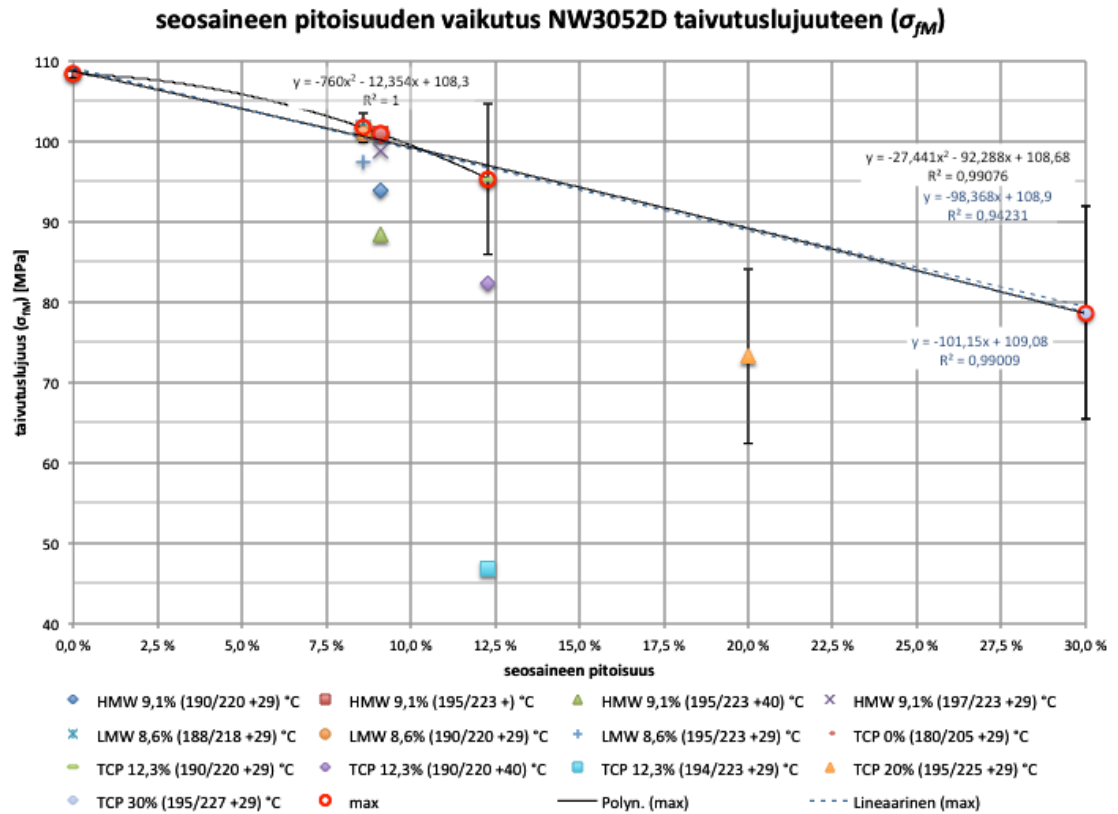
Taulukko 11. Vertailulämpötilassa (190/220 + 29) °C määritetyt taivutuslujuudet (σ_{fm}) ja sauvojen massan keskiarvo (\bar{m}) eri materiaaleilla.

	$\sigma_{fm}, (190/220 + 29) \text{ °C}$	\bar{m}
8,6% LMW seostus	(100,9 ± 0,8) MPa	1,3132 g
9,1 % HMW seostus	(94 ± 4) MPa	1,3190 g
12,3% β -TCP seostus	(95 ± 6) MPa	1,3387 g

Seosainepitoisuuden vaikutus taivutuslujuuteen



Kuva 36 esittää taivutuslujuuden seosainepitoisuuden funktiona. Parhailta ruiskuvalu-parametreilla taivutuslujuuden alenema korreloi seosainepitoisuuden kanssa hyvin ($R^2 > 0,94-0,99$, riippuen 30% seosainepitoisuuden käsittelystä). Kuvassa on sekä lineaarinen (sininen katkoviiva) ja neliöllinen (musta) viivasovitus.



Kuva 36. Seosaineen pitoisuuden vaikutus NW3052D taivutuslujuuteen (σ_{fM}). 20% ja 30% pitoisuus on varmistamaton. Virhepalkit edustavat lujuuden keskihajontaa. Valmistajan ilmoittama lujuus on 108 MPa (ASTM D790). Taivutuslujuuden alenema korreloi hyvin seosainepitoisuuden kasvuun.

Tilastollisen merkittävyyden arviointi (liite 13, Taulukko 3) osoittaa seostamattoman, 8,6% LMW- ja 12,3% β -TCP -seostuksien eron olevan tilastollisesti merkittävä ($P=95\%$). Sekä LMW- ja HMW- että HMW- ja β -TCP -seostuksien taivutuslujuus ero ja kahden lujimman HMW - ja 12,3% β -TCP seostuksen ruiskuvaluparametrien lujuus ero on tilastollisesti merkityksetön ($P=95\%$).

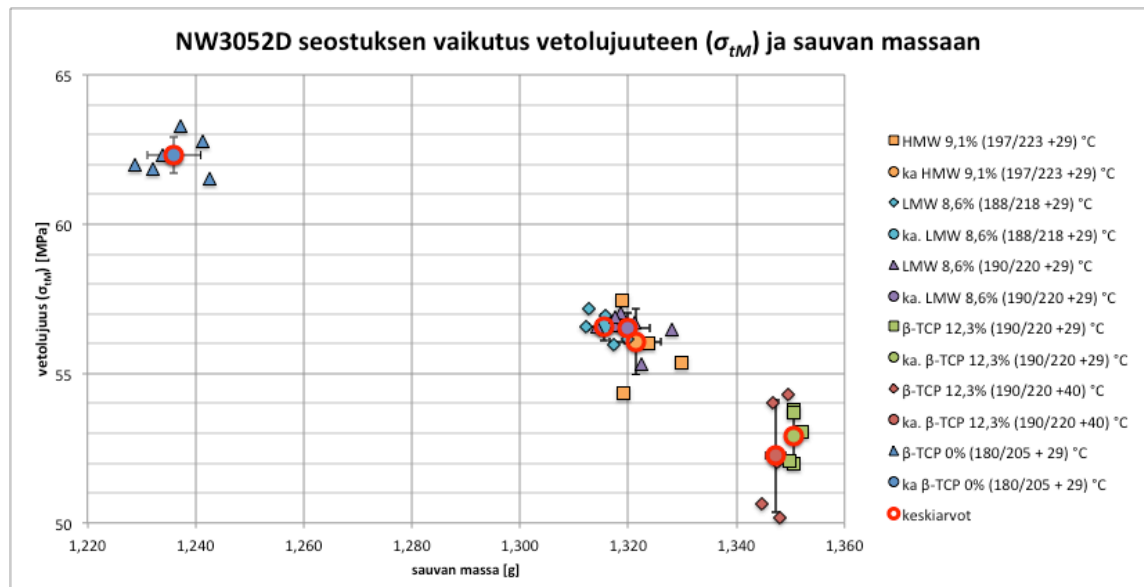
7.3 Vetolujuus tulokset

Vetolujuus määritettiin ISO 527-2/1BA/1, menetelmä A, 1 mm/min mukaisesti. Taulukko 12 tuloksista nähdään ettei ruiskuvalulämpötilalla (t_1/t_2) sekä muotin lämpötilalla (t_{muotti}) ei ole merkittävää vaikutusta vetolujuuteen, mutta lämpötilan nosto 40 °C kasvattaa hajontaa.

Taulukko 12. Seostetun NW3052D vetolujuus ISO 527-2/1BA/1, menetelmä A, 1mm/min mukaisesti määriteltynä. Valmistajan ilmoittama lujuus on 62,1 MPa (ASTM D638).

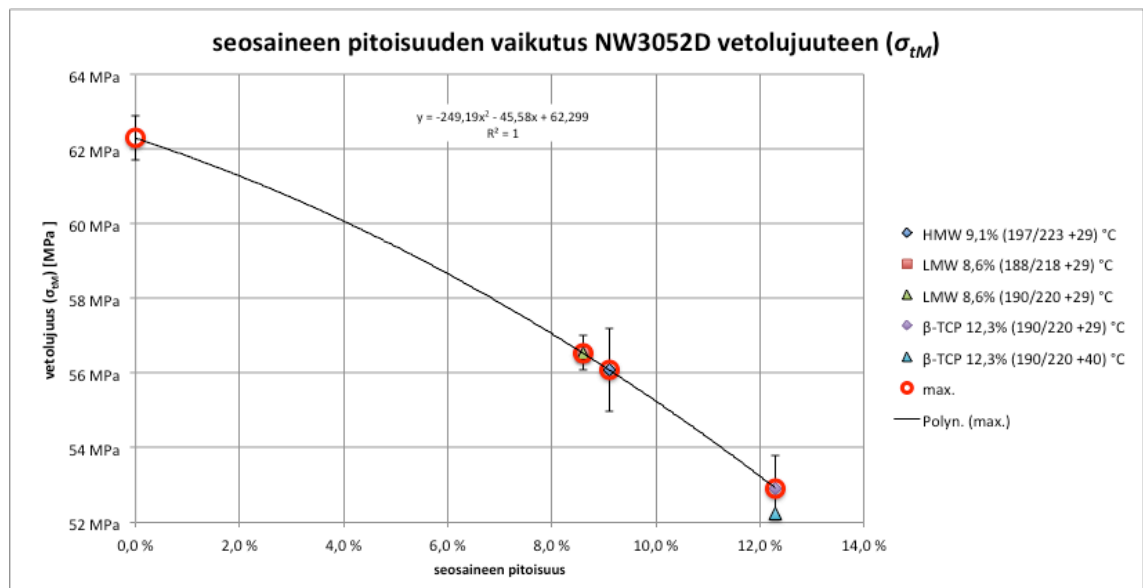
ruiskuvalu ($t_1/t_2 + t_{muotti}$)	Seostamaton NW3052D	HMW 9,1%	LMW 8,6%		β -TCP 12,3%	
	(180/205 + 29) °C	(197/223 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(190/220 + 29) °C	(190/220 + 29) °C	(190/220 + 40) °C
yksittäisen sauvan vetolujuus [MPa]	62,35	54,32	55,96	56,56	53,78	50,19
	62,78	56,65	56,17	55,30	52,00	52,03
	63,29	56,69	56,47	56,49	52,08	54,00
	62,29	57,44	57,16	56,60	53,70	50,65
	61,87	55,37	56,56	56,69	53,07	54,32
	61,50	55,99	56,95	56,62		
	62,01			57,04		
			56,88			
keskiarvo	62,30 MPa	56,08 MPa	56,55 MPa	56,52 MPa	52,92 MPa	52,24 MPa
σ	0,60 MPa	1,11 MPa	0,453 MPa	0,525 MPa	0,86 MPa	1,89 MPa
max.	63,3 MPa	57,4 MPa	57,2 MPa	57,0 MPa	53,8 MPa	54,3 MPa
mediaani	62,3 MPa	56,3 MPa	56,5 MPa	56,6 MPa	53,1 MPa	52,0 MPa
n	7	6	6	8	5	5
t-arvo (95%)	2,45	2,57	2,57	2,36	2,78	2,78
95% luot. väli	0,55 MPa	1,16 MPa	0,475 MPa	0,439 MPa	1,06 MPa	2,34 MPa
σ_{tM} (62,3 ± 0,6) MPa (56 ± 1) MPa (56,5 ± 0,5) MPa (56,5 ± 0,5) MPa (53 ± 1) MPa (52 ± 2) MPa						

Kuva 37 esittää ruiskuvaluparametrien vaikutuksen vetolujuuteen (σ_{tM}) ja sauvojen massa. 8,6% LMW -seostukseen käytetyillä maltillisilla ruiskuvalulämpötiloilla ei ole vaikutusta vetolujuuteen, mutta suurempi lämpötila kasvattaa sauvan massan keskiarvoa 5 mg. 12,3% β -TCP seostuksessa muotin lämpötilan nosto alentaa vetolujuutta 1 MPa ja alentaa massan keskiarvoa pari milligrammaa samalla kasvattaen hajontaa.



Kuva 37. Seostetun NW3052D vetolujuus (σ_{tM}) ja koekappaleen massa. Virhepalkit kuvaavat keskihajontaa keskiarvon (ympyrä) ympärillä.

Kuva 38 esittää vetolujuuden seosaineen pitoisuuden funktiona. Parhailla lämpötila-arvoilla saadaan hyvä neliöllinen käyräsovitus vetolujuuden ja seosaineen pitoisuuden välille. Lujuuden alenema korreloi hyvin seosainepitoisuuden kasvuun kuten taivutuslujuudenosalta havaittiin aikaisemmin. Kuvaa tarkasteltaessa havaitaan LMW- ja HMW -seostuksien vetolujuuksien välillä olevan tilastollisesti merkityksetön ero, johtuen suurista keskihajonnoista suhteessa keskiarvojen erotukseen. Optimi ruiskuvaluparametri- en löytäminen vetolujuuden maksimoimiseksi on vaikeaa koska karakterisoituja eriä oli vähän.



