



# Viskosimetrin käyttöönotto

Anna Kaijalainen

OPINNÄYTETYÖ  
Kesäkuu 2023

Laboratoriotekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikan tutkinto-ohjelma

KAIJALAINEN, ANNA:  
Viskosimetrin käyttöönotto

Opinnäytetyö 46 sivua, joista liitteitä 7 sivua  
Kesäkuu 2023

---

Opinnäytetyö tehtiin biomateriaalit-laboratorioon Tampereen yliopiston Lääketieteen ja terveysteknologian tiedekunnan BioMediTech-tutkimusyksikköön. Lääketieteen ja terveysteknologian tiedekunnan tutkimuksissa yhdistyy lääketieteen, biotieteiden ja tekniikan osaaminen, kun kehitellään uusia ratkaisuja ja innovaatioita terveyteen ja hyvinvointiin.

Opinnäytetyön tavoitteena oli ottaa rolling ball -viskosimetri käyttöön ja luoda laitteelle helpokäyttöinen työohje. Tarkoituksena oli tehdä laitteella referenssimittauksia sekä vertailla rolling ball -viskosimetrin ja kapillaariviskosimetrin välisiä tuloksia, jotta nähtiin, voidaanko laitteilla saada yhteneviä tuloksia. Lisäksi tarkoituksena oli tehdä validointi sekä kirjoittaa työohje.

Työssä käytettiin mittauksissa yhtä referenssinäytettä, jolle tehtiin myös vertailumittauksissa mittauksia useammassa eri kulmassa. Vertailumittauksissa mitattiin neljä näytettä rolling ball- ja kapillaariviskosimetrillä. Tuloksia vertailemalla selvitettiin laitteiden välinen vertailukelpoisuus ja kulma, jolla saatiin vastaavia tuloksia rolling ball -viskosimetrillä. Validoinnissa käytettiin kolmea näytettä, joilla oli eri viskositeetit. Validoinnin parametreinä oli uusittavuus, toistettavuus ja toistotarkkuus. Validointi saatiin tehtyä suunnitellusti ja kahdelle näytteelle saatiin onnistuneet tulokset.

Saatujen tulosten pohjalta laite voidaan ottaa käyttöön laboratoriossa ja tehdyn työohjeen pohjalta laitetta voidaan käyttää nyt omatoimisesti. Kehitysehdotuksina laitteen ergonomisemman käytön kannalta ovat erillisen näppäimistön ja näytön hankkiminen. Laitteen toiminnan parantamiseen liittyvänä kehitysehdotuksena on kultapallojen hankkiminen, validoinnin laajentaminen eri materiaaleille sekä eri kulmien testaaminen.

Työohje tulee vain laboratorion omaan käyttöön. Osa työn näytetiedoista oli salassa pidettäviä.

---

Asiasanat: reologia, viskositeetti, viskosimetri, polymeeri

## ABSTRACT

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

KAIJALAINEN, ANNA:  
Introduction of Viscometer

Bachelor's thesis 46 pages, appendices 7 pages  
June 2023

---

This thesis was conducted with the Laboratory for Biomaterials in the BioMed-iTech Research group. The BioMediTech Research group is a part of Faculty of Medicine and Health Technology of Tampere University. Research by the Faculty of Medicine and Health Technology combines the expertise in medicine, biosciences and technology when developing fresh solutions and innovations for health and wellbeing.

The purpose of this study was to take a rolling ball viscometer into use at the Laboratory for Biomaterials and to create a work instruction for the device. The objective of this thesis was to measure reference samples with the rolling ball viscometer, compare the results between the rolling ball viscometer and the capillary viscometer, to see if the devices were able to achieve consistent results. In addition, the aim was to validate and to write the work instruction.

One reference sample was used for the reference measures. The same sample was used when testing different angles for the rolling ball viscometer. Four samples were measured with both viscometers and compared to determine the comparability between the devices. Also, different angles of the rolling ball viscometer were used to determine which angle gave corresponding results with the capillary viscometer. Three samples with different viscosity values were used for the validation. The parameters used for validation were reproducibility, reliability, and precision. Validation was conducted as planned, and the results were successful for two of the samples.

Based on the results obtained, the device can be used in the Laboratory for Biomaterials. The device can now be used independently with the help of the new work instruction. For further development, the acquisition of a detachable keyboard and display is suggested to improve ergonomics. Further research could be done for varied materials and using more variable angles.

The work instruction is only available for the Laboratory for Biomaterials. The thesis contained confidential sample information.

---

Key words: rheology, viscosity, viscometer, polymer

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	6
2	TEORIA .....	8
2.1	Polylaktidi – biohajoava polymeeri .....	8
2.2	Reologian perusteet .....	9
2.2.1	Newton-Stokesin ja Hooken lait .....	10
2.2.2	Newtonin ja ei-Newtonin nesteet .....	11
2.3	Viskositeetti ja elastisuus .....	12
2.3.1	Dynaaminen ja kinemaattinen viskositeetti .....	13
2.3.2	Sisäinen viskositeetti .....	14
2.4	Viskositeetin mittaaminen .....	14
2.4.1	Kapillaariviskosimetrin periaate .....	15
2.4.2	Rolling ball -viskosimetrin periaate .....	16
2.5	Validointi .....	17
2.5.1	Toistettavuus .....	17
2.5.2	Toistotarkkuus .....	18
2.5.3	Uusittavuus .....	19
3	KOKEELLINEN OSA .....	20
3.1	Työssä käytetty laite .....	20
3.2	Menetelmän testaus .....	21
3.3	Vertailumittaukset .....	22
3.4	Referenssinäytteiden mittaus .....	23
3.5	Validoinnin mittaukset .....	23
3.6	Työohjeen luominen .....	24
4	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU .....	25
4.1	Menetelmän testauksen tulokset .....	25
4.2	Vertailutulokset .....	27
4.3	Referenssinäytteiden tulokset .....	30
4.4	Validoinnin tulokset .....	31
5	POHDINTA .....	34
	LÄHTEET .....	37
	LIITTEET .....	40
	Liite 1. Rolling ball -viskosimetrin vertailumittauksen tulokset .....	40
	Liite 2. Näytteen 2 kulmavertailun tulokset .....	41
	Liite 3. Näytteen 4 rolling ball -viskosimetrin tulokset .....	42
	Liite 4. Näytteen 2 referenssimittauksen tulokset .....	43
	Liite 5. Näytteen 3 tulokset .....	44

Liite 6. Näytteen 4 tulokset.....	45
Liite 7. Näytteen 1 tulokset.....	46

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Tampereen yliopiston Lääketieteen ja terveysteknologian tiedekunnan BioMediTech-tutkimusyksikön biomateriaalit-laboratoriossa Hervanassa. Lääketieteen ja terveysteknologian tiedekunta keskittyy biomateriaaleihin, biomittauksiin, biokuvantamiseen, immunologiaan, kliiniseen lääketieteeseen, kudosteknologiaan, laskennallisiin järjestelmiin, mallintamiseen sekä solu- ja molekyylibiologiaan. Tutkimuksissa yhdistyy lääketieteen, biotieteiden ja tekniikan osaaminen, kun kehitellään uusia ratkaisuja ja innovaatioita terveyden ja hyvinvoinnin edistämiseksi. (Tampereen yliopisto n.d.)

Biomateriaalit-laboratoriossa toimii kolme tutkimusryhmää, joista yksi on Biomaterials and Tissue Engineering Group (biomateriaalit ja kudostekniikan tutkimusryhmä). Tutkimusryhmän tutkimukset painottuvat synteettisten ja biologisesti muunneltujen materiaalien, kuten bioabsorboituvien polymeerien, hydrogeelien ja bioaktiivisten lasien tutkimiseen (Centre of Excellence in Body-on-Chip Research n.d.). Laboratorion tilat, laitteet ja työvälineet ovat erikois-, diplomityö- ja väitöskirjatyön tekijöiden käytössä. Laboratoriossa tehdään myös tutkimustyötä ja tilaustutkimusta. Laboratorion tiloista löytyy muun muassa analyysi-, prosessointi- ja pimeä laboratorio.