Kuva 38. Seosaineen pitoisuuden vaikutus vetolujuuteen (σ_{tM}). Virhepalkit edustavat vetolujuuden keskihajontaa. Lujuuden alenema korreloi hyvin seosainepitoisuuden kasvuun. Valmistajan ilmoittama lujuus on 62,1 MPa (ASTM D638).

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä onnistuttiin valmistamaan koekappaleet ekstrudoimalla ja ruiskuvalamalla heikentämättä polymeerin ominaisuuksia. Käytetty valmistusmenetelmä on siirrettävissä ja optimoitavissa teolliseen tuotantoon pienin muutoksin.

Tutkitut kaksi lisäainetta eivät parantaneet seostetun materiaalin lujuusominaisuuksia verrattuna kaupalliseen tai seostamattomaan materiaaliin. Määritetyt standardinmukaiset veto- ja taivutuslujuusominaisuudet tippuvat suhteessa seosainepitoisuuteen ja olivat riippuvia ruiskuvaluparametreista. Seosaineen adheesio polymeeriin ei muuttunut aineilla ja se toimikin paremmin täyteaineena kuin lujitteena valmistetussa biokomposiitissa.

Tavoitteena ollut tarkkaa 10,0 % pitoisuutta ei saavutettu eri seosaineilla ekstruusiossessissa. Seostusmenetelmän tarkkuudessa ja toistettavuudessa on kehittämisen tarvetta. Käsien agitoitaessa (LMW ja HMW) pitoisuuden toistettavuus oli tyydyttävä ja seostusprosessiin tuleekin kiinnittää erityistä huomiota materiaalierien tasalaatuisuuden saavuttamiseksi. Keskeisessä asemassa ovat syöttöjen verifiointi (mm. erilaisilla syöttölokeroiden täyttöasteilla) ja homogenisoiva esikäsitteily. Ekstrasyöttöosan (Kuva 12) korvaaminen gravimetrisellä annostelijalla olisi paras ratkaisu, mutta jo täry tai sekoittajan siiven muuttaminen pulverimaisille raaka-aineelle sopivammaksi parantaisi tilannetta käytetyllä volymetrisellä syötöllä. Seospitoisuuden määrittäminen esimerkiksi FTIR -menetelmillä fosfaattiryhmästä kalsinoinnin asemasta tehostaisi laadunvalvontaa.

Ekstruuderin askelvaste seostukseen ja kuollut tilavuus tulisi määrittää materiaalityön optimoimiseksi tuotekehityskäyttöön. Toisaalta tuotannossa käytetty jatkuva valmistusprosessi ei ole yhtä herkkä transiitioilmiöille ja seostuksen tarkkuus paranee. Myös syöttölokeron täyttöasteenvaihtelusta ja volymetrisestä syötöstä johtuvat haasteet tuotannon skaalautuessa ylöspäin pienenevät ja tulevat esille enemmän erän lopussa.

Ruiskuvaluprosessissa lämpötilaprofiili (sylinterin ja muotin lämpötila) on keskeinen tekijä lujuuden optimoinnissa. Taivutustuloksissa tämä näkyi erityisesti hajonnan kasvuna. Taivutuslujuus on yleisesti parempi indikaattori ruiskuvaluparametrien vaikutuksesta lujuuteen ja tuotantoympäristössä koesuunnittelu nopeuttaa optimin löytämistä. Myös kappaleiden massa osoittautui laaduntarkkailussa hyödylliseksi. Terminen tasa-

paino on tärkeää materiaalin plastisoimiseksi, sykliajan hallitsemiseksi ja mekaanisten ominaisuuksien optimoimiseksi. Alhaisemmalla muotin lämpötilalla saatiin aikaisempi parempi polymeeriketjujen orientaatio, mikä paransi lujuutta ja alensi sauvojen massan keskiarvoa rajoittamalla virtausta muottiin. Alhainen muotin lämpötila pienentää myös kiteisyyttä parantaen lujuutta.

Muotin suunnittelussa tulee huomioida seosaineen segregatio (erottuminen) injektiossa, mikä saatiin näkyviin β -TCP –seostuksessa muottilämpötilan variaatiolla. Seosainepitoisuuden putoaminen selittää laskennallisesti vain alle 5% lujuuden kasvusta, mutta on silti huomattava tekijä optimoinnissa. Myös muotin pinnan karheudella sekä päästöillä on vaikutusta kappaleen irtoamiseen, jotta irrotusainetta ei jouduta käyttämään ruiskuvalussa.

LÄHTEET

Anttila, A-M; Karppinen, M.; Leskelä, M.; Mölsä, H. ja Pohjakallio, M.: *Tekniikan kemia*. Edita, Helsinki, Suomi 2008. ISBN 978-951-37-5200-2. 366 s.

Berzina-Cimdina, Liga ja Borodajenko, Natalija: *Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. InTech, Infrared Spectroscopy, Materials Science, Engineering and Technology, Prof. Theophanides Theophile (Ed.). 2012. s. 123- 148. ISBN: 978-953-51-0537-4. <https://www.intechopen.com/books/infrared-spectroscopy-materials-science-engineering-and-technology>

Canillas, M.; Pena, P.; de Aza, A.H. ja Rodríguez, M.A.: *Calcium phosphates for biomedical applications*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Volume 56, Issue 3, 2017, s. 91-112. ISSN 0366-3175. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.05.001>. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0366317517300444>

Dorozhkin, S.V.: *Calcium orthophosphate bioceramics*. Ceramics International, Volume 41, Issue 10, Part B, 2015, s. 13913-13966. ISSN 0272-8842. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.004>. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215015291>

Dorozhkin, S.V.: *A detailed history of calcium orthophosphates from 1770s till 1950*. Materials Science and Engineering: C, Volume 33, Issue 6, 2013, s. 3085-3110. ISSN 0928-4931. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.002>. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493113002166>

The European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) Commission: *European pharmacopoeia 4th edition*. Strasbourg, Ranska 2001. 3416 s.

Giles, Harold F. Jr.; Wagner, John R. Jr. ja Mount, Eldridge M. III: *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*. William Andrew, Inc., 13 Eaton Avenue, Norwich, NY 13815, Yhdysvallat 2005. ISBN: 0-8155-1473-5. 542 s.

Hamad, K.; Kaseem, M.; Yang, H.W.; Deri, F. ja Ko, Y.G.: *Properties and medical applications of polylactic acid: A review*. eXPRESS Polymer Letters Vol.9, No.5 (2015), s. 435–455. www.expresspolymlett.com. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.42

Hänninen, Hanna; Ruismäki, Mia; Seikola, Aila ja Slöör, Sari: *Laboratoriotyön perusteet*. Edita publishing Helsinki, Suomi 2012. ISBN: 978-951-37-4911-8. 168 s.

Järvelä, P.K.; Pääkkönen, E.J.: *28530 Muovien prosessointi*. TTKK / Materiaalioppi/ Muovitekniikka. Tampere, Suomi 1997. 287 s.

Järvelä, P.; Syrjälä, K. ja Vastela, M.: *Ruiskuvalu*. Plastdata Oy, Tampere, Suomi 1999. ISBN 951-98354-0-7. 358 s.

Kurri, V.; Malén, T.; Sandell, R. ja Virtanen, M.: *Muovitekniikan perusteet*. Opetushallitus 1999, 5. tarkistettu painos 2008. ISBN 978-952-13-1584-8. 238 s.

Labtech Engineering Co. Ltd.: *Instruction Manual for Scientific Closed Loop Water unit Type LCW-80*. Labtech Engineering Co. Ltd, Thaimaa 2016. 6 s.

Labtech Engineering Co. Ltd.: *Instruction Manual for Scientific Pelletizer Type LZ-120*. Labtech Engineering Co. Ltd, Thaimaa 2016. 21 s.

Labtech Engineering Co. Ltd.: *Instruction Manual for Scientific Side Feeder with Extra Hopper Type LSF20*. Labtech Engineering Co. Ltd, Thaimaa 2016. 22 s.

Labtech Engineering Co. Ltd.: *Instruction Manual for Scientific Twin-Screw Extruder Type LTE20-44*. Part 1. Labtech Engineering Co. Ltd, Thaimaa 2016. 51 s.

Labtech Engineering Co. Ltd.: *Instruction Manual for Scientific Water Bath Type LW-100*. Labtech Engineering Co. Ltd, Thaimaa 2016. 22 s.

Lide, David R. (editor): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th edition. CRC Press LLC. 2004. 2475 s.

MAOL ry: *Matematiikka, fysiikka ja kemia taulukot*. Uudistetun laitoksen 1.-2. painos. Otava Helsinki 1989. ISBN: 951-1-10527-2. 144 s.

Miller, James N. ja Miller, Jane C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th edition. Pearson Education Limited, Harlow, Essex, England, 2010. ISBN:978-0-273-73042-2. 279 s.

NatureWorks LLC.: *3 Series for Injection Molding*, 3052D tekniset ominaisuudet. <https://www.natureworkslc.com/Products/3-series-for-injection-molding>. NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesota, USA. Vierailu helmikuussa 2018.

NatureWorks LLC.: *How Ingeo is Made*. <https://www.natureworkslc.com/What-is-Ingeo/How-Ingeo-is-Made>. NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesota, USA. Vierailu helmikuussa 2018.

Plasma Biotol Ltd.: *Products*. <http://www.plasma-biotol.com/products.html>. Plasma Biotol Ltd., Tideswell, Englanti. Vierailu helmikuussa 2018.

Shimadzu Corporation. *Autograph AGS-X Series Precision Universal Tensile Tester Specifications*. https://www.shimadzu.com/an/test/universal/ags-x/ags-x_6.html. Shimadzu Corporation, Koto, Japani. Vierailu huhtikuussa 2018.

Sperling, L.H.: *Introduction to physical polymer science*. Second edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, Yhdysvallat 1992. ISBN 0-471-53035-2. 594 s.

Suomen standardisoimisliitto SFS: *Plastics. Determination of ash. Part 1: General methods (ISO 3451-1:2008)*. Suomen standardisoimisliitto SFS, Helsinki. 9.3.2009. s. 1 (1+3+6).

Suomen standardisoimisliitto SFS: *Plastics. Determination of flexural properties (ISO 178:2010)*. Suomen standardisoimisliitto SFS, Helsinki. 18.04.2011. s. 1 (1+3+19).

Suomen standardisoimisliitto SFS: *Plastics. Determination of flexural properties (ISO 178:2010/AMD 1:2013)*. Suomen standardisoimisliitto SFS, Helsinki. 18.04.2011. s. 1 (1+3+3).

Suomen standardisoimisliitto SFS: *Plastics. Determination of tensile properties. Part 1: General principles (ISO 572-1:2012)*. Suomen standardisoimisliitto SFS, Helsinki. 13.08.2013. s. 1 (1+3+23).

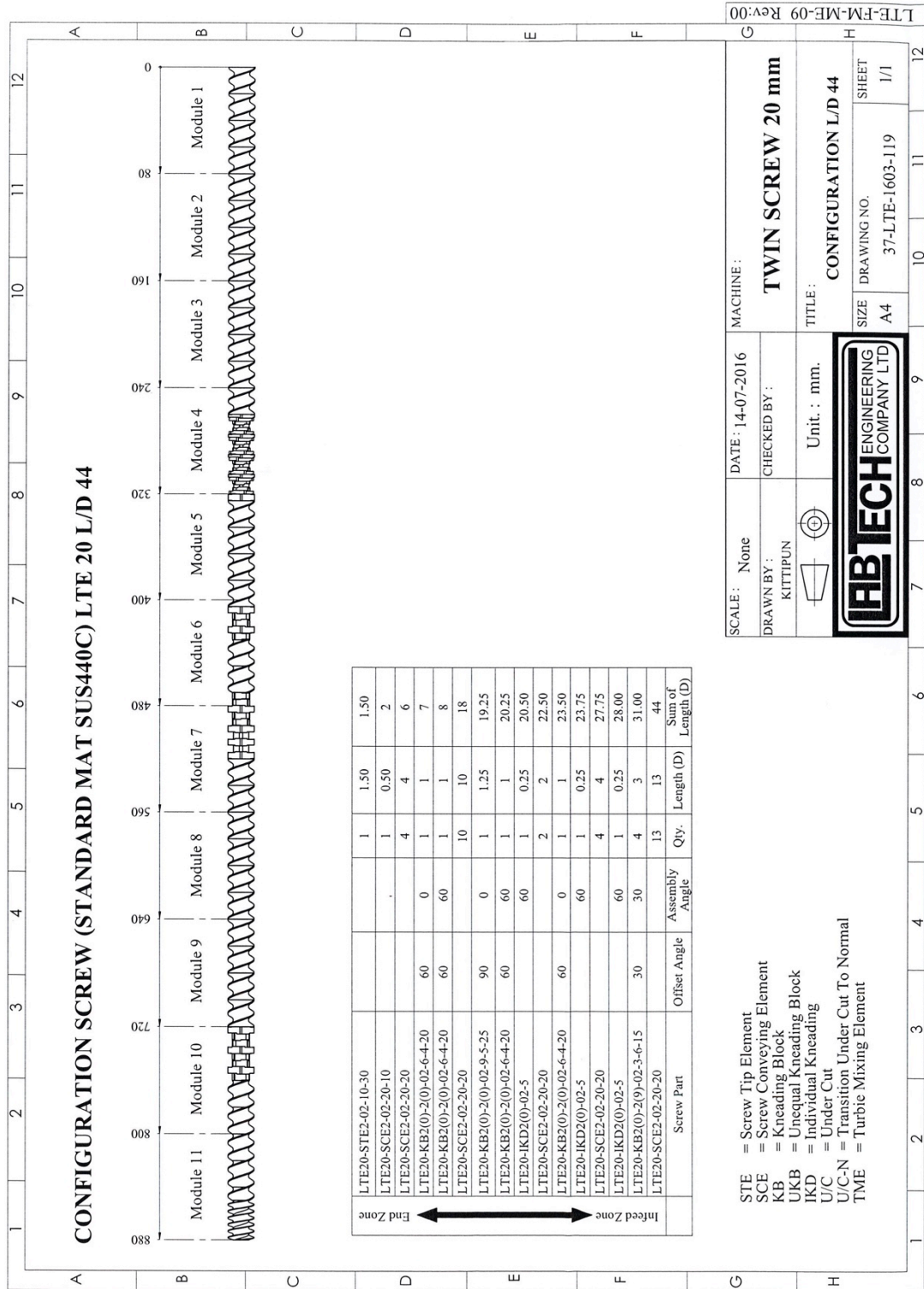
Suomen standardisoimisliitto SFS: *Plastics. Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics (ISO 572-2:2012)*. Suomen standardisoimisliitto SFS, Helsinki. 13.08.2013. s. 1 (1+3+11).

Suomen standardisoimisliitto SFS. *SFS-EN ISO 1133-1 Plastics. Determination of the mass-flow rate (MFR) and melt volume flow rate (MVR) of thermoplastics. Part 1: standard method.*. Suomen standardisoimisliitto SFS, Helsinki. 13.8.2012. s. 1+3+24.

Vogel, Arthur I. (contributors: Mendham, J; Denney, R.C.; Barnes, J.D; Thomas, M.): *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. 6th edition. Prentice Hall, Harlow, England ; New York, USA. 2000. ISBN: 0 582 22628 7. 806 s.

Zhou, H.; Lawrence, J.G ja Bhaduri, S.B.: *Fabrication aspects of PLA-CaP/PLGA-CaP composites for orthopedic applications: A review*. Acta Biomaterialia 8 (2012), s. 1999-2016. doi:10.1016/j.actbio.2012.01.031

Käytetty ruuvikonfiguraatio ekstruuderissa



LMW ja HMW seosaineiden esikäsittely

Otto Lehtinen 28.8.17

Täyteaineen valmistelu 8.-25.8.17

LMW:TCP formulation 2; Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d=26,0 um) batch: P3535 SD

HMW:TCP formulation 1; Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d=26,0 um) batch: P3535 SD

Päivämäärä	klo	Toimenpide
8.8.17	15:20	Kuivatus vakuu-uunissa 35 °C
11.8.17	9:20	Ulos vakuu-uunista
14.8.17	10:30	levitys 0,85 l
14.8.17	12:15	vakuu-uuniin 30 °C, lämpötilan säätö asetettiin 40° C
14.8.17	16:17	t=37 °C
15.8.17	7:45	t=37 °C, tuoksu etikkainen, sekoitus ja kuivaaminen pienellä "tuuletus" virtauksella.
15.8.17	10:30	t=40 °C sekoitus
15.8.17	16:00	t=40 °C sekoitus, tuoksu etikalle, tuuletus jätetään päälle yöksi.
16.8.17	8:15	t= 40 °C, sekoitus, tuuletus jatkuu
16.8.17	16:15	sekoitus, lämpö ja vakuu pois letkun rikkouduttua.
17.8.17	9:15	LMW jaettu 4 vuokaan (0,84l) paksuus (h) on 3-4 mm ja HWM 3 vuokaan h=2-3 mm. Tuuletus ja t=40 °C.
17.8.17	16:35	Tuuletus kiinni yöksi.
18.8.17	8:15	tuuletus auki
18.8.17	16:00	Tuuletus kiinni yöksi.
21.8.17	10:00	tuuletus auki ja sekoitus.
21.8.17	13:30	tuuletus kiinni. T=90°C, havaittu lämpötila 87°C.
22.8.17	7:50	sekoitus, t=84°C. LMW tuoksu edelleen, mutta HWM lähes hajuton.
22.8.17	11:50	t=90 °C
23.8.17	8:20	t=90 °C
23.8.17	13:40	t=90 °C, LMW tuoksu edelleen.
23.8.17	14:30	t=90 °C sekoitus, LMW tuoksu edelleen lämpimänä, kylmänä vähemmän
25.8.17	9:00	t=90°C. Huhmare Rosenthal 181/125 ja survin Heldenwanger 18-8 materiaalin hierto tasaiseksi 20-60 kierroksta. LWM tuoksui edelleen hienoisesti etikalle (8/15 purkillista) ja HMW vielä vähemmän (5/15 purkillista).
25.8.17	10:20	materiaalit purkkeihinsa odottamaan ekstruudausta

Ekstruuderin syöttöjen kalibrointi ja raaka-aineiden syöttönopeus

Mittaamalla tuotto syöttönopeuden funktiona voidaan laskea viivasovitus (Kaava 1) pienimmän neliösumman menetelmällä, kulmakerto (k) (Kaava 2), y-akselin leikkauspiste (b) (Kaava 3):

$$y(x) = kx + b \quad \text{Kaava 1}$$

$$k = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Kaava 2}$$

$$b = \bar{y} - k\bar{x} \quad \text{Kaava 3}$$

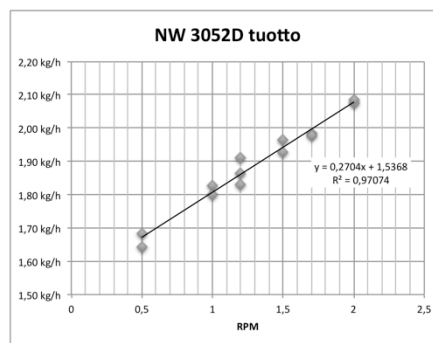
Otto Lehtinen 28.8.17
Ekstruuderin syöttöjen kalibrointi 16.8.17 ja varmistus 28.8.17

Syöttö tasattiin odottamalla 1 min ennen keräyksen aloittamista. Paitsi 20 RPM TCP:llä, jolloin tasaantumisaika oli 30 s.

Polymer Ingeo 30: Batch: DK0388112

Taulukko 1: Syötön kalibrointi NW3052D pelletteillä. BIO 1556 vaaka yleispunnituksessa.

RPM	t	massa	m/t	m/t
0,5	300 s	136,78 g	0,46 g/s	1,64 kg/h
0,5	300 s	140,35 g	0,47 g/s	1,68 kg/h
1,0	180 s	90,05 g	0,50 g/s	1,80 kg/h
1,0	180 s	91,38 g	0,51 g/s	1,83 kg/h
1,2	180 s	95,61 g	0,53 g/s	1,91 kg/h
1,2	180 s	93,16 g	0,52 g/s	1,86 kg/h
1,2	300 s	152,54 g	0,51 g/s	1,83 kg/h
1,5	180 s	98,28 g	0,55 g/s	1,97 kg/h
1,5	180 s	96,41 g	0,54 g/s	1,93 kg/h
1,7	180 s	99,24 g	0,55 g/s	1,98 kg/h
1,7	180 s	98,95 g	0,55 g/s	1,98 kg/h
2,0	180 s	103,68 g	0,58 g/s	2,07 kg/h
2,0	180 s	104,19 g	0,58 g/s	2,08 kg/h
		k	0,270388	1,536804 b
			0,014155	0,019669
		R ²	0,970736	0,023977



Kuva 1: NW3052D tuotto - kierros-luku kuvaaja



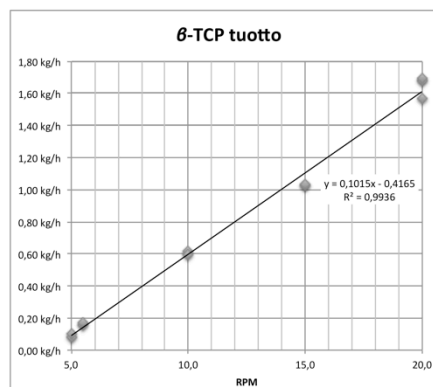
Kuva 2: Mettler-Toledo AB204-S analyysi vaaka, jota käytettiin yleispunnituksiin sekä käytetty keräysastia.

laskuri: 4,0 rpm Tuotto_{0,4}: 2,62 kg/h

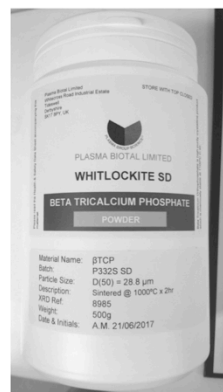
TCP: Plasma Biotol Limited, β-TCP (d=28 batch: P3325 SD)

Taulukko 2: Syötön kalibrointi β-TCP jauheella (d=28,8 um) 16.8.17 mittaukset BIO 1556 vaaalla.

RPM	t	massa	m/t	m/t
5,0	480 s	10,85 g	0,02 g/s	0,08 kg/h
5,0	540 s	14,83 g	0,03 g/s	0,10 kg/h
5,5	492 s	21,77 g	0,04 g/s	0,16 kg/h
5,5	540 s	25,60 g	0,05 g/s	0,17 kg/h
10,0	310 s	53,03 g	0,17 g/s	0,62 kg/h
10,0	300 s	49,36 g	0,16 g/s	0,59 kg/h
15,0	210 s	59,74 g	0,28 g/s	1,02 kg/h
15,0	259 s	74,20 g	0,29 g/s	1,03 kg/h
20,0	180 s	78,29 g	0,43 g/s	1,57 kg/h
20,0	180 s	84,03 g	0,47 g/s	1,68 kg/h
20,0	200 s	93,89 g	0,47 g/s	1,69 kg/h
		k	0,101463	-0,4165 b
			0,002714	0,036233
		R ²	0,993602	0,054309
		tuotto:		
		laskuri: 7,0 rpm	Tuotto _{TCP}	0,29 kg/h
			Σ _{tuotto}	2,91 kg/h



Kuva 3: d=28,8 um TCP tuotto-kierros-luku kuvaaja



Kuva 4: Käytetty TCP erä.

Taulukko 3: Syötön kalibrointi LMW β-TCP jauheella (d=26,0 um) 25.8.17 mittaukset BIO 1556 vaa'alla.

RPM	t	massa	m/t	m/t	huom
6,3	427 s	17,01 g	0,04 g/s	0,14 kg/h	ero tuotossa pieni, holvaantuminen? Vaatii agitointiin? TCP
7,0	428 s	17,71 g	0,04 g/s	0,15 kg/h	malli ennustaa 0,22 kg/h tuoton.
7,0	390 s	28,49 g	0,07 g/s	0,26 kg/h	agitointu syöttöä Bilteman puutikulla painelemalla ja vetämällä.

Keskiarvo on laskettavissa:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Kaava 4}$$

Kun tavoiteltava kokonaistuotto (m_{tot}) ja massaprosentti ($m_{\%}$) tiedetään voidaan mitata syöttönopeus-tuotto ($RPM-m$) aineistosta. Massaprosentin kaavasta (Kaava 5) johtamalla saadaan TCP massalle:

$$m_{\%} = \frac{m_{TCP}}{m_{tot}} \cdot 100\% = \frac{m_{TCP}}{m_{PLA} + m_{TCP}} \cdot 100\% \quad \text{Kaava 5}$$

$$m_{TCP} = \frac{m_{\%}}{100\%} m_{tot}$$

TCP kulmakertoimen (k_{TCP}), leikkauspisteen (b_{TCP}) ja tuoton (m_{TCP}) välillä saadaan johdettua syöttönopeudelle viivasovitusyhtälö (Kaava 6) ja ratkaistaan pyörimisnopeus:

$$m_{TCP} = k_{TCP} RPM_{TCP} + b_{TCP} \Leftrightarrow RPM_{TCP} = \frac{m_{TCP} - b_{TCP}}{k_{TCP}} \quad \text{Kaava 6}$$

$$RPM_{TCP} = \frac{\frac{m_{\%}}{100\%} m_{tot} - b_{TCP}}{k_{TCP}}$$

Vastaavasti ratkaistaan m_{PLA} sijoittamalla ($m_{TCP} = m_{tot} - m_{PLA}$) kaavaan 5:

$$m_{\%} = \frac{m_{tot} - m_{PLA}}{m_{tot}} \cdot 100\% \Leftrightarrow \frac{m_{\%} m_{tot}}{100\%} = m_{tot} - m_{PLA}$$

$$m_{PLA} = m_{tot} - \frac{m_{\%} m_{tot}}{100\%} = m_{tot} \left(1 - \frac{m_{\%}}{100\%}\right)$$