Työssä selvitetään pyörivä pallo - eli rolling ball -viskosimetrin mahdollisuutta korvata käytössä oleva, käyttöikänsä päätyyn tullut kapillaariviskosimetri. Rolling ball -laitteella pystyttäisiin mittaamaan automaattisyöttäjän avulla useampi näyte samassa mittausajossa, jonka lisäksi se mahdollistaisi mittaukset yön aikana. Laitteella on myös nopeampi ajoaika ja se kuluttaa liuotinta vähemmän kuin kapillaariviskosimetri.

Opinnäytetyön tavoitteena on ottaa uusi rolling ball -viskosimetri käyttöön ja luoda laitteelle helppokäyttöinen työohje. Tarkoituksena on tehdä referenssinäytteellä mittauksia ja vertailla rolling ball -viskosimetrin tuloksia kapillaariviskosimetrin tuloksiin. Mittauksissa tutkitaan myös rolling ball -viskosimetrin mittauskulman vaikutusta tuloksiin. Vertailumittauksilla halutaan selvittää, saadaanko laitteilla yhte-

neviä tuloksia ja millä mittauskulmalla tulokset vastaavat eniten kapillaariviskosimetrin tuloksia. Lisäksi tarkoituksena on tehdä validointia, johon on valittu parametreiksi uusittavuus, toistettavuus ja toistotarkkuus. Lopuksi laitteelle kirjoitetaan suomenkielinen työohje.

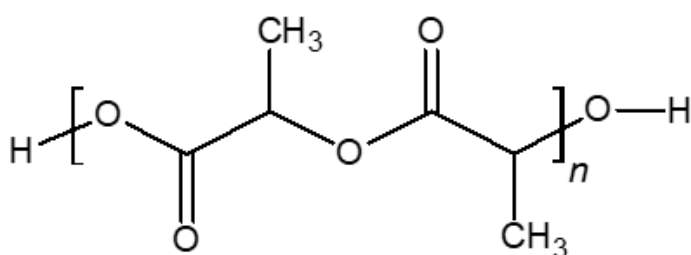
Osa näytteistä ja niiden tiedoista oli salassa pidettäviä, joten käytetyistä näytteistä ei ole tarkemmin opinnäytetyössä kerrottu. Työohjeen sisältö on käsitelty kokeellisessa osuudessa, mutta itse työohje jää pelkästään toimeksiantajan käyttöön.

## 2 TEORIA

### 2.1 Polylaktidi – biohajoava polymeeri

Polymeerit ovat molekyyliketjuja, jotka koostuvat sadoista tai tuhansista toisiinsa liitetystä monomeereistä tai kemiallisista perusyksiköistä (Denn 2008, 1). Polymeerejä on runsaasti biologisissa materiaaleissa ja ne ovat yhä tärkeämpiä terveysteknologian, lääketieteen ja bioteknologian aloilla. Niitä käytetään muun muassa implanteihin, lääkinnällisiin laitteisiin ja diagnostiikkaan. (Pearce 1995, 3.) Polylaktidipohjaiset materiaalit ovat uusiutumisen kannalta lupaavimpia synteettisiä materiaaleja (Hakkarainen & Finne-Wistrand 2011, VII).

Polylaktidi (PLA) on termoplastinen alifaattinen polyesteri (Hakkarainen & Finne-Wistrand 2011, 1). Termoplastiset, eli kestumuovit, ovat lämmittäessä uudelleen muovattavia polymeerejä (Greene 2014, 89). Alifaattinen on avoketjuinen yhdiste. Alifaattisesta yhdisteestä käytetään myös nimeä ei-aromaattinen. Vain aromaattisilla yhdisteillä voi olla rakenteessa bentseenirengas. (Bhimabhai 2018.) Kuviossa 1 on esitetty PLA:n kemiallinen rakenne.



KUVIO 1. Polylaktidin kemiallinen rakenne (Hakkarainen & Finne-Wistrand 2011, 2, muokattu).

PLA:ta on käytetty enimmäkseen biolääketieteen sovelluksissa, mutta sen käyttö on lisääntynyt sen uusiutuvuuden ja hajoavuuden takia. Laktidimonomeeri esiintyy kolmessa muodossa, kahtena stereomeerinä L- ja D-laktidina sekä raseemisena D,L-laktidina (mesolaktidi), joka on optisten isomeerien L- ja D-laktidin seos. (Hakkarainen & Finne-Wistrand 2011, 1.) Kiraalisella maitohapolla on kaksi optista isomeeriä L(+) ja D(-), joista L(+) on sen yleisin muoto (Greene 2014, 85).



Laktidiyksiköiden kiraalisuus mahdollistaa keinon säädellä sen hajoamisnopeuksia sekä fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia (Hakkarainen & Finne-Wistrand 2011, 1).

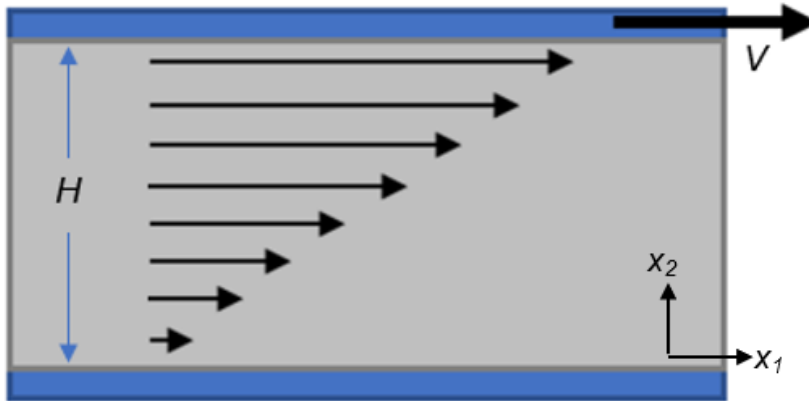
PLA:ta käytetään usein kopolymerinä tai polymeerisekoitteina, jotta sen ominaisuudet saadaan optimoituja ja PLA:n käyttökohteiden vaatimukset täytettyä. Kopolymerit ovat polymeerejä, jotka on muodostettu kahdesta tai useammasta eri monomeeristä. Polymeerisekoitteista puhutaan, kun on yhdistetty kahta eri polymeeriä yhdeksi. (Hakkarainen & Finne-Wistrand 2011, 3.)

Kahdesta maitohappomolekyylistä saadaan vettä poistamalla laktidia, joka polymerisoidaan PLA:ksi (Greene 2014, 85). Laktidi/maitohappo polymerisoidaan kahdella päämekanismilla, renkaanavauspolymerisaatiolla (ROP) ja polykondensaatiolla. Suorassa polykondensaatioissa maitohappomonomeerien ja oligomeerien hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmät reagoivat muodostaen polylaktidia. Renkaanavauspolymerisaatioissa rengasrakenteinen monomeeri avataan katalysaattorin avulla. Biolääketieteellisissä sovelluksissa käytetään useimmiten ROP-menetelmää polylaktidin valmistamiseksi, koska siinä on helpompi hallita reaktiota ja polylaktidin kemialla. Koska ROP-menetelmän reaktiossa pystytään hallitsemaan polymeerin kemialla, voidaan sillä myös vaikuttaa polymeerin ominaisuuksiin. (Hakkarainen & Finne-Wistrand 2011, 7–9.)

## 2.2 Reologian perusteet

Reologia perinteisesti määritellään aineen muodonmuutoksen ja virtausten tutkimiseksi (Denn 2008, 11; Morrison 2001, 1; Malkin & Iseyev 2022, 3). Määritelmä on kuitenkin moniselitteinen ja se vastaa osittain jatkuvan aineen - eli kontinuumimekaniikkaa, joka perustuu muodonmuutoksen ja jännityksen väliseen suhteeseen. Reologia pohjautuu kontinuumimekaniikkaan, mutta siinä ei erotella reologisia erityispiirteitä. (Malkin & Iseyev 2022, 3, 39.) Reologisissa tutkimuksissa on mieluummin kyse aineen ominaisuuksista, jotka määrittävät sen käyttäytymistä, eli aineen reaktiosta virtaukseen ja muodonmuutokseen, kuin suoraan aineen muodonmuutoksesta ja virtaamisesta (Malkin & Iseyev 2022, 3). Yksinkertainen

leikkausvirtaus on reologian parametri, jossa virtaus tapahtuu kahden samansuuntaisen levyn välissä (kuvio 2). Virtauksessa nesteen eri kerrokset liukuvat toistensa päällä, eivätkä sekoitu keskenään. (Morrison 2001, 74.)