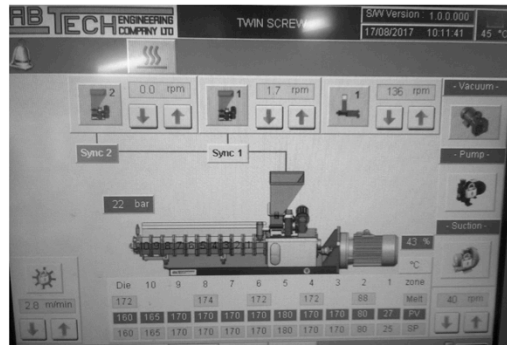
Sijoittamalla tämä PLA viivasovitukseen saadaan syöttönopeudeksi:

$$RPM_{PLA} = \frac{\left(1 - \frac{m_{\%}}{100\%}\right) m_{tot} - b_{PLA}}{k_{PLA}}$$

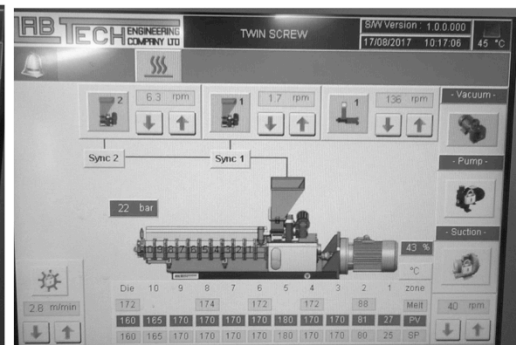
NW 3052D seostus β -TCP (D(50)=28,8 μ m)

Otto Lehtinen 17.8.17
NW 3052D seostus β -TCP (d₅₀=28,8 μ m) 17.8.17

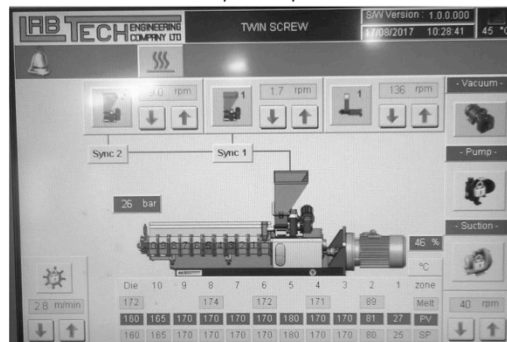
NW 3052D seostaminen TCP:llä 0, 10%, 20 % ja 30 % referenssimateriaaliksi.
Polymeeri: Ingeo NW 3052D Batch: DK038B112. Kuivattu 40°C vakuumiuunissa 14.-17.8.17. Kulutus 1,8 kg
TCP: Plasma Biotol Limited, β -TCP (d=28,8 μ m), batch: P3325 SD. Kulutus 360 g.
Viipymä: TCP (sivusyöttö - suutin) havaittu 3 min, polymeerillä arvio 7 min (maaliskuu -17 mittauksen pohjalta)



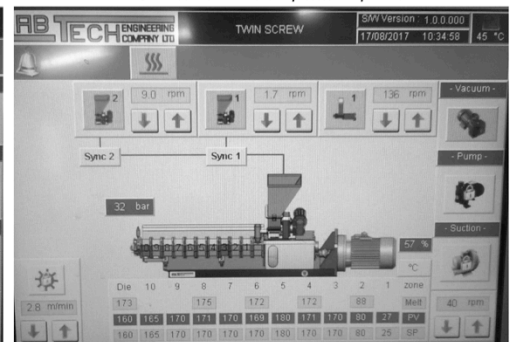
Kuva 1: Puhtaan NW3052D prosessointi parametrit klo 11.18



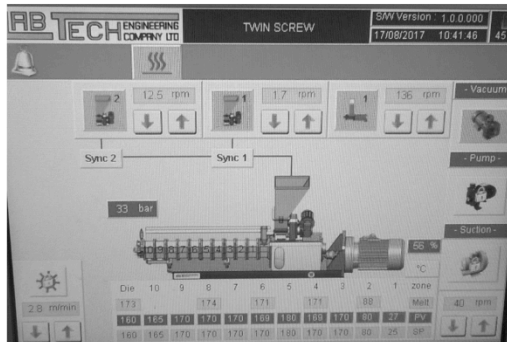
Kuva 2: 10% TCP seostetun NW3052D prosessointi parametrit klo 11.24



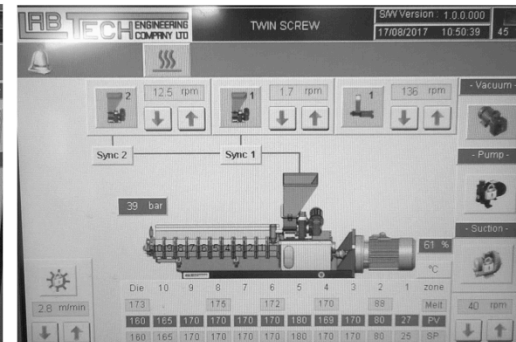
Kuva 3: 20% TCP seostetun NW 3052D prosessointiparametrit klo 11.35. Suutin paine on noussut 26 bariin ja moottorin kuormitus 46% (10% erän työstöntakia).



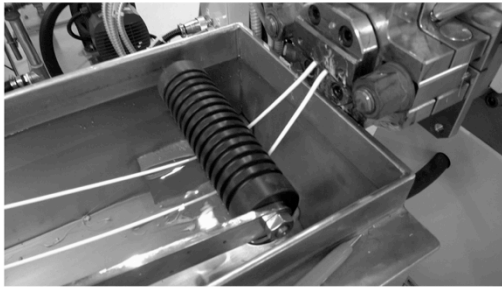
Kuva 4: 20% TCP seostetun NW 3052D prosessointiparametrit klo 11.42. Suutin paine on kasvanut 32 bariin ja kuormitus 57%.



Kuva 5: 30% TCP seostetun NW 3052D prosessointiparametrit klo 11.48.



Kuva 6: 30% TCP seostetun NW 3052D prosessointiparametrit klo 11.57. Suuttimen paine on kohonnut 39 bariin ja moottorin kuormitus 61%:iin.



Kuva 7: Ekstrudaatti jäähdettiin noin 7 cm matkalla vedessä ennen vyyhdytystä.



Kuva 8: Pelletisädyt erät (11) C-M 1/2 L minigripussissa ennen vakuumiunin (35 °C) kuivumaanlaittoa klo 16.10. Väri vaihtelee TCP pitoisuuden mukaan.

Taulukko 1: Valmistettujen raaka-aineerien tiedot.

erä	TCP% (tav.)	PLA syöttö	TCP syöttö			lask. TPC%	keräys			m _{pellett}		
			0,0 rpm	0,00 kg/h	0 %		alku	loppu	aika			
C	0 %	1,7 RPM	1,98 kg/h	0,0 rpm	0,00 kg/h	0 %	11:20	11:25	0:05	170 g		
D							11:25	11:28	0:03	76 g		
E							11:28	11:30	0:02	59 g		
F	10 %					6,3 rpm	0,22 kg/h	10,0 %	11:30	11:39	0:09	300 g
G									11:39	11:41	0:02	68 g
H	20 %					9,0 rpm	0,50 kg/h	20,2 %	11:41	11:51	0:10	350 g
I									11:51	11:53	0:02	72 g
J	30 %					12,5 rpm	0,85 kg/h	30,0 %	11:53	12:01	0:08	320 g
K									12:01	12:04	0:03	110 g
L									12:04	12:07	0:03	112 g
M							12:07	12:10	0:03			

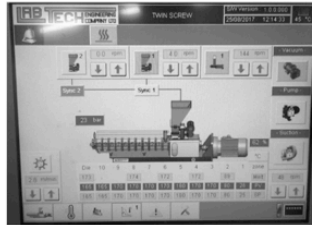
NW 3052D seostus LMW- ja HMW -seosaineilla

Otto Lehtinen 28.8.17

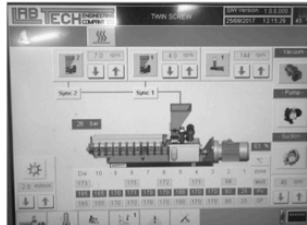
NW 3052D ekstruusio LMW- ja HMW-täyteaineella 25.8.17

NW 3052D seostaminen LMW- ja HMW-pinnoitetulla TCP täyteaineella 10%.
 Polymeeri: Ingeo NW 3052D Batch: DK0388112. Kuivattu 40°C vakuuolmuunissa 14.-17.8.17. Kulutus 1,8 kg
 Viipymä: TCP (sivusyöttö - suutin) havaittu 3 min värin muutos, polymeerillä arvio 7 min (maaliskuu -17 mittauksen pohjalta)
 LMW-TCP formulation 2; Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d=26,0 um) batch: P3535 SD
 HMW-TCP formulation 1; Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d=26,0 um) batch: P3535 SD

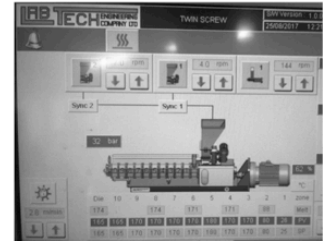
Sivusyöttöä agitoitiin puuspaattelilla (Biltema) tökkimällä ja vetämällä hopperin pohjaa pitkin. Agitointia tehtiin linjan tarkastuksien välissä muutamia kymmeniä sekunteja.



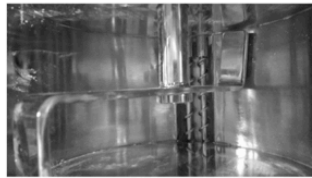
Kuva 1a: Ekstruusio parametrit ennen täyteaineen syöttöä 13.21.



Kuva 1b: Ekstruusio parametrit LMW-täyteaineen syötön käynnistyksen jälkeen 13.23.



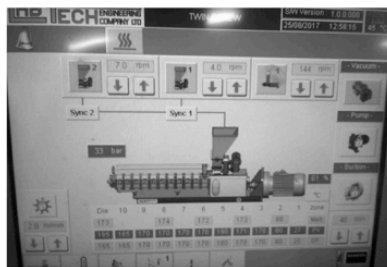
Kuva 1c: Ekstruusio parametrit ennen LMW-täyteaineen syötön katkaisua jälkeen 13.29.



Kuva 2a: Imuroimalla ja pyyhkimällä puhdistettu täyteainehopperi 13.52



Kuva 2b: Ekstrudaatin jäähdäys vesihautteessa noin 7 cm matkalla suuttimen jälkeen.



Kuva 3: HMW-täyteaineen ekstruusio parametrit ennen syötön katkaisua 14.05.



Kuva 4a: 3 pelletisäilyä LMW-täyteainestettua erää.



Kuva 4b: 4 pelletisäilyä HMW-täyteainestettua erää.

Taulukko 1: Pelletisäilyt NW3052D seostetut erät. Määrät punnittu raaka-ainevaa'alla

Nimi	Erä	keräysaika	määrä	huom
1 _{LMW}	A	5 min	250 g	odotettu noin 3 min värin muutoksesta keräyksen aloittamiseen.
2 _{LMW}	B	2 min	115 g	
3 _{LMW}	C	<2 min	65 g	Kerätystä 2 min jäännös erästä on valittu valkoinen ekstrudaatti.
1 _{LMW}	E	2 min	65 g	Keräys aloitettu värin selvästi muututtua.
2 _{LMW}	D	5 min	250 g	
3 _{LMW}	F	5 min	250 g	TCP:n syöttö katkaistiin 4,5 min kohdalla.
4 _{LMW}	H	2 min	100 g	



Kuva 5. Pelletit laitettiin kuivumaan 30°C tyhjiöuuniin klo 16:00 avonaisissa 1/2L minigrp-pusseissa.

NW 3052D β -TCP (D(50)=28,8 μ m, erä C ja F) ruiskuvalu

Otto Lehtinen 21.8.17

β -TCP (D(50)=28,8 μ m) ja NW3052D ruiskuvalu 18. (C-H erät) ja 21.8.17 (I-erä)

Polymeeri, NatureWorks Indegeo 3052D, batch DK 0388 112
 β -TCP Plasma Biotol limited, batch P3325 SD, d(50)=28,8 μ m

Tavoitteena oli tehdä referenssi vetosauvat 17.8.17 ekstruudatusta NW3052D ja β TCP materiaalista. Pelletit kuivatitiin 1/2L minigrin pussissa 35 °C lämpötilassa vakuumi uunissa yön yli.

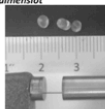
Dr. BOY XS KEM 2170; d=16 mm, 30%TCPNW3251D, 6.6.17 ajoarvojen pohjalta.

Muutin lämpötila 29 °C. Hopperin vesijäähdytys rajoitettu.

TCP:tä sisältäville materiaaleille W5 multipurpose silicone oil-spray irrotusaineena takamuotille joka 5-7 sauvan jälkeen.

Taulukko 1: Käytettyjen erä C pellettien dimensiot

L [mm]	D [mm]	L/D
2,99	2,98	1,0,99
2,98	2,65	1,0,88
2,91	2,82	1,0,96
		ka
		s



Kuva 1: Mitatut C erän pelletit olivat sylinterimäisiä, leikkukulmasta riippuen vinoutuneita. Poikkileikkaus on lähes ympyrä



C-erä 18.8.17

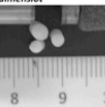
Kuva 2a: C-erän ruiskuvalu parametrit. T1=180 °C ja t2=205 °C. Lämpötilat ovat materiaalivalmistajan data sheetin pohjalta.



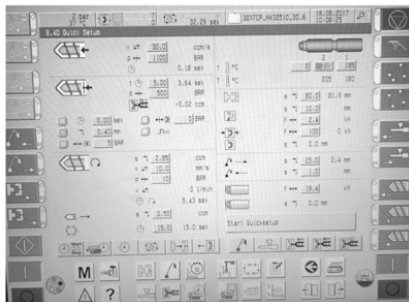
Kuva 2b: NW3052D uudelleen pelletöidyttä materiaalista (erä C) valetut vetosauvat klo 9.4. Työstössä 50 min aikana valmistui 70g:sta polymeeriä 11 kehvollista vetosauvaa. #12b ja #13c jäivät muuttin kiinni ja väänntyivät käsin muotista poistettaessa.

Taulukko 2: Käytettyjen F-erän pellettien dimensiot

L [mm]	D [mm]	L/D
2,92	2,53	1,0,86
2,90	2,39	1,0,82
3,06	3,13	1,1,02
		ka
		s



Kuva 3: Mitatut F-erän pelletit olivat sylinterimäisiä, leikkukulmasta riippuen vinoutuneita. Poikkileikkaus on lähes ympyrä.



F-erä 18.8.17

Kuva 4a: F-erän TCP:tä kompensoitin nostamalla t1=185 °C ja t2=210°C alussa.



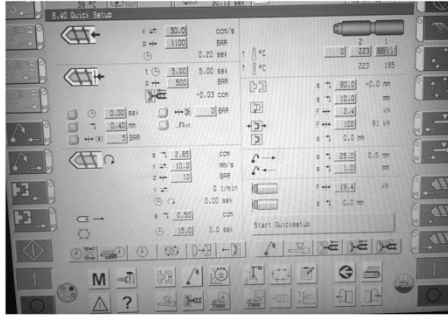
Kuva 4b: Lämpö ei riittänyt ja 10 min kuluttua t2=215°C ja hopperin kiertoa kuristettiin lisää.



Kuva 4c: Lämpö ei riittänyt ja 5 min edellisestä t1=190°C. Tällä onnistuttin tuottamaan käsin #2-7 odottamalla 5-15 s ennen plastisoitua lämpenemistä.



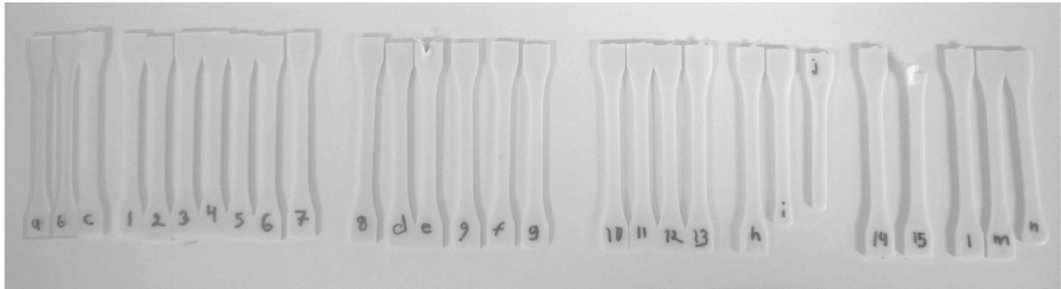
Kuva 4d: Lämpö ei riittänyt ja 10 min edellisestä t2=220 °C. Tuloksena kanava tappeja ja vajaita kappaleita - lämmöt alhaiset vaikka 15 s odotus palstoitettiin aloittamassa. Ruuvi vetäytyy hitaasti ja jäi jummin.



Kuva 5a: Lämpötilä nostettiin 3 vaiheessa t1=195°C ja t2=223°C 2 tunnin aikana plastisoiminn ja injektiovoitojen (Kuva 5b) kompensoimiseksi. T2=225 °C havaittiin liian korkeaksi tukoksen sulatuksen yhteydessä.



Kuva 5b: Injektion ohivuoto. Massan viskositeetin ollessa liian korkea tai kanavan tukossa injektio purkautui useasti tykin päähän. Injektio tilavuus tippui tällöin 0 tai negatiiviseksi.



Kuva 5c. F-erästä tuotetut 15 sauva 130g materiaalia 3:35 aikana.

Pellettien seosainepitoisuuden määrittäminen

Otto Lehtinen 30.8.17
Tuhkapitoisuuden määrittäminen 29.8.17 ja 30.8.17
ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkus) 600 °C

Haldenwanger 79 MF/7 upokkaat hehketettiin 600 °C lämpötilassa vakiomassaan Lenton furnaceissa (Turku AMK BIO 5102) uunissa. Polttoaika oli 30 minuuttia ja esikkaattorissa (4) jäähdytettiin vähintään 60 min ennen analyysiväällä Mettler Toledo AT261 Delta Range (Turku AMK BIO 5079) punnituista. Näytteet leimahtivat 5 min kuluttua uunissa ja lämpötilan nousu 605 °C > 613 °C > 598 °C havainnoitiin. Kuten 30.8.17 tehty poltto ja tarkastus punnitus osoittavat nopea menetelmä tuottaa luotettavan tuloksen.

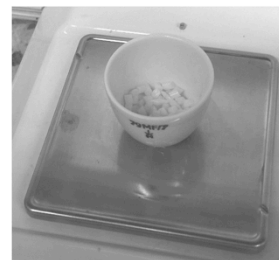
Taulukko 1: Upokkaat hehketettiin aluksi 600°C vakiomassaan. Tämän jälkeen materiaali kalsinoitiin 600°C 30 min. Upokkaat jäähdytyivät vähintään 60 min ennen punnitusta. Painoero (Δm) punnituksen välillä on myös laskettu ja vihreä väri ilmaisee painon muutoksen (Δm) olevan alle 0,5 mg. Alinäksi ilmaisee punnitusajan.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} t$$

upokas	$m_{10:30}$	$m_{15:17}$	Δm	materiaali	$m_{materiaali}$	$m_{13:15}$	$m_{15:30}$	tuhkapitoisuus	ka	s	RSD %	kriittinen t-arvo (95%)	95% luot. väli	$m_{10:30}$	Δm
1	15,2382 g	15,2381 g	0,0001 g	F-osa/TCP	2,6752 g	17,9133 g	15,5670 g	12,29 %					0,094 %	15,5669 g	0,0001 g
2	14,8838 g	14,8837 g	0,0001 g	F-osa/TCP	2,1448 g	17,0285 g	15,1456 g	12,21 %	12,27 %	0,06 %	0,48 %		15,1456 g	0,0001 g	
3	16,3854 g	16,3854 g	0,0000 g	F-osa/TCP	2,3677 g	18,7531 g	16,6752 g	12,24 %					16,6751 g	0,0001 g	
4	13,7098 g	13,7096 g	0,0002 g	F-osa/TCP	2,0269 g	15,7365 g	13,9598 g	12,34 %					13,9597 g	0,0001 g	
5	15,0551 g	15,0551 g	0,0000 g	A-erä/LMW	2,5996 g	17,6547 g	15,2783 g	8,59 %					15,2782 g	0,0001 g	
6	13,6817 g	13,6817 g	0,0000 g	A-erä/LMW	2,0569 g	15,7386 g	13,8592 g	8,63 %	8,62 %	0,03 %	0,38 %	3,182446305	13,8591 g	0,0001 g	
7	14,2706 g	14,2705 g	0,0001 g	A-erä/LMW	2,2625 g	16,5330 g	14,4664 g	8,66 %					14,4663 g	0,0001 g	
8	14,9995 g	14,9994 g	0,0001 g	A-erä/LMW	2,3951 g	17,3945 g	15,2053 g	8,60 %					15,2052 g	0,0001 g	
9	13,9778 g	13,9779 g	-0,0001 g	D-erä/HMW	2,2396 g	16,2175 g	14,1816 g	9,10 %					14,1815 g	0,0001 g	
10	14,2461 g	14,2461 g	0,0000 g	D-erä/HMW	2,2484 g	16,4945 g	14,4505 g	9,09 %	9,12 %	0,04 %	0,42 %		14,4505 g	0,0001 g	
11	15,5216 g	15,5216 g	0,0000 g	D-erä/HMW	2,0628 g	17,5844 g	15,7108 g	9,17 %					15,7107 g	0,0001 g	
12	14,8430 g	14,8429 g	0,0001 g	D-erä/HMW	2,0994 g	16,9423 g	15,0347 g	9,14 %					15,0347 g	0,0001 g	



Kuva 1: Tuhkatut materiaalit upokkaissa 29.8.17 klo 15:53 30 min polton ja 60 min jäähdytymisen jälkeen. Tuhka rengas on korkealla upokassa. HMW ja LMW näytteet olivat harmaita osittain.



Kuva 2: Reiliu 2g pellettejä Haldenwanger 79 upokkaan pohjan 4-5 mm paksuudella.

Polymeri: Ingeo NW 3052D Batch: DK0388112
TCP: Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d_{50} =28,8 um) batch: P3325 SD
LMW:TCP formulation 2; Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d_{50} =26,0 um) batch: P3535 SD
HMW:TCP formulation 1; Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d_{50} =26,0 um) batch: P3535 SD

Taulukko 2: Polymeerierien ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkus) 600 °C tuhkapitoisuus 95% luottamussivillä n=4

materiaali	TCP pitoisuus	RV pvm.	ekst. pvm
Osa F (TCP)	(12,27 ± 0,09) %	18.8.17	17.8.17
Erä D (HMW)	(9,12 ± 0,06) %	28.8.17	25.8.17
Erä A (LMW)	(8,62 ± 0,05) %	28.8.17	25.8.17

Pellettierien seosainepitoisuuden odotusarvo (μ) on laskettavissa kaavasta 1

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}} t \quad \text{Kaava 1}$$

Kaavassa oletetaan pitoisuuden olevan normaalijakautunut (keskiarvo \bar{x} , keskihajonta σ) ja t on tilastovakio mm (Miller & Miller, 2010). LMW- ja HMW -erien ekstruusiossa käytettiin seosaineen syötössä käsin agitointia, joten niiden vertailu kuten kaikkien kolmen eri seosaine-erän menetelmän toistettavuuden arvioimiseksi on perusteltua. Taulukko 3 esittää lasketut yhdistettyjen erien pitoisuudet ja 95% luottamusvälin.

Taulukko 3. ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkaus) 600 °C mukaisesti määritetyt ($P=95\%$) seosainepitoisuudet yhdistettyjen erien välillä.

Upokas	seosaine			yhdistelmät									
	LMW	HMW	β -TCP	LMW ja HMW					kaikki				
				keskiarvo	σ	n	kriittinen t-arvo (95%)	95% luot. väli	keskiarvo	σ	n	kriittinen t-arvo (95%)	95% luot. väli
1	8,59 %	9,10 %	12,29 %	8,87 %	0,27 %	8	2,3646	0,322 %	10,00 %	1,69 %	12	2,2010	1,859 %
2	8,63 %	9,09 %	12,21 %										
3	8,66 %	9,17 %	12,24 %										
4	8,60 %	9,14 %	12,34 %										
keskiarvo	8,62 %	9,12 %	12,27 %										
σ	0,03 %	0,04 %	0,06 %										
n	4	4	4										

Tarkastelemalla nähdään yksittäisen erän keskihajonnan olevan dekadia pienempi kuin vastaavalla valmistusmenetelmällä tuotetun yhdistelmäerän keskihajonnat. Vertailtaessa kaikkia seosaineita hajonta kasvaa merkittäväksi. Tämä osoittaa nopean kalsinointi prosessin olevan hyvin hallittu leimahduksesta huolimatta. Seosaineensyötön toistettavuus eri materiaaleilla ja syöttömenetelmillä on heikko. Taulukko 4 esittää kaikkien kolmen eri seosaine-erän pitoisuuden tavoitteena olleeseen 10% pitoisuuteen.

Taulukko 4. Yhdistettyjen erien seosainepitoisuuksien vertailu ($P=95\%$) tavoitteena olleeseen 10%.

erät	pitoisuus	syötön agitointi
LMW ja HMW	(8,9 ± 0,3) %	käsin
kaikki	(10 ± 2) %	käsin ja agitoimaton

Sauvojen pään seosainepitoisuuden määrittäminen

Otto Lehtinen 15.9.17
Tuhkapitoisuuden määrittäminen sauvoista 15.9.17
ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkkaus) 600 °C

Haldenwanger 79 MF/7 upokkaat hehketettiin 600 °C lämpötilassa vakioomassa Lenton furnace (Turku AMK BIO 5102) uunissa. Polttoaika oli 30 minuuttia ja eksikkaattorissa (25) jäähdytettiin vähintään 60 min ennen analyysiväällä Mettler Toledo AT261 Delta Range (Turku AMK BIO 5079) punnista.

Näytteet syttyivät noin 2 min kohdalla 600 °C uuniin laittamisen jälkeen. Tämä havaittiin tussahuksena ja hetkellisenä lämpötilan nousuna uunissa. Näytteiden massat olivat vain puolet std. suosittelimesta määrästä.