KUVIO 2. Yksinkertainen leikkausvirtaus (Morrison 2001, 74, muokattu).

Kuviossa 2 päällimmäistä levyä liikutetaan vakionopeudella  $V$  suuntaan  $x_1$ . Neste liikkuu levyn kanssa samaan suuntaan, mutta nuolet kuvaavat kasvavaa nopeutta suuntaan  $x_2$ . Nopeus riippuu levyjen välisestä sijainnista  $H$  ja suurin nopeus on lähimpänä liikutettavaa levyä. (Morrison 2001, 106–107.)

Reologiset tutkimukset painottuvat monimutkaisten nesteiden virtauskäyttäytymiseen. Monimutkaisia nesteitä ovat muun muassa polymeerit, suspensiot, emulsiot ja liimat. Tämän tyyppisten materiaalien jännityksen ja muodonmuutoksen välinen suhde eroaa Newtonin viskositeettilaista, joka kuvaa Newtonin nesteiden leikkautuvuuskäyttäytymistä. (Morrison 2001, 1.) Newtonin viskositeetilaki käsitellään luvussa 2.3.1. Monimutkaiset nesteet eivät myöskään noudata Hooken elastisuuden lakia, joka on metallien ja muiden elastisten materiaalien jännityksen ja muodonmuutoksen välinen suhde (Morrison 2001, 1).

### 2.2.1 Newton-Stokesin ja Hooken lait

Newton oli pohtinut nesteiden kykyä vastustaa astiassa pyörivää sylinteriä. Tämän ajatuksen pohjalta Stokes muodosti yleisen nestemäisen käyttäytymisen lain, joka tunnetaan nykyään Newton-Stokesin lakina. Newton-Stokesin lain mukaan muodonmuutosnopeuden odotetaan olevan verrannollinen jännitykseen ja

vakiokerrointa kutsutaan viskositeetiksi. Kyseisessä laissa oletetaan, että nesteiden virtaamisessa virtauksen vastustaminen on verrannollinen (liikkeen) nopeuteen. (Malkin & Iseyev 2022, 2.)

Hooke taas laati samanlaisen ehdotuksen kiinteiden aineiden ominaisuuksista. Bernoulli ja myöhemmin Euler käänsivät Hookein mukaan nimetyn lain nykymuotoon. Tämän lain mukaan kiinteiden aineiden muodonmuutoksessa jännitys on suhteessa muodonmuutokseen. Molemmat mallit edustavat monien olemassa olevien materiaalien ominaisuuksia ja toimivat hyvin kuvaillessaan käyttäytymistä huomattavan tarkasti. (Malkin & Iseyev 2022, 2.)

Reologia käsittelee materiaaleja, joilla on Newton-Stokesin ja Hooken mallien kuvaamattomia ominaisuuksia (Malkin & Iseyev 2022, 3). Reologisissa mittauksissa muodonmuutosvoima ilmaistaan jännityksenä eli voima pintayksikköä kohti (De Vicente 2012, 5). Reologia nojaa ajatukseen, jonka mukaan todellisuudessa on olemassa ei-Newtonilaisia ja ei-Hookelaisia materiaaleja (Malkin & Iseyev 2022, 2).

### **2.2.2 Newtonin ja ei-Newtonin nesteet**

Matalamolaaariset nesteet ja kaasut kuuluvat Newtonin nesteisiin. Newtonin nesteet palaavat alkuperäiseen muotoon, kun jännitys poistetaan ja ne käyttäytyvät Newtonin viskositeettilain mukaan. Newtonin nesteiden viskositeetti on materiaallivakio, joka on riippuvainen paineesta ja lämpötilasta, mutta ei leikkausnopeudesta, jolloin leikkausjännitys ja leikkausnopeus ovat suoraan verrannollisia toisiinsa vakiolämpötilassa ja -paineessa. (Denn 2008, 11–12; Morrison 2001, 4.) Leikkausjännitys on materiaalin pintaan kohdistuva yhdensuuntainen jännitys ja leikkausnopeus on nopeus, jolla etenevä leikkausmuodonmuutos kohdistetaan materiaaliin (Mezger 2021, 22–23).

Monimutkaiset nesteet, kuten polymeerit ja suspensiot, ovat yleensä ei-Newtonilaisia (Denn 2008, 11–12). Ei-Newtonin nesteillä viskositeetti riippuu leikkausnopeudesta. Leikkausohenemisesta puhutaan, kun viskositeetti pienenee leikkausnopeuden kasvaessa ja leikkauspaksuuntumisesta puhutaan, kun viskositeetti

kasvaa leikkausnopeuden kasvaessa. (Morrison 2001, 3; Tanner 2002, 5.) Yksi ei-Newtonin nesteen määrite on myötöraja, joka on materiaalin taipumus virrata vasta kun jännitys on ylittänyt tietyn kynnyksen. Myötöraja on leikkausjännitysarvo, jonka yläpuolella materiaali käyttäytyy nestemäisesti ja alapuolella kiinteästi. (Mezger 2021, 47; Morrison 2001, 4.)

### **2.3 Viskositeetti ja elastisuus**

Viskositeetti on materiaalin ominaisuus vastustaa muodonmuutosta muodonmuutosnopeuden kasvaessa (SFS-EN 12092 2001, 5). Se on reologiaa tunnetumpi määrite, jolla on kvalitatiivisesti erilaisia ominaisuuksia Newtonilaisille ja ei-Newtonilaisille nesteille. Suurin osa viskositeetin mittaamiseen käytettävistä laitteista rajoittuvat Newtonin nesteiden käyttöön. (Morrison 2001, 2.) Viskositeetti määritellään leikkausjännityksen ja leikkausnopeuden suhteeksi (Denn 2008, 11–12).

Elastisuus on materiaalin kyky varastoida muodonmuutosenergiaa. Sitä voidaan pitää materiaalin kykynä saada alkuperäinen muotonsa takaisin muodonmuutoksen jälkeen. (De Vicente 2012, 5.) Jos jännityksen poistamisen jälkeen materiaali ei palaakaan takaisin alkuperäiseen muotoonsa, kutsutaan sitä plastiseksi, eli muovautuvaksi materiaaliksi (Malkin & Iseyev 2022, 251). Klassisen lineaarisoidun elastisuusteorian mukaan, joka on elastisuuden matemaattinen määritelmä, leikkattavan materiaalin jännitys katsotaan olevan verrannollinen leikkausvoiman määrään (Tanner 2002, 20).

Materiaali reagoi käytettyyn voimaan osoittamalla joko elastista tai viskoosista käyttäytymistä, tai yleisemmin molempien mekanismien yhdistelmää. Yhdistettyä käyttäytymistä kutsutaan viskoelastisuudeksi. (De Vicente 2012, 5.) Materiaalit ovat usein sekä viskoosisia että elastisia. Useimmissa materiaaleissa on sopivissa olosuhteissa viskositeetin ja elastisuuden ominaisuuksia, eli erot kiinteän ja nestemäisen sekä viskoosin ja elastisen välillä eivät ole absoluuttisia materiaalityypeillä. (Tanner 2002, 20.)