Taulukko 1: Upokkaat hehketettiin aluksi 600°C vakioomassa. Tämän jälkeen materiaali kalsinoitiin 600°C 30 min. Upokkaat jäädytettiin vähintään 60 min ennen punnista.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ct}{\sqrt{n}}$$

Painoero (Δm) punnituksen välillä on myös laskettu ja vihreä väri ilmaisee painon muutoksen (Δm) olevan alle 0,5 mg. Alaindeksi ilmaisee punnitusajan.

upokas	m _{10:50}	m _{13:00}	Δm	materiaali/muotin lämpötila	m _{materiaali}	m _{13:40}	m _{15:34}	tuhkapitoisuus	ka	s	RSD %	kriittinen t-arvo (95%, n=2)	95% luot. väli
1	13,9781 g	13,9781 g	0,0000 g	TCP (F-osa)/29° C	1,0138 g	14,9919 g	14,0965 g	11,68 %					
2	14,8842 g	14,8842 g	0,0000 g	TCP (F-osa)/29° C	0,9606 g	15,8448 g	14,9972 g	11,76 %	11,69 %	0,07 %	0,63 %		
3	14,8431 g	14,8432 g	-0,0001 g	TCP (F-osa)/29° C	1,2610 g	16,1042 g	14,9897 g	11,62 %					
4	15,5218 g	15,5219 g	-0,0001 g	HMW (D-osa)/40° C	1,0239 g	16,5458 g	15,6151 g	9,10 %					
5	13,7099 g	13,7101 g	-0,0002 g	HMW (D-osa)/40° C	1,0339 g	14,7440 g	13,8039 g	9,07 %	9,09 %	0,02 %	0,18 %		
6	14,2463 g	14,2463 g	0,0000 g	HMW (D-osa)/40° C	2,0071 g	16,2534 g	14,4289 g	9,10 %					
7	13,6820 g	13,6820 g	0,0000 g	TCP (F-osa)/40° C	1,0776 g	14,7596 g	13,8142 g	12,27 %					
8	15,2385 g	15,2385 g	0,0000 g	TCP (F-osa)/40° C	1,1961 g	16,4346 g	15,3853 g	12,27 %	12,27 %	0,01 %	0,06 %		
9	14,2709 g	14,2710 g	-0,0001 g	TCP (F-osa)/40° C	1,2048 g	15,4758 g	14,4187 g	12,26 %					
10	16,3858 g	16,3859 g	-0,0001 g	HMW(D-osa)/-	1,1961 g	17,5820 g	16,4946 g	9,09 %					
11	14,9997 g	14,9998 g	-0,0001 g	HMW(D-osa)/-	1,0684 g	16,0682 g	15,0968 g	9,08 %	9,09 %	0,01 %	0,13 %		
12	15,0559 g	15,0560 g	-0,0001 g	HMW(D-osa)/-	1,0987 g	16,1547 g	15,1560 g	9,10 %					

Näytteet oli taivutettuja vetosauvoja, säilytetty eksikkaattorissa minigrip pussissa.

Polymeeri: Ingeo NW 3052D Batch: DK0388112

TCP: Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d=28,8 μ m) batch: P3325 SD

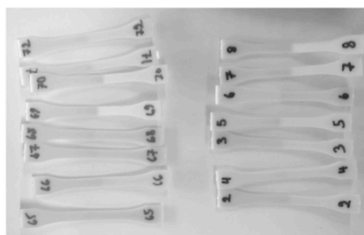
HMW:TCP formulation 1; Plasma Biotol Limited, whitelockite SD, β -TCP (d=26,0 μ m) batch: P3535 SD

Taulukko 2: Sauvojen alapään ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkkaus) 600 °C mukainen tuhkapitoisuus 95% luottamusväliä n=3 15.9.17

materiaali erä/muotin temperointi	tuhkapitoisuus	RV pvm.	ekst. pvm	pellettien tuhkapitoisuus 29.8.17
Osa F (TCP) 29 °C	(11,69 \pm 0,18) %	13.9.17	17.8.17	(12,27 \pm 0,09) %
Osa F (TCP) 40 °C	(12,27 \pm 0,02) %	13.9.17	17.8.17	
Osa D (HMW) -	(9,09 \pm 0,03) %	28.8.17	25.8.17	(9,12 \pm 0,05) %
Osa D (HMW) 40 °C	(9,09 \pm 0,04) %	11.9.17	25.8.17	



Kuva 1: Taivutettujen TCP sauvojen (F-osa) alaosa leikattiin Inc.co -saksilla 1-2 mm paksuksi silpuksi. Sauvat 1-7 oli valmistettu 29°C temperoidulla muotilla ja 37, 38, 42, 45, 47 ja 49 oli valettu 40 °C muotilla.



Kuva 2: Taivutettujen HMW (D-erästä) valettujen sauvojen alaosa leikattiin Inc.co -saksilla 1-2 mm paksuksi silpuksi. Sauvat 2-8 ruiskuvalettiin temperoimattomalla muotilla 28.8.17 ja 65-72 40 °C temeproidulla muotilla 11.9.17.

12,3 % β -TCP (28,8 μm) seostettu NW 3052D erä F veto- lujuusraportti

Otto Lehtinen 21.9.17 19:00
12,3 % TCP (28,8 μm) seostettu NW3052D RV: 13.9.17 ext: 17.8.17 erä: F vetolujuus 19.9.17
ISO 527-2/1BA/L, menetelmä A, 1mm/min

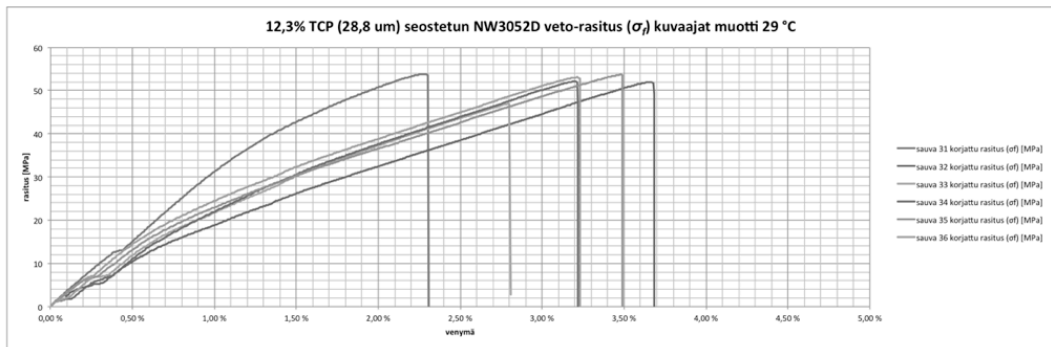
Materiaali on NW3052D seostettu 17.8.17 12,3 %TCP (28,8 μm) ja ruiskuvalettu 13.9.17 erästä F. Ruiskuvala lämpötila (190/220) $^{\circ}\text{C}$ ja muotoin lämpötila 29 $^{\circ}\text{C}$.
Ekstrudauksen jälkeen materiaali kuivattiin ja säilytettiin eksikaattorissa.

Mittauslaitteisto oli Shimadzu AGS X, Turku AMK KEM 2168, PC Turku AMK BIO 5099, 10 kN anturilla ja Trapezium ohjelmisto.
Työnjohtaja Bittner, asetelko 0,02 mm.
analyysiaika Mettler-Toledo AX-205, Turku AMK KEM 5130, (tarkkuus $\pm 0,0001$ g)
Mittausolosuhteet huoneenlämpö (t= 22,4 $^{\circ}\text{C}$, r_h=48 %).
Metodi: vetoPLGA20170601.xmas

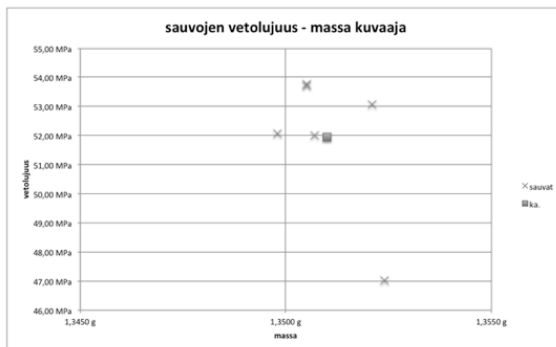
Mittausjärjestely: Grippien väli (L) oli 58,00 - 58,02 mm. Nopeus oli 1 mm/min. Kappaleet kaikki asetettu kiiltäväpuoli vasemmalle silmämääräisesti keskelle pitimiä.

Taulukko 1: 12,3 % TCP (28,8 μm) seostettu NW3052D RV: 13.9.17 ext: 17.8.17 erä: F vetolujuus 19.9.17 ISO 527-2/1BA/L, menetelmä A, 1mm/min mukaisesti määriteltynä

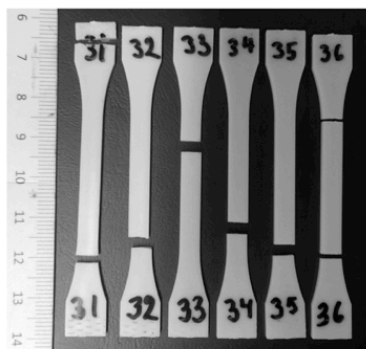
sauva	vetolujuus (σ_{m})	vetomoduuli (E)	murtovenymä (ϵ_{m})	vetolujuus (σ_{m}) maks.	sauva	l_0	b_0	h	m	huom
31	53,78 MPa	3369,90 MPa	2,31 %	53,78 MPa	31	5,00 mm	2,00 mm	1,3505 g	2,00	hyvin vähäinen imu YP & AP, murtui yläpästä toisen kerran
32	52,00 MPa	2005,12 MPa	3,68 %	52,00 MPa	32	5,00 mm	2,00 mm	1,3507 g	2,00	hyvin vähäinen imu AP, hivenen käyrä
33	47,01 MPa	3017,08 MPa	2,81 %	47,01 MPa	33	5,00 mm	2,00 mm	1,3524 g	2,00	hyvin vähäinen imu YP & AP
34	52,08 MPa	697,06 MPa	3,22 %	52,08 MPa	34	5,00 mm	2,00 mm	1,3498 g	2,00	vähäinen imu AP
35	53,70 MPa	3101,74 MPa	3,49 %	53,70 MPa	35	5,00 mm	2,00 mm	1,3505 g	2,00	vähäinen imu AP, murtui kahdesta kohtaa
36	53,07 MPa	1527,85 MPa	3,23 %	53,07 MPa	36	5,00 mm	2,00 mm	1,3521 g	2,00	
ka	51,94 MPa	2286,12 MPa	3,12 %	51,938 MPa	ka	#IAKO/01	5,00 mm	2,00 mm	1,3510 g	
s	2,53 MPa	1053,97 MPa	0,50 %	2,53 MPa	s	#IAKO/01	0,00 mm	0,00 mm	0,0010 g	
n	6	6	6	6	RSD% σ	#IAKO/01	0,00 %	0,00 %	0,08 %	
kriittinen t-arvo (6, 95%)		2,45								
95% luot. väli	2,53 MPa	1052,86 MPa	0,50 %	2,53 MPa						
tulos	(51,9 \pm 2,5) MPa	(2286,1 \pm 1052,86) MPa	(3,12 \pm 0,5) %	(51,9 \pm 2,53) MPa						
	(52 \pm 3) MPa	(2286 \pm 1053) MPa	(3,12 \pm 0,5) %	(52 \pm 3) MPa						



Kuva 1: 12,3% TCP seostettu NW3052D RV: 18.8.17 ext: 17.8.17 erä: F vetolujuus 18.9.17 ISO 527-2/1BA/L, menetelmä A, 1mm/min mukaisesti määritely venymä-rasitus kuvaajat.



Kuva 2: Sauvojen vetolujuus-massa kuvaajat



Kuva 3: Vedetyt sauvat.

Taivutustulokset (ISO 178, menetelmä A, 1mm/min)

polymeeri	seosaine	d_{90}	pitäisyys	erä	saava	taivutuslujuus (σ_{90})	taivutusmoduuli (E)	m	T_{90}	T_{90min}	RV	RV parametrit	nimitys	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	22	86,20 MPa	3300,96 MPa	1,3201	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	23	98,37 MPa	3253,29 MPa	1,3196	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	25	98,03 MPa	3147,96 MPa	1,3196	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	26	97,40 MPa	3274,71 MPa	1,3183	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	27	97,17 MPa	3094,26 MPa	1,3171	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	28	97,17 MPa	3074,64 MPa	1,3169	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	29	96,95 MPa	3296,36 MPa	1,3155	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	30	97,27 MPa	3235,33 MPa	1,3173	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	33	84,05 MPa	3327,36 MPa	1,3241	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	34	85,48 MPa	3302,52 MPa	1,3217	190/220	29 °C	1,9,17	(190/220+29) °C	HMW 9,1% (190/220+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	2	99,22 MPa	3364,11 MPa	1,3147	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	3	100,09 MPa	3375,41 MPa	1,3167	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	4	100,96 MPa	3251,25 MPa	1,3124	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	5	102,01 MPa	3239,77 MPa	1,3139	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	6	101,47 MPa	3312,14 MPa	1,3147	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	7	100,84 MPa	3129,86 MPa	1,3088	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	8	101,53 MPa	3324,84 MPa	1,3127	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	9	101,44 MPa	3277,47 MPa	1,3122	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	10	100,46 MPa	3148,53 MPa	1,3136	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	11	101,10 MPa	3224,65 MPa	1,3124	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	12	100,62 MPa	3174,48 MPa	1,3091	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	13	100,72 MPa	3135,40 MPa	1,3130	195/223		28,8,17	(195/223+)	°C	HMW 9,1% (195/223+)
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	44	103,44 MPa	3308,60 MPa	1,3180	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	48	99,76 MPa	2772,95 MPa	1,3197	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	49	97,90 MPa	3343,84 MPa	1,3222	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	45	103,32 MPa	2970,60 MPa	1,3153	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	46	102,69 MPa	3326,63 MPa	1,3201	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	52	101,79 MPa	3283,54 MPa	1,3227	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	53	102,65 MPa	3339,00 MPa	1,3249	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	55	98,18 MPa	2910,09 MPa	1,3254	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	56	89,87 MPa	3112,69 MPa	1,3246	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	57	93,77 MPa	3442,64 MPa	1,3277	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	58	95,73 MPa	3383,65 MPa	1,3259	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	60	95,85 MPa	3447,23 MPa	1,3242	197/223	29 °C	7,9,17	(197/223+29) °C	HMW 9,1% (197/223+29) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	63	76,11 MPa	3319,59 MPa	1,3366	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	64	73,23 MPa	3389,85 MPa	1,3332	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	65	80,09 MPa	3440,45 MPa	1,3310	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	66	79,11 MPa	3334,88 MPa	1,3287	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	67	85,39 MPa	3335,93 MPa	1,3250	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	68	89,23 MPa	3381,56 MPa	1,3253	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	69	99,95 MPa	3432,69 MPa	1,3253	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	70	99,94 MPa	3363,45 MPa	1,3266	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	71	100,36 MPa	3467,73 MPa	1,3294	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	72	95,72 MPa	3110,17 MPa	1,3257	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	HMW	26,0	9,10	D	73	93,65 MPa	3195,17 MPa	1,3180	195/223	40 °C	11,9,17	(195/223+40) °C	HMW 9,1% (195/223+40) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	22	102,39 MPa	3394,37 MPa	1,3132	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	23	99,96 MPa	3349,09 MPa	1,3129	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	24	101,94 MPa	3328,39 MPa	1,3142	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	25	100,34 MPa	3366,88 MPa	1,3144	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	26	99,08 MPa	3349,64 MPa	1,3140	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	27	101,88 MPa	3275,47 MPa	1,3129	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	28	100,77 MPa	3385,23 MPa	1,3128	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	29	101,31 MPa	3309,96 MPa	1,3117	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	30	100,14 MPa	3289,30 MPa	1,3131	190/220	29 °C	31,8,17	(190/220+29) °C	LMW 8,6% (190/220+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	4	97,05 MPa	3345,86 MPa	1,3183	195/223	29 °C	28,8,17	(195/223+29) °C	LMW 8,6% (195/223+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	6	97,26 MPa	3227,54 MPa	1,3096	195/223	29 °C	28,8,17	(195/223+29) °C	LMW 8,6% (195/223+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	7	97,65 MPa	3054,11 MPa	1,3106	195/223	29 °C	28,8,17	(195/223+29) °C	LMW 8,6% (195/223+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	8	97,54 MPa	3131,22 MPa	1,3104	195/223	29 °C	28,8,17	(195/223+29) °C	LMW 8,6% (195/223+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	9	97,26 MPa	3185,31 MPa	1,3093	195/223	29 °C	28,8,17	(195/223+29) °C	LMW 8,6% (195/223+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	10	97,27 MPa	3112,16 MPa	1,3089	195/223	29 °C	28,8,17	(195/223+29) °C	LMW 8,6% (195/223+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	11	97,16 MPa	3097,71 MPa	1,3073	195/223	29 °C	28,8,17	(195/223+29) °C	LMW 8,6% (195/223+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	12	97,24 MPa	3105,07 MPa	1,3056	195/223	29 °C	28,8,17	(195/223+29) °C	LMW 8,6% (195/223+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	42	102,62 MPa	3347,63 MPa	1,3134	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	43	102,33 MPa	3102,67 MPa	1,3115	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	44	104,35 MPa	3366,11 MPa	1,3131	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	45	103,39 MPa	3340,14 MPa	1,3133	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	46	100,61 MPa	3369,43 MPa	1,3127	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	50	98,01 MPa	3390,26 MPa	1,3166	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	53	99,88 MPa	3368,19 MPa	1,3120	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	54	101,73 MPa	3324,05 MPa	1,3127	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	56	101,57 MPa	3310,95 MPa	1,3120	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	LMW	26,0	8,60	A	57	101,58 MPa	3249,09 MPa	1,3126	188/218	29 °C	7,9,17	(188/218+29) °C	LMW 8,6% (188/218+29) °C	
NW3052D	β-TC	28,8	12,30	F	1	105,88 MPa	3333,61 MPa	1,3068	190/220	29 °C	18,8,17	(190/220+29) °C	TCP 12,3% (190/220	

Vetotulokset (ISO 527-2/1BA/1, menetelmä A, 1mm/min)

polymeeri	seosaine	d ₀	pituisuus	seosaine	erä	saava vetolujuus (σ _{0.2})	murtovenymä (ε _{0.2})	m	T _{av}	T _{min}	RV	RV parametrin	nimitys
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 31	53,78 MPa	2,31 %	1,3505 g	190/220	29 °C	13.9.17	(190/220 +29) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 32	52,00 MPa	3,68 %	1,3507 g	190/220	29 °C	13.9.17	(190/220 +29) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 33	47,01 MPa	2,81 %	1,3524 g	190/220	29 °C	13.9.17	(190/220 +29) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 34	52,08 MPa	3,22 %	1,3498 g	190/220	29 °C	13.9.17	(190/220 +29) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 35	53,70 MPa	3,49 %	1,3505 g	190/220	29 °C	13.9.17	(190/220 +29) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 36	53,07 MPa	3,23 %	1,3521 g	190/220	29 °C	13.9.17	(190/220 +29) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 41	50,19 MPa	2,52 %	1,3481 g	190/220	40 °C	13.9.17	(190/220 +40) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +40) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 43	52,03 MPa	3,17 %	1,3476 g	190/220	40 °C	13.9.17	(190/220 +40) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +40) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 44	54,00 MPa	3,07 %	1,3467 g	190/220	40 °C	13.9.17	(190/220 +40) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +40) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 51	50,65 MPa	2,87 %	1,3447 g	190/220	40 °C	13.9.17	(190/220 +40) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +40) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	12,3 %	β-TCP (28,8 μm)	F 52	54,32 MPa	3,34 %	1,3496 g	190/220	40 °C	13.9.17	(190/220 +40) °C	β-TCP 12,3% (190/220 +40) °C
NW3052D	HMW	26,0 μm	9,1 %	HMW (26 μm)	D 43	54,32 MPa	2,86 %	1,3190 g	197/223	29 °C	7.9.17	(197/223 +29) °C	HMW 9,1% (197/223 +29) °C
NW3052D	HMW	26,0 μm	9,1 %	HMW (26 μm)	D 47	56,65 MPa	3,48 %	1,3187 g	197/223	29 °C	7.9.17	(197/223 +29) °C	HMW 9,1% (197/223 +29) °C
NW3052D	HMW	26,0 μm	9,1 %	HMW (26 μm)	D 50	56,69 MPa	3,16 %	1,3179 g	197/223	29 °C	7.9.17	(197/223 +29) °C	HMW 9,1% (197/223 +29) °C
NW3052D	HMW	26,0 μm	9,1 %	HMW (26 μm)	D 51	57,44 MPa	2,82 %	1,3188 g	197/223	29 °C	7.9.17	(197/223 +29) °C	HMW 9,1% (197/223 +29) °C
NW3052D	HMW	26,0 μm	9,1 %	HMW (26 μm)	D 54	55,37 MPa	3,00 %	1,3299 g	197/223	29 °C	7.9.17	(197/223 +29) °C	HMW 9,1% (197/223 +29) °C
NW3052D	HMW	26,0 μm	9,1 %	HMW (26 μm)	D 59	55,99 MPa	2,84 %	1,3238 g	197/223	29 °C	7.9.17	(197/223 +29) °C	HMW 9,1% (197/223 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 48	55,96 MPa	3,80 %	1,3174 g	188/218	29 °C	7.9.17	(188/218 +29) °C	LMW 8,6% (188/218 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 49	56,17 MPa	3,39 %	1,3198 g	188/218	29 °C	7.9.17	(188/218 +29) °C	LMW 8,6% (188/218 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 51	56,47 MPa	4,19 %	1,3148 g	188/218	29 °C	7.9.17	(188/218 +29) °C	LMW 8,6% (188/218 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 52	57,16 MPa	3,20 %	1,3128 g	188/218	29 °C	7.9.17	(188/218 +29) °C	LMW 8,6% (188/218 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 55	56,56 MPa	3,26 %	1,3123 g	188/218	29 °C	7.9.17	(188/218 +29) °C	LMW 8,6% (188/218 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 58	56,95 MPa	3,07 %	1,3157 g	188/218	29 °C	7.9.17	(188/218 +29) °C	LMW 8,6% (188/218 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 31	56,56 MPa	4,04 %	1,3143 g	190/220	29 °C	31.8.17	(190/220 +29) °C	LMW 8,6% (190/220 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 32	55,30 MPa	2,85 %	1,3225 g	190/220	29 °C	31.8.17	(190/220 +29) °C	LMW 8,6% (190/220 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 33	56,49 MPa	3,45 %	1,3282 g	190/220	29 °C	31.8.17	(190/220 +29) °C	LMW 8,6% (190/220 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 34	56,60 MPa	3,15 %	1,3176 g	190/220	29 °C	31.8.17	(190/220 +29) °C	LMW 8,6% (190/220 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 35	56,69 MPa	3,14 %	1,3212 g	190/220	29 °C	31.8.17	(190/220 +29) °C	LMW 8,6% (190/220 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 36	56,62 MPa	3,39 %	1,3192 g	190/220	29 °C	31.8.17	(190/220 +29) °C	LMW 8,6% (190/220 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 37	57,04 MPa	3,52 %	1,3187 g	190/220	29 °C	31.8.17	(190/220 +29) °C	LMW 8,6% (190/220 +29) °C
NW3052D	LMW	26,0 μm	8,6 %	LMW (26 μm)	A 38	56,88 MPa	2,93 %	1,3176 g	190/220	29 °C	31.8.17	(190/220 +29) °C	LMW 8,6% (190/220 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	0,0 %	β-TCP (28,8 μm)	1	57,05 MPa	4,56 %	1,2405 g	180/205	29 °C	18.8.17	(180/205 +29) °C	β-TCP 0% (180/205 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	0,0 %	β-TCP (28,8 μm)	3	62,35 MPa	4,58 %	1,2363 g	180/205	29 °C	18.8.17	(180/205 +29) °C	β-TCP 0% (180/205 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	0,0 %	β-TCP (28,8 μm)	C 4	62,78 MPa	5,17 %	1,2414 g	180/205	29 °C	18.8.17	(180/205 +29) °C	β-TCP 0% (180/205 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	0,0 %	β-TCP (28,8 μm)	C 6	63,29 MPa	5,17 %	1,2373 g	180/205	29 °C	18.8.17	(180/205 +29) °C	β-TCP 0% (180/205 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	0,0 %	β-TCP (28,8 μm)	C 7	62,29 MPa	6,11 %	1,2339 g	180/205	29 °C	18.8.17	(180/205 +29) °C	β-TCP 0% (180/205 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	0,0 %	β-TCP (28,8 μm)	C 9	61,87 MPa	5,80 %	1,2320 g	180/205	29 °C	18.8.17	(180/205 +29) °C	β-TCP 0% (180/205 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	0,0 %	β-TCP (28,8 μm)	C 12	61,50 MPa	4,91 %	1,2425 g	180/205	29 °C	18.8.17	(180/205 +29) °C	β-TCP 0% (180/205 +29) °C
NW3052D	β-TCP	28,8 μm	0,0 %	β-TCP (28,8 μm)	C 13	62,01 MPa	5,26 %	1,2288 g	180/205	29 °C	18.8.17	(180/205 +29) °C	β-TCP 0% (180/205 +29) °C

Tulosten tilastollisen merkittävyyden tarkastelu

Vertailemalla seosainepitoisuutta mekaanisesti karakterisoitujen sauvojen ruiskuvalussa viimeiseksi täyttyneessä päässä pellettien seosaine pitoisuuteen voidaan arvioida muotin temperoinnin ja suunnittelun vaikutusta seosainepitoisuuteen. Tulosten merkittävyyttä arvioidaan 2-suuntaisen Studentin t-testin avulla. Taulukko 1 esittää seosainepitoisuudet sekä keskiarvon ja keskihajonnan (σ).