### 2.3.1 Dynaaminen ja kinemaattinen viskositeetti

Newtonin viskositeetilain mukaan leikkausjännityksen ja yksinkertaisen leikkausvirtauksen nopeusgradientin välinen suhteellisuustekijä tunnetaan dynaamisena viskositeettina (Gurrie 1993, 27; SFS-EN ISO 1628-1 2021, 5). Monissa virtaus-tilanteissa sekä kitka- että inertiavoimat ovat tärkeitä. Koska nämä voimat riippuvat dynaamisen viskositeetin ja tiheyden fyysisistä ominaisuuksista, on hyödyllistä määritellä ominaisuus, jota kutsutaan kinemaattiseksi viskositeetiksi  $\nu$ . (Duckworth 1977, 12.) Kinemaattinen viskositeetti voidaan laskea kaavalla 1.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (1)$$

jossa  $\eta$  on dynaaminen viskositeetti ja  $\rho$  on tiheys (Duckworth 1977, 12). Dynaamisen viskositeetin kaava voidaan johtaa Newtonin viskoosin virtauksen laista, jossa sanotaan, että täysin nestemäisen materiaalin leikkausnopeus on verrannollinen leikkausvoimaan. (SFS-EN 12092 2002, 12.) Dynaaminen viskositeetti voidaan laskea kaavalla 2.

$$\eta = \frac{F}{A} \cdot \frac{dx}{dv}, \quad (2)$$

jossa  $\eta$  on dynaaminen viskositeetti,  $F$  on tangenciaalinen voima kahden yhdensuuntaisen tason välillä,  $A$  on tasot,  $dx$  on tasojen välinen matka ja  $dv$  on tasojen suhteellinen nopeus (SFS-EN 12092 2001, 12). Newtonin viskositeetin kaavasta 3 voidaan myös laskea dynaaminen viskositeetti.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (3)$$

jossa  $\tau$  on leikkausjännitys,  $\eta$  on dynaaminen viskositeetti ja  $\dot{\gamma}$  on leikkausnopeus tai nopeusgradientti (SFS-EN ISO 1628-1 2021, 5). Kun viskositeetin mittaamisessa käytetään palloa, lasketaan dynaaminen viskositeetti kaavalla 4 (SFS-EN ISO 12058-1 2018, 9).

$$\eta = K(\rho_1 - \rho_2) \cdot t, \quad (4)$$

jossa,  $K$  on laitteen kalibrointi vakio,  $\rho_1$  on pallon tiheys,  $\rho_2$  on liuoksen tiheys ja  $t$  on aika, jonka pallo kulkee nesteen läpi (SFS-EN ISO 12058-1 2018, 9).

### 2.3.2 Sisäinen viskositeetti

Viskositeetillä tarkoitetaan yleensä Newtonilaista viskositeettia, jolloin leikkausjännityksen suhde nopeusgradienttiin on vakio. Ei-Newtonilaisessa käyttäytymisessä, mikä on tavallista korkean konsentraation polymeeriliuoksilla, suhde vaihtelee leikkausnopeuden mukaan. Polymeeriliuoksille voidaan laskea suhteellinen viskositeetti  $\eta_r$  kaavalla 5. (SFS-EN ISO 1628-1 2021, 6.)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (5)$$

jossa  $\eta_0$  on liuottimen dynaaminen viskositeetti ja  $\eta$  on polymeeriliuoksen dynaaminen viskositeetti samassa lämpötilassa. Kun tiedetään suhteellinen viskositeetti, pystytään laskemaan sisäinen viskositeetti  $\eta_{inh}$  kaavalla 6. (SFS-EN ISO 1628-1 2021, 6–7.)

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{c}, \quad (6)$$

jossa  $\eta_r$  on suhteellinen viskositeetti ja  $c$  on polymeeriliuoksen konsentraatio (SFS-EN ISO 1628-1 2021, 7–8).

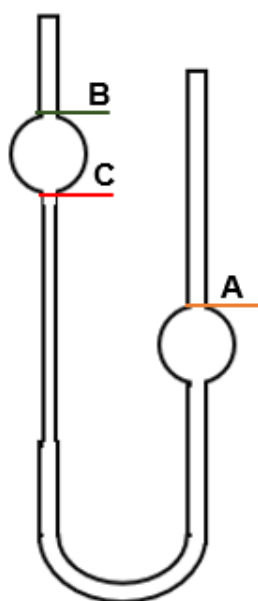
## 2.4 Viskositeetin mittaaminen

Dynaamisen viskositeetin mittaamiseen käytetään laitteita, joita kutsutaan viskosimetreiksi. Viskosimetrit jaetaan kolmeen kategoriaan: rotaativiskosimetreihin, kapillaariviskosimetreihin ja kuulaviskosimetreihin, johon myös rolling ball -viskosimetri kuuluu. (Anton Paar 2020, 26; Duckworth 1977, 230–235; Mezger 2021, 12–13.) Rotaativiskosimetrit mittaavat nesteen vääntövoimaa, kapillaariviskosimetrit mittaavat aikaa, jonka neste kulkee kahden pisteen välillä ja kuulaviskosimetrit mittaavat aikaa, jonka pallo kulkee nesteen läpi (Duckworth 1977, 230–

235; Mezger 2021, 12–13). Seuraavissa alakappaleissa on käsitelty tarkemmin kapillaari- ja rolling ball -viskosimetrejä.

### 2.4.1 Kapillaariviskosimetrin periaate

Kuviossa 3 on esitetty yksinkertaisesti kapillaariviskosimetrin toiminta. Putki täytetään näytteellä tasolle A, josta se imetään tasolle B. Imu pysäytetään ja nesteen annetaan valua tasolle C. (Duckworth 1977, 232.) Kapillaariviskosimetriin on erikokoisia putkia, joista sopivin valitaan mittaustarpeen mukaan. Putket valitaan näytteiden kinemaattisten viskositeettien mukaan. Esimerkiksi Ubbelohde-viskosimetrin putken 0C ja 0c kinemaattisen viskositeetin rajat ovat  $0,31\text{--}0,50\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . (SFS-EN ISO 1628-1 2021, 12.)



KUVIO 3. Kapillaariviskosimetrin periaate (Duckworth 1977, 233, muokattu).

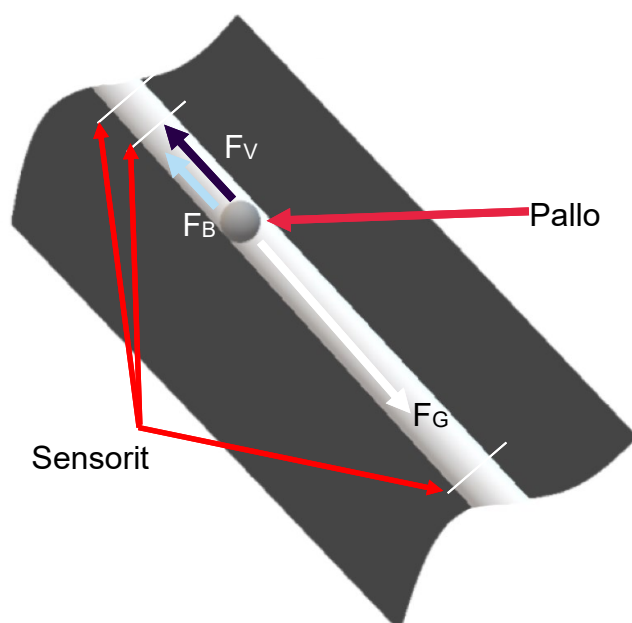
Liuottimen ja liuoksen ulosvirtausajat tasolta B tasolle C mitataan vakiolämpötilassa ja -paineessa samalla viskosimetrillä (Duckworth 1977, 232–233; SFS-EN ISO 1628-1 2021, 8). Koska tämä valuma-aika on suoraan verrannollinen viskositeettiin ja olettaen, että tiedetään suhteellisuudelle vakio, saadaan dynaaminen viskositeetti määritettyä. Vakio saadaan määritettyä kalibroimalla laite nesteellä, jonka viskositeetti tiedetään. (Duckworth 1977, 232–233.) Mittaukset tehdään tie-

tyssä lämpötilassa ja paineessa. Lämpötilaksi valitaan 25 °C aina kun on mahdollista. Lasikapillaari on upotettuna lämpöhauteeseen mittausten ajaksi, jotta lämpötila saadaan pidettyä tasaisena. (SFS-EN ISO 1628-1 2021, 11, 13.)

#### 2.4.2 Rolling ball -viskosimetrin periaate

Rolling ball -periaate perustuu kuulaviskosimetrin periaatteeseen (Anton Paar 2020, 26). Kuulaviskosimetrin menetelmä soveltaa Newtonin liikelakia voimatasapainon alaisena putoavaan palloon, kun se saavuttaa päätenopeuden. Näytteen viskositeetti korreloi sen läpikulkuajan kanssa, jonka pallo vaatii putoamiseen tietyllä matkalla. (Gore, Mazumder & Bit 2018, 901.) Mitattuun viskositeettiin vaikuttaa näytteen paino tai tiheys (Mezger 2021, 12).

Rolling ball -periaatteella suunniteltu viskosimetri mittaa pallon pyörimisaikaa nesteen läpi. Periaate perustuu painovoiman käyttöön liikkeellepanevana voimana. Pallo saatetaan pyörimään suljetun kapillaarin läpi, joka on täytetty nesteellä ja kallistettu määrättyyn kulmaan (kuvio 4). (Khandpur 2020, 235.)



KUVIO 4. Rolling ball -menetelmä (Anton Paar 2020, 26, muokattu).

Kuviossa 4  $F_G$  tarkoittaa painovoimaa,  $F_B$  on nesteen noste ja  $F_V$  on viskoosi/kitkavoima (Anton Paar 2020, 26). Kun painovoima vetää palloa alaspäin, palloon vaikuttava noste ja nesteen viskositeetti vastustavat painovoimaa. Mitä suurempi



viskoosinen voima on, sitä hitaammin pallo pyörii. Pallon käyttämä aika tietyn mittausmatkan kulkemiseen määrittää nesteen dynaamisen viskositeetin. Kahden mittauspisteen välinen aika määritetään valosähköisin keinoin. Pallon pyörimisnopeuteen voidaan vaikuttaa muuttamalla kapillaarin kaltevuuskulmaa. Rolling ball -viskosimetrit toimivat yleensä  $10^\circ$  ja  $80^\circ$  kaltevuuskulmissa. Pallon ja nesteen tiheydet ovat myös tunnettava, jotta saadaan tarkat viskositeettitulokset. (Khandpur 2020, 235.)

## 2.5 Validointi

Validointi on mittauksissa pitkään käytetty määrite, jonka avulla voidaan todeta, että käytettävä menetelmä toimii ja antaa luotettavia tuloksia. Lisäksi on ymmärrettävä menetelmän suorittamistapa ja pystyttävä todentamaan, että se on käytetyissä olosuhteissa tieteellisesti pätevä. Validointi perustuu pääasiassa sen ominaisuuksien, kuten mittausalueen, toteamisrajan, määritysrajan, lineaarisuuden, poikkeaman, saannon, häiriökestävyyden, mittausepävarmuuden, selektiivisyyden ja spesifisyyden, toistettavuuden, tarkkuuden sekä uusittavuuden mittaamiseen. (De Bièvre & Günzler 2005; Ehder 2005.) Validointia tehdessä laboratoriot voivat itse määritellä käytettävät parametrit tapauskohtaisesti (Hägg 2016). Seuraavissa alakappaleissa on kerrottu tarkemmin parametreistä toistettavuus, toistotarkkuus ja uusittavuus.

### 2.5.1 Toistettavuus

Validoinnin parametrilla toistettavuus tarkoitetaan täsmällisyyttä, eli kuinka suurta vaihtelua tulosten välillä esiintyy, kun mittaukset tehdään lyhyen aikavälin sisällä toistettavissa olosuhteissa. Toistettavuus määritellään tekemällä näytteistä useita rinnakkaismääryksiä ja tutkimalla tulosten hajontaa. Siitä käytetään usein myös termejä ajonaikainen tai päivänsisäinen tarkkuus. (De Bièvre & Günzler 2005; Ehder 2005; Hägg 2016.) Toistettavuusraja  $r$  saadaan laskettua kaavalla 7 (Magnusson & Örnemark 2014).

$$r = \sqrt{2} \cdot t \cdot s, \quad (7)$$

jossa kerroin  $\sqrt{2}$  kuvastaa kahden mittauksen välistä eroa,  $t$  on 2, kun määrittäminen tehdään 95 % luotettavuustasolla ja  $s$  on keskihajonta. Näin saadaan toistettavuusraja  $r$  laskettua kaavalla 8. (Magnusson & Örnemark 2014.)

$$r = 2,8 \cdot s, \quad (8)$$

jossa  $s$  on keskihajonta (Magnusson & Örnemark 2014). Keskihajonnan laskemiseen tarvitaan tulosten keskiarvo. Tulosten keskiarvo  $x$  voidaan laskea kaavalla 9. (Hiltunen ym. 2011.)

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (9)$$

jossa  $n$  on mittausten lukumäärä ja  $x_i$  on yksittäinen mittaustulos (Hiltunen ym. 2011). Tulosten keskiarvon avulla saadaan laskettua suhteellinen keskihajonta  $s$  kaavalla 10 (Fearn 2005; Hiltunen ym. 2011).

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}, \quad (10)$$

jossa  $n$  on mittausten lukumäärä,  $x_i$  on yksittäinen mittaustulos ja  $x$  on tulosten keskiarvo (Fearn 2005; Hiltunen ym. 2011).

## 2.5.2 Toistotarkkuus

Toistotarkkuutta seurataan laskemalla tulosten suhteellista keskihajontaa, eli saatujen mittaustulosten keskinäistä paikkaansa pitävyyttä. Toistotarkkuus on osa tarkkuuden määrittämistä ja se yhdistetään mittausten oikeellisuuden kanssa. Toistotarkkuus saadaan laskemalla tulosten suhteellinen keskihajonta. (Ehder 2005; Hägg 2016.) Suhteellinen keskihajonta eli *RSD* saadaan laskettua kaavalla 11 (Parsons, Ekman, Collette & Viant 2008).

$$RSD = \frac{s}{x} \cdot 100\%, \quad (11)$$

jossa  $s$  on tulosten keskihajonta ja  $x$  on tulosten keskiarvo.  $RSD$  tunnetaan myös nimellä variaatiokerroin (coefficient of variation) eli  $CV$ . (Parsons, Ekman, Collette & Viant 2008.) Suhteellisen keskihajonnan suositellaan yleisesti olevan alle 15 %. Joissain tapauksissa on kuitenkin käytetty myös rajana 10 % tai 20 %. (De Bièvre & Günzler 2005.)

Toistotarkkuus ja oikeellisuus luokitellaan validoinnissa yhdessä tarkkuudeksi (Ehder 2005). Tulosten oikeellisuutta voidaan tarkastella, kun on tiedossa referenssiarvo ja tulosten keskiarvo on laskettu. Poikkeavuus  $b$  saadaan laskettua kaavalla 12. (Magnusson & Örnemark 2014.)

$$b = \frac{x - x_{ref}}{x_{ref}} \cdot 100\%, \quad (12)$$

jossa,  $x$  on tulosten keskiarvo ja  $x_{ref}$  on referenssiarvon keskihajonta (Magnusson & Örnemark 2014). Poikkeaman suositellaan yleensä olevan välillä  $\pm 15\%$  (De Bièvre & Günzler 2005).

### 2.5.3 Uusittavuus

Uusittavuudesta puhutaan, kun mittaukset tehdään vaihtuvissa olosuhteissa. Kun muutetaan yhtä tai useampaa, kuten mittauslaitetta, suorituspaikkaa, suorittajaa tai muuta oleellista tekijää, tekemällä määritykset samalla menetelmällä. Validoinnissa pyritään määrittämään myös tulosten tarkkuutta. Käytetyn menetelmän laboratorion sisäistä uusittavuutta tutkitaan mittaamalla samaa näytettä pitkän aikavälin jälkeen, verrattuna yksittäisen mittauksen kesto aikaan. Tuloksista lasketaan keskihajonta. (Ehder 2005; Hägg 2016.)

### 3 KOKEELLINEN OSA

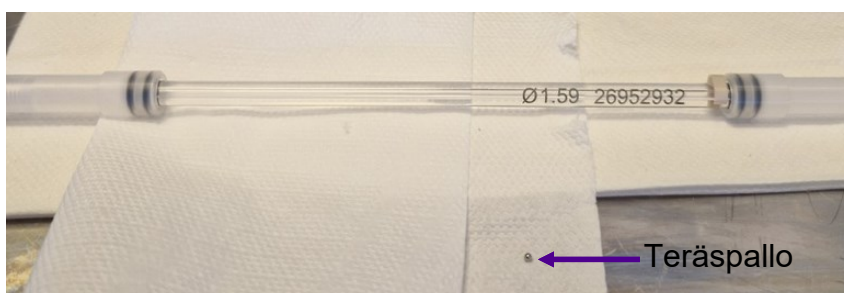
#### 3.1 Työssä käytetty laite

Kokeellisessa osassa käyttöönotettava laite oli Anton Paar rolling ball -viskosimetri (kuva 1). Laitteeseen, Lovis 2000 M/ME mikroviskosimetri, oli myös liitetty automaattinen näytteensyöttäjä Xsample 530. Automaattisessa näytteensyöttäjässä käytettiin 12 ml näyteputkia muovikorkeilla.



KUVA 1. Anton Paar rolling ball -viskosimetri ja näytteensyöttäjä Xsample 530 (Kuva: Anna Kaijalainen 2023).

Viskosimetrin sisällä on lasinen kapillaari, jonka sisällä teräspallo ja näyte liikkuvat (kuva 2). Kapillaarin sisällä mitattava matka on 99,81 mm ja teräspallon tiheys  $7,66 \text{ g/cm}^3$ .



KUVA 2. Kapillaari 2 ja teräspallo (Kuva: Anna Kaijalainen 2023).

Työn kokeellisessa osuudessa käytettiin kolmea kapillaaria, jotka nimettiin kapillaareiksi 1, 2 ja 3. Kapillaarit 1 ja 2 oli kalibroitu aikaisemmin laitteen huollon yhteydessä. Kapillaari 3 kalibroitiin itse käyttäen huollon asettamaa menetelmää. Kalibroitistandardina käytettiin kloroformia, jota käytettiin myös näytteiden liuottamiseen ja laitteen huuhteluliuksena.

### 3.2 Menetelmän testaus

Laitteessa oli valmiiksi valmistajan standardi- ja polymeerimenetelmät, joiden toimivuutta aluksi testattiin. Testauksia tehtiin ensin etanolilla, sitten kloroformilla ja lopuksi polymeerinäytteellä näytteellä 3, joka liuotettiin kloroformiin. Näytteen annettiin liueta yön yli ja se suodatettiin 0,45 µm ruiskusuodattimella näyteputkiin. Rolling ball -viskosimetrillä voidaan analysoida vain nestemäisiä näytteitä, joten kiinteästä materiaalista liuotetut näytteet on suodatettava, ettei laitteeseen pääse likaa tai kiinteää materiaalia. Pienenkin kiinteän materiaalin pääsy laitteeseen voi estää pallon normaalin liikkumisen. Ensimmäiset testimittaukset tehtiin kapillaarilla 1. Testausvaiheessa kuitenkin havaittiin pallon hitautta ja lopulta pallo pysähtyi kokonaan mittauksen aikana. Kapillaaria tutkiessa huomattiin, että se oli päästä murtunut ja lasia oli päässyt putkeen, joten vaihdettiin käyttöön kapillaari 2 ja uusi teräspallo.

Ensimmäiset testit tehtiin laitteen valmiilla asetuksilla, jossa laite mittasi näytteet useammassa kulmassa. Kun todettiin, että laite ja menetelmät toimivat, muutettiin mittauskulma vakioksi. Tällä voitiin varmistaa, että näytteiden mittausparametrit olivat samat ja saman näytteen tulokset olivat vertailukelpoisia keskenään. Testauksissa käytettiin pääosin kulmaa 30° laitteen valmistajan suositusten mukaan, mutta kokeiltiin myös kulmia 20° ja 40°. Kaikki polymeerimittaukset tehtiin lämpötilassa 25 °C, jotta mittaukset olivat vertailukelpoisia kapillaariviskosimetrin mittausten kanssa. Mittausten alussa myös kloroformi mitattiin 25 °C:ssa, jonka pohjalta laite pystyi laskemaan näytteiden sisäisen viskositeetin. Etanolin ja kloroformin tarkistusnäytteet mitattiin 20 °C:ssa, jolloin niiden tuloksia oli mahdollista verrata kirjallisuusarvoihin. Kaikki työssä käytetyt näytteet valittiin sillä perusteella, että ne menevät laitteen rajoihin. Rolling ball -viskosimetrin mittauslaajuus dynaamiselle viskositeetille on kerrottu olevan 0,3–10000 mPa·s (Anton Paar

2023b). Mittauksessa käytetyn kapillaari ja teräspallo rajaavat tätä laajuutta kuitenkin välille 0,3 mPa·s ja 90 mPa·s (Anton Paar 2020, 392).

### 3.3 Vertailumittaukset

Vertailumittaukset tehtiin Anton Paar rolling ball -viskosimetrillä Lovis polymer (single conc.) -menetelmällä ja Lauda PVS DIN Ubbelohde kapillaariviskosimetrillä 0c putkella (kuva 3). Lauda PVS -laitetta käytettiin vertailumittauksissa, koska kyseinen laite olisi tarkoitus korvata rolling ball -viskosimetrillä. Tämän takia oli tärkeä selvittää, saadaanko laitteiden välillä yhteneviä tuloksia.



KUVA 3. Lauda PVS DIN Ubbelohde kapillaariviskosimetri (Kuva: Anna Kaijalainen 2023).

Mittaukset tehtiin useammasta eri näytteestä, joilla oli vaihtelevia viskositeettiarvoja. Näytteet on nimetty näytteiksi 1–4. Näytteistä vertailtiin laitteiden välillä niiden antamia sisäisen viskositeetin tuloksia. Näytteinä käytettiin PLA:ta, joista osa

oli vanhentunutta vakuuissa säilytettyä ja osa vanhentunutta huoneenlämmössä säilytettyä. Rolling ball -viskosimetrissä käytettiin kapillaareja 2 ja 3 sekä kulmaa 30°. Kulmilla 20° ja 40° mitattiin myös pienempi viskositeettinen referenssinäyte sekä kulmilla 40° ja 50° mitattiin korkeimman viskositeetin omaava näyte. Molemmissa laitteissa lämpötilana oli 25 °C.

### **3.4 Referenssinäytteiden mittaus**

Referenssimittaukset tehtiin kapillaarilla 2 ja 3 käyttäen kulmaa 30° sekä lämpötilaa 25 °C. Kapillaarilla 2 mittaukset keskeytyivät usein, joka johtui joko lian pääsystä kapillaariin tai kapillaari oli sisäisesti vaurioitunut, jolloin teräspallo pysähtyi kesken mittausten. Mittaukset suoritettiin loppuun kapillaarilla 3. Referenssimittauksissa käytettiin samaa polymeerimenetelmää kuin vertailumittauksissa. Näytteenä käytettiin PLA:ta, jonka sisäisen viskositeetin oli kerrottu olevan 1,92 dl/g. Näyte on työssä nimetty näytteeksi 2. Näytte oli vuodelta 2019, mutta näytettä oli säilytetty vakuuissa. Näyte tarkistettiin Lauda PVS -laitteella ja varmistettiin sen vastaavuus tunnettuun arvoon vertailumittauksissa.

### **3.5 Validoinnin mittaukset**

Validointiin käytettiin neljä viikkoa, jonka aikana mitattiin uusittavuutta ja toistettavuutta, josta laskettiin lopuksi toistotarkkuus. Validointimittaukset tehtiin pelkästään kapillaarilla 3. Validoinnissa käytettiin PLA-näytteitä, joilla oli eri viskositeetit. Näytteet on nimetty näytteiksi 1, 3 ja 4. Mittauksissa käytettiin samaa polymeerien menetelmää kuin aikaisemminkin sekä kulmaa 30° ja lämpötilaa 25 °C.

Näytteiksi valittiin kolme PLA-näytettä, joista yhden viskositeetti oli yli 7 dl/g, toisella alle 6 dl/g ja kolmannella alle 0,2 dl/g. Kaikki näytteet olivat vanhentuneita ja niitä oli säilytetty huoneenlämmössä, joten näytteiden varsinaisia viskositeettituloksia ei voida pitää luotettavina. Koska mittauksissa tutkittiin vain tulosten toistettavuutta, ei näytteiden tunnetulla viskositeettiarvoilla ole näissä testauksissa

merkitystä. Kaikista kolmesta näytteestä tehtiin kuitenkin tarkistusmittaukset kapillaariviskosimetrillä vertailumittauksissa, jotta tiedettiin näytteiden viskositeetit ja pystyttiin seuraamaan mahdollisia muutoksia.

### **3.6 Työohjeen luominen**

Työohje kirjoitettiin suomeksi laiteohjekirjan ja Lovis-polymeerimittausohjeen pohjalta. Työohjeessa kerrotaan menetelmän periaate, mitä käytettyyn laitteistoon sisältyy, mitä esivalmisteluita laite vaatii ja miten mittaukset toteutetaan. Lisäksi kerrotaan, miten laite sammutetaan käytön jälkeen, mitä kapillaarille tehdään mittausajojen välissä ja kuinka kalibroidaan tarvittaessa uusi kapillaari. Työohjeesta tehtiin mahdollisimman yksinkertainen, jotta se olisi helposti ymmärrettävä kuitenkin niin, että laitetta osataan käyttää sen avulla oikein.



## 4 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

### 4.1 Menetelmän testauksen tulokset

Menetelmää testattiin etanolilla, kloroformilla ja näytteellä 3. Taulukossa 1 on kerrottu laitteen antamat dynaamisen viskositeetin tulokset sekä näytteelle 3 sisäisen viskositeetin tulokset. Taulukon 1 kaikki mittaukset on tehty laitteen automaattikulmauksella. Tulokset on annettu kahden desimaalin tarkkuudella, sillä laboratoriossa tulokset ilmoitetaan kahden desimaalin tarkkuudella.

TAULUKKO 1. Testaustulokset kapillaarilla 1

Näyte	Kulma	Lämpötila (°C)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Sisäinen viskositeetti (dl/g)
Etanoli	40°	20	1,17	
Etanoli	40°	20	1,17	
Etanoli	40°	20	1,17	
Etanoli	40°	20	1,17	
Kloroformi	35°	20	0,56	
Kloroformi	20°	25	0,54	
Kloroformi	30°	25	0,54	
Kloroformi	40°	25	0,54	
Kloroformi	30°	25	0,55	
Näyte 3	20°	25	1,37	5,40
Näyte 3	20°	25	-	4,99
Näyte 3	30°	25	0,90	4,81
Näyte 3	-	25	1,38	5,45
Näyte 3	-	25	1,38	5,40

Taulukon 1 etanolin dynaamisen viskositeetin tuloksien oikeellisuuden vertailuarvona käytettiin etanolin käyttöturvallisuustiedotteen antamaa arvoa, joka oli 1,20 mPa·s (Altia 2016). Altian käyttöturvallisuustiedotteessa ei ole kerrottu tuloksen lämpötilaa, mutta sama arvo on saatu etanolille myös Carl Rooth käyttöturvallisuustiedotteissa 20 °C:ssa mitattuna (Carl Rooth 2022). Taulukon 1 kloroformin dynaamisen viskositeetin tuloksien oikeellisuuden vertailuarvona käytettiin kloroformin käyttöturvallisuustiedotteessa olevaa arvoa, joka oli 0,56 mPa·s mitattuna

20 °C:ssa (Honeywell 2017). Taulukosta 1 puuttuu ne arvot, joita laite ei ole antanut. Kun laitteen annettiin itse valita mittauksille sopiva kulma, laite ei aina ilmoittanut mittauksen kulmaa. Tuloksiin on vaikuttanut rikkiäinen kapillaari ja kaksi viimeistä tulosta on mitattu juuri ennen kuin lasinsiru pysäytti pallon täysin. Kapillaarin vaihdon jälkeen, testimittaukset tehtiin uudella kapillaarilla etanolilla, kloroformilla ja näytteellä 3. Taulukossa 2 on kapillaarilla 2 mitattuja tuloksia. Osa tuloksista on jätetty taulukosta 2 pois virheellisten pitoisuuksien kirjaamisesta laitteelle tai erinäisten mittauksien aikana laitteen antamien virheilmoitusten takia. Taulukossa 2 punaisella merkityt mittaukset on mitattu kulmilla, jotka laite valitsi automaattisesti. Loput mittaukset on tehty itse valitulla kulmalla.

TAULUKKO 2. Testaustulokset kapillaarilla 2

Näyte	Kulma	Lämpötila (°C)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Sisäinen viskositeetti (dl/g)
Etanoli	50°	25	1,10	
Etanoli	50°	20	1,22	
Etanoli	50°	20	1,22	
Kloroformi	32°	20	0,59	
Kloroformi	20°	20	0,59	
Kloroformi	30°	20	0,59	
Kloroformi	40°	20	0,59	
Kloroformi	20°	25	0,56	
Näyte 3	-	25	1,45	5,55
Näyte 3	-	25	1,44	5,52
Näyte 3	-	25	1,44	5,49
Näyte 3	30°	25	1,03	5,05
Näyte 3	30°	25	1,01	4,92
Näyte 3	30°	25	0,94	4,91
Näyte 3	30°	25	0,94	4,91

Taulukossa 2 näkyvien näytteen 3 sisäisen viskositeetin tuloksien vertailuarvona käytettiin kapillaariviskosimetrillä mitattua tulosta, joka oli näytteelle 4,92 dl/g (taulukko 3). Kloroformin 20 °C:ssa mitatut dynaamisen viskositeetin tulokset taulukossa 2 on 0,59 mPa·s kulmasta riippumatta. Honeywell käyttöturvallisuustiedotteen antamaan kloroformin dynaamisen viskositeetin arvoon 0,56 mPa·s verrattaessa, kloroformin dynaaminen viskositeetti on mittauksissa vain vähän korkeampi. Taulukosta 2 voidaan nähdä, että viitearvoa vastaavaan arvoon on

päästy 25 °C:ssa, kun tulokseksi on saatu 0,56 mPa·s. Kuitenkin laitteenvalmistajan kloroformin lämpötilataulukossa kerrotaan, että 25 °C:ssa kloroformin dynaamisen viskositeetin tulisi olla 0,54 mPa·s (Anton Paar 2023c).

## 4.2 Vertailutulokset

Vertailunäytteet on taulukossa 3 nimetty 1–4 pienimmän viskositeetin omaavasta suurempaan. Tulokset ovat näytteiden sisäisiä viskositeetteja ja ne on saatu suoraan laitteilta. Näytteelle 2 on tehty vertailumittaukset kaksi kertaa, koska haluttiin tarkistaa uusi erä kapillaarin vaihdon jälkeen. Rolling ball -viskosimetrillä mitatut tulokset ovat keskiarvoja ja tulosten tarkemmat tiedot löytyvät taulukosta 9 (liite 1).

TAULUKKO 3. Vertailutulokset

Näyte	Lauda PVS Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Rolling ball (ka) Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Poikkeama
Näyte 1	0,10	0,09	-15,00 %
Näyte 2-1	1,92	1,88	-2,08 %
Näyte 2-2	1,94	1,83	-5,67 %
Näyte 3	4,92	5,14	4,47 %
Näyte 4	7,62	7,68	0,79 %

Rolling ball -viskosimetrin tuloksien keskiarvoja verrattiin kapillaariviskosimetrillä mitattuihin arvoihin. Rolling ball -tuloksille laskettiin kapillaariviskosimetrin tulokista poikkeama kaavalla 12.

$$b = \frac{0,09 - 0,10}{0,10} \cdot 100\%$$

$$b = -15,00\%$$

Tuloksille suositeltu poikkeama on väliltä ±15 % (De Bièvre & Günzler 2005). Näyte 1 on ainoa, jonka tulos menee poikkeaman rajalle. Pienempiin arvoihin tietysti vaikuttaa pienikin muutos enemmän kuin suuremmissa arvoissa. Näytteille 2–4 lasketut poikkeamat menevät kaikki raja-arvoihin. Taulukosta 3 voidaan

nähdä, että näytteen 4 poikkeama on kaikista pienin. Näytteen 3 rolling ball -tulokset olivat poikkeuksellisen korkeat, kun verrataan näytteen myöhemmin mitattuihin tuloksiin. Taulukosta 9 (liite 1) voidaan nähdä, että näytteen 3 pyörimisajat ovat 26,64 ja 27,04 sekuntia, kun taas taulukossa 13 (liite 5) näytteen 3 myöhemmin mitatut pyörimisajat ovat 24,67 ja 24,98 välillä. Vaikka ero näiden välillä on vain noin pari sekuntia, niin sillä on vaikutusta tulokseen. Taulukossa 3 näytteen 3 rolling ball -tulokseen on voinut vaikuttaa esimerkiksi putken likaisuus. Näytteen 3 poikkeama kapillaariviskosimetrin arvosta on kuitenkin hyvin annettujen rajojen sisällä.

Näytteellä 2 tehtiin vertailumittauksia kulmilla 20°, 30° ja 40°. Taulukossa 4 on esitetty rolling ball -laitteelta saadut mittaustulokset näytteelle 2. Näytettä 2 oli rajallisesti, joten mittauksia ei voitu suorittaa laajemmin eri kulmilla. Näytteen 2 tulosten tarkemmat tiedot löytyvät taulukosta 10 (liite 2).

TAULUKKO 4. Eri kulmien sisäisen viskositeetin tulokset näytteelle 2

	20°	30°	40°
Näyte 2 (dl/g)	1,99	1,81	1,83
Näyte 2 (dl/g)	1,91	1,81	1,72
Keskiarvo	1,95 dl/g	1,81 dl/g	1,78 dl/g
Poikkeama	1,04 %	-6,22 %	-8,03 %

Samasta näytteestä tehtiin rinnakkaiset mittaukset rolling ball -viskosimetrin kaikilla kolmella kulmalla, sekä mitattiin kapillaariviskosimetrillä kerran. Taulukossa 3 on kapillaariviskosimetrillä saadut tulokset näytteelle 2, joista on laskettu keskiarvo Excel-ohjelman kaavatyökälulla. Tulosten keskiarvoa 1,93 dl/g on käytetty taulukossa 4 vertailuarvona. Tulosten välinen poikkeama vertailuarvoon saatiin laskettua kaavalla 12.

Samalla kaavalla 12 on laskettu myös näytteen 4 poikkeamat vertailuarvosta eri mittauskulmilla (taulukko 5). Vertailuarvona käytettiin kapillaariviskosimetrillä mitattua tulosta 7,62 dl/g (taulukko 3). Mittaukset tehtiin samasta näytteestä mutta kahdesta eri erästä. Ensimmäinen erä on mitattu kulmalla 30° ja toinen erä kulmilla 40° ja 50°. Laskuista on jätetty pois mittauksia, joilla mittausten poikkeama

oli liian suuri. Kaikki kulmavertailun tulokset näytteelle 4 löytyvät taulukosta 11 (liite 3), jossa laskuista poisjätetyt arvot on merkitty punaisella.

TAULUKKO 5. Eri kulmien sisäisen viskositeetin tulokset näytteelle 4

	30°	40°	50°
Näyte 4 (dl/g)	7,57	7,38	7,18
Näyte 4 (dl/g)	7,66	7,40	7,30
Näyte 4 (dl/g)	7,68	7,47	7,39
Näyte 4 (dl/g)	7,67	7,45	7,17
Näyte 4 (dl/g)	7,77	7,51	7,24
Keskiarvo	7,67	7,44	7,26
keskihajonta	0,07	0,05	0,09
RSD	0,93 %	0,71 %	1,26 %
Poikkeama	0,24 %	-2,34 %	-4,78 %

Tuloksien keskiarvot ja keskihajonnat laskettiin suoraan Excel-ohjelman kaavatyökalulla. Saatujen tulosten avulla saatiin laskettua suhteelliset keskihajonnat kaavalla 11.

$$RSD = \frac{0,07}{7,67} \cdot 100\%$$

$$RSD = 0,92651\%$$

$$RSD \approx 0,93\%$$

Suhteellisen keskihajonnan suositellaan olevan alle 15 % (De Bièvre & Günzler 2005). Taulukon 5 tulokset menevät tämän rajan sisään. Taulukossa 4 ei ole laskettu suhteellista keskihajontaa, koska mittauksia on tehty niin vähän.

Taulukosta 4 nähdään, että poikkeama vertailuarvosta on pienin kulmalla 20° mitattaessa. Taulukosta 5 taas havaitaan, että kulmalla 30° on päästy lähimmäs vertailuarvoa. Kulmaa 30° päädyttiin käyttämään, koska sillä oli vielä mahdollista mitata korkeamman viskositeetin omaavia näytteitä. Kulmalla 20° havaittiin jo pienellä viskositeetilla pallon pysähtymistä. Kulmalla 30° näytteen 4 mittauksissa pallo pysähtyi enemmän kuin muita näytteitä mitattaessa. Molemmista taulukoista 4 ja 5 voidaan kuitenkin todeta, että kulmalla 40° poikkeama on pienempiä

kulmia suurempi, eikä sitä tai suurempaa kulmaa kannata ilman hyvää syytä käyttää. Kaikki tulokset ovat kuitenkin poikkeaman rajojen sisäpuolella, mutta mitä lähempänä nollaa arvo on, sen parempi. Yleisesti suurin suositeltu poikkeama on  $\pm 15\%$  väliltä (De Bièvre & Günzler 2005).

### 4.3 Referenssinäytteiden tulokset

Referenssinäytteen laitteelta saadut tulokset löytyvät taulukosta 6. Laite mittaa pallon vierimismnopeutta neljä kertaa, eteenpäin kaksi ja taaksepäin kaksi, joista laite laskee variaatiokertoimen ja poikkeaman tulokselle. Näytteen 2 referenssimittauksen tulokset löytyvät kokonaisuudessaan taulukosta 12 (liite 4).

TAULUKKO 6. Referenssimittauksen tulokset

Näyte	Kulma	Pitoisuus (mg/ml)	Variaatiokerroin	Poikkeama	Sisäinen viskositeetti (dl/g)
Näyte 2	30°	1,02	0,05 %	0,52 %	1,84
Näyte 2	30°	1,02	0,12 %	0,35 %	1,87
Näyte 2	30°	1,02	0,02 %	1,01 %	1,89
Näyte 2	30°	1,02	0,01 %	1,17 %	1,92
Näyte 2	30°	1,00	0,03 %	1,16 %	1,82
Näyte 2	30°	1,00	0,07 %	0,94 %	1,82
Näyte 2	30°	1,00	0,02 %	0,97 %	1,86
Näyte 2	30°	1,00	0,00 %	0,65 %	1,85
Näyte 2	30°	1,00	0,02 %	1,32 %	1,87
Näyte 2	30°	1,00	0,04 %	0,64 %	1,83
Näyte 2	30°	1,00	0,05 %	0,80 %	1,87
Näyte 2	30°	1,00	0,02 %	1,35 %	1,87
Keskiarvo					1,86
keskihajonta					0,029
RSD					1,58 %
Poikkeama referenssiarvosta					-3,17 %

Referenssinäytteiden keskiarvo ja keskihajonta laskettiin suoraan Excel-ohjelman kaavatyökalulla. Saatujen tulosten avulla saatiin laskettua suhteellinen keskihajonta kaavalla 11. Tulosten poikkeama referenssiarvosta saatiin laskettua kaavalla 12. Referenssiarvoksi oli ilmoitettu 1,92 dl/g. Referenssiarvosta suositeltu poikkeavuus on  $\pm 15\%$  väliltä (De Bièvre & Günzler 2005). Taulukon 6 sisäisen viskositeetin tuloksien keskiarvo 1,86 dl/g poikkeaa referenssiarvosta -3,17

% ja tulosten *RSD* on 1,58 %. Molemmat tuloksista ovat raja-arvojen sisällä, eli laitteella on saatu luotettavia tuloksia.

#### 4.4 Validoinnin tulokset

Validoinnin ensimmäisellä viikolla mitattiin näytettä 3 ja näytettä