Taulukko 1. ISO 3451-1:2008 (E), A (nopea tuhkaus) 600 °C mukaisesti määritetyt ($P=95\%$) seosainepitoisuudet

upokas/ t_{muotti}	12% TCP seostettu			9% HMW seostettu		
	sauvan alaosa		pelletti	sauvan alaosa		pelletti
	29 °C	40 °C		-	40° C	
1	11,68 %	12,27 %	12,29 %	9,09 %	9,10 %	9,10 %
2	11,76 %	12,27 %	12,21 %	9,08 %	9,07 %	9,09 %
3	11,62 %	12,26 %	12,24 %	9,10 %	9,10 %	9,17 %
4			12,34 %			9,14 %
keskiarvo	11,6867 %	12,2668 %	12,2723 %	9,0895 %	9,0909 %	9,1236 %
σ	0,0702 %	0,0070 %	0,0590 %	0,0114 %	0,0161 %	0,0381 %
n	3	3	4	3	3	4

Ensimmäiseksi tutkitaan sarjojen samankaltaisuutta kaksisuuntaisella F-testillä jakamalla sarjojen varianssit (Kaava 1). Sarjat valitaan siten, että tulos on >1 . Saatua varianssin arvoa verrataan taulukoituihin kriittisiin F-arvoihin mm. (Miller & Miller, 2010) taulukko A.4.

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2}, F > 1 \quad \text{Kaava 1}$$

F-arvon ollessa alle kriittisen arvon, t-testimuuttujan arvo lasketaan kaavasta 2, missä yhdistetty keskihajonta (σ) lasketaan kaavasta 3 ja vapausasteiden määrä on $n_1 - n_2 - 2$ (Miller & Miller, 2010):

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sigma \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{Kaava 2}$$

$$\sigma^2 = \frac{(n_1 - 1)\sigma_1^2 + (n_2 - 1)\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad \text{Kaava 3}$$

Sarjojen varianssien erotessa toisistaan merkittävästi, lasketaan t-testimuuttujan arvo kaavasta 4 ja vapausasteiden määrä (v) kokonaislukuna kaavasta 5 (Miller & Miller, 2010):

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad \text{Kaava 4}$$

$$v = \frac{\left(\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\sigma_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{\sigma_2^4}{n_2^2(n_2-1)}} \quad \text{Kaava 5}$$

F-testi 12,3% TCP seostetulle materiaalille ja 29 °C muotille kaavasta 1 sijoittamalla arvot ja vertaamalla kriittiseen F-arvoon (2,3 vapausastetta sekä 95% todennäköisyydellä ($P=95\%$)):

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} = \frac{0,070 \%^2}{0,059 \%^2} = 1,41581744 < F_{2,3,P=95\%} = 16,04$$

Tuloksesta nähdään sarjojen olevan samankaltaisia variansseiltaan, joten sovelletaan kaavoja 2 ja 3 t-testimuuttujan laskemiseen. Vapausasteita t-testimuuttujalla on $3+4-2=5$. Kriittinen kaksisuuntainen t-arvo 5 vapausasteella ja valitulla $P=99\%$ mm. (Miller & Miller, 2010) taulukko A.2 on 4,03. Yhdistetty keskihajonta on laskettavissa:

$$\sigma^2 = \frac{(n_1-1)\sigma_1^2 + (n_2-1)\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{(3-1) \cdot 0,070 \%^2 + (4-1) \cdot 0,059 \%^2}{3+4-2}$$

$$\sigma^2 = 4,064 \cdot 10^{-7} \%^2 \Leftrightarrow \sigma = \sqrt{4,064 \cdot 10^{-7} \%^2} = 0,000637495\%$$

ja t-testimuuttujan laskennassa huomioidaan keskiarvojen erotuksen itseisarvo:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sigma \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} = \frac{|11,69\% - 12,27\%|}{0,000637495\% \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{4}}} = \frac{|-0,59|}{0,000637495\% \sqrt{\frac{4+3}{12}}} = \frac{0,59}{0,000637495\% \sqrt{\frac{7}{12}}} = 12,02708335 > 4,03$$

Tulokset poikkeavat toisistaan yli 99% todennäköisyydellä.

Vastaavasti F-testi 12,3% TCP seostetulle materiaalille ja 40 °C muotille kaavasta 1 sijoittamalla arvot ja vertaamalla kriittiseen F-arvoon (3,2; $P=95\%$):

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} = \frac{0,059 \%^2}{0,007 \%^2} = 70,4047003 > F_{3,2,95\%} = 39,17$$

Varianssit poikkeavat merkittävästi, joten sovelletaan kaavoja 4 t-testimuuttujan laskemiseen:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} = \frac{12,2723 \% - 12,2668 \%}{\sqrt{\frac{0,059 \%^2}{4} + \frac{0,007 \%^2}{3}}} = \frac{0,0054190}{\sqrt{1,64972 \cdot 10^{-9} + 8,7111 \cdot 10^{-8}}} = \frac{0,0054190}{\sqrt{8,87608 \cdot 10^{-8}}}$$

$$t = \frac{0,0054190}{0,000297927} = 0,181889619$$

$$t \approx 0,182$$

ja kaavaa 5 vapausasteiden laskemiseen:

$$v = \frac{\left(\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\sigma_1^4}{n_1^2(n_1-1)} + \frac{\sigma_2^4}{n_2^2(n_2-1)}} = \frac{\left(\frac{0,007 \%^2}{3} + \frac{0,059 \%^2}{4}\right)^2}{\frac{0,007 \%^4}{3^2(3-1)} + \frac{0,059 \%^4}{4^2(4-1)}}$$

$$v = \frac{\left(8,7111 \cdot 10^{-8} + 1,64972 \cdot 10^{-8}\right)^2}{\frac{0,007 \%^4}{9 \cdot 2} + \frac{0,059 \%^4}{16 \cdot 3}} = \frac{7,87847 \cdot 10^{-15}}{2,72158 \cdot 10^{-18} + 3,79417 \cdot 10^{-15}} = \frac{7,87847 \cdot 10^{-15}}{3,79689 \cdot 10^{-15}}$$

$$v = 2,074981428 \approx 2$$

Taulukoitu kriittinen t-arvo kahdella vapausasteella ja $P=99\%$ on 9,92, joten tulokset eivät poikkea 99% todennäköisyydellä. Taulukko 2 esittää lasketut t-testimuuttujien arvot. Taulukosta nähdään että vain 29 °C muotin lämpötilalla 12,3% β-TCP seostetulla materiaalilla sauvan ääripään seosainepitoisuus eroaa yli 99% todennäköisyydellä pelletistä.

Taulukko 2. Lasketut t-testi arvot eri materiaaleille eri muotinlämpötiloilla. Vain 12,3% β-TCP seostus 29 °C muotissa seosaine segregoituu ruiskuvalussa yli 99% todennäköisyydellä.

	12% TCP seostettu		9% HMW seostettu	
T_{muotti}	29 °C	40 °C	-	40 °C
F_{testi}	1,42	70,40	11,14	5,59
$F_{\text{kriittinen}(95\%)}$	16,04	39,17	39,17	39,17
t_{testi}	12,03	0,18	1,47	1,37
vapausasteet	5	2	5	5
$t_{\text{kriittinen } P=99\%}$	4,03	9,92	4,03	4,03

Taivutus tuloksien tilastollista merkittävyyttä voidaan arvioida 2-suuntaisen Studentin t-testin avulla. Tilastollisen merkittävyyden analysointi on mielenkiintoista ei pelkästään eri seosainesten välillä vaan myös ruiskuvaluparametrien merkittävyyden hahmottamiseksi. Taulukko 3 esittää t-testin tulokset.

Taulukko 3. Taivutuslujuuden tilastollisen merkittävyyden (P=95%) vertailu 2-suuntaisella t-testillä.

materiaali ruiskuvalu (f ₁ /f ₂ + f _{temmin})	Seostamaton NW3052D		Seostamaton NW3052D		8,6% LMW seostus		8,6% LMW seostus		12,3% β-TCP seostus		8,6% LMW seostus		9,1% HMW seostus		9,1% HMW seostus		12,3% β-TCP seostus		8,6% LMW seostus		9,1% HMW seostus		12,3% β-TCP seostus		
	(180/205 + 29) °C	(195/223 +) °C	(180/205 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C	(188/218 + 29) °C
	108,433	99,220	108,433	104,351	104,351	104,351	100,954	104,351	100,954	102,389	104,351	99,220	103,440	103,440	100,954	103,440	100,954	103,440	100,954	102,389	104,351	103,440	103,440	100,954	93,246
	108,917	100,986	108,917	103,395	103,395	103,395	99,273	103,395	99,273	99,959	103,395	100,086	103,321	103,321	100,086	103,321	100,086	103,321	100,086	99,273	103,321	103,321	100,086	97,046	
	108,407	100,963	108,407	100,613	100,613	100,613	103,066	103,066	103,066	100,341	100,613	100,963	102,689	102,689	100,963	102,689	100,963	102,689	100,963	99,757	104,990	103,066	103,066	80,244	
	107,546	102,012	107,546	99,883	99,883	99,883	104,990	99,883	104,990	99,072	99,883	102,012	99,747	99,747	104,990	99,747	104,990	99,747	104,990	101,576	104,990	104,990	104,990	70,317	
	108,202	101,473	108,202	101,571	101,571	101,571	105,438	101,571	105,438	101,879	101,571	101,473	101,571	101,571	101,473	101,571	101,473	101,571	101,473	97,904	101,571	101,571	101,571	62,633	
	100,844	100,844	100,844	101,576	101,576	101,576	98,858	101,576	98,858	100,765	101,576	100,844	101,793	101,793	100,844	101,793	100,844	101,793	100,844	101,576	101,576	101,576	101,576	72,370	
	101,533	101,435	101,533	102,329	102,329	102,329	84,505	102,329	84,505	101,311	101,533	101,533	101,533	101,533	101,533	101,533	101,533	101,533	101,533	101,435	101,533	101,533	101,533	91,798	
	100,460	101,435	100,460	98,009	98,009	98,009	85,161	98,009	85,161	100,143	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	100,460	85,161	
	101,097	101,097	101,097	101,733	101,733	101,733	86,432	101,733	86,432	101,938	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	101,097	85,161	
	100,620	100,620	100,620	85,371	85,371	85,371	85,371	85,371	85,371	101,733	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	100,620	85,371	
	100,718	100,718	100,718	105,979	105,979	105,979	105,979	105,979	105,979	101,733	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	100,718	82,4 MPa
ko	108,3 MPa	100,9 MPa	108,3 MPa	101,6 MPa	101,6 MPa	101,6 MPa	95,3 MPa	101,6 MPa	95,3 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	100,9 MPa	82,4 MPa
d	0,497 MPa	0,743 MPa	0,497 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,09 MPa	1,81 MPa	0,743 MPa	1,09 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	1,81 MPa	13,6 MPa
n	5	12	5	10	10	10	12	10	12	9	10	12	9	10	12	10	12	10	12	10	12	10	12	10	7
F _{voipus}	2,24	13,33	2,24	26,78	26,78	26,78	5,96	26,78	5,96	2,77	26,78	159,56	2,77	26,78	159,56	26,78	159,56	26,78	159,56	2,77	26,78	159,56	26,78	2,09	
F _{voipus} seostet	11,4	9,4	11,4	10,9	10,9	10,9	9,11	10,9	9,11	9,8	10,9	10,11	9,8	10,9	10,11	10,11	10,11	10,11	10,11	9,8	10,11	10,11	10,11	6,9	
F _{voipus} 95%	8,844	8,905	8,844	3,964	3,964	3,964	3,588	3,964	3,588	4,357	3,964	3,526	4,357	3,964	3,526	3,526	3,526	3,526	3,526	4,357	3,964	3,526	3,526	3,881	
hajonta	78,22043886	10,84396933	78,22043886	2,28939367	2,28939367	2,28939367	1,234194571	2,28939367	1,234194571	3,567033257	2,28939367	2,05476562	3,567033257	2,28939367	2,05476562	2,05476562	2,05476562	2,05476562	2,05476562	3,567033257	2,28939367	2,05476562	2,05476562	2,22405665	
F _{voipus} seostet	15	9	15	10	10	10	10	10	10	17	10	10	17	10	10	10	10	10	10	17	10	10	10	10	7
F _{voipus} 95%	2,131449546	2,26157163	2,131449546	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,109815578	2,228138852	2,228138852	2,109815578	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,109815578	2,228138852	2,228138852	2,228138852	2,297951567	
Tilastollisesti merkitsevä:	ERO	ERO	ERO	ERO	ERO	ERO	Ei EROA	ERO	Ei EROA	ERO	Ei EROA	Ei EROA	ERO	Ei EROA	Ei EROA	Ei EROA	Ei EROA	Ei EROA	Ei EROA	ERO	Ei EROA	Ei EROA	Ei EROA	Ei EROA	ERO

Tuloksista nähdään seostamattoman materiaalin taivutuslujuuden eroavan seostetuista materiaaleista, vaikka vertailu 12,3% β-TCP puuttuu. Mielenkiintoinen havainto on etteivät LMW- ja HMW- seostukset sekä HMW- ja β-TCP- seostukset eroa toisistaan tilastollisesti merkittävästi (P=95%). Vain LMW -seostuksessa nähdään parhaiden ruiskuvaluparametrien välillä tilastollisesti merkittävä ero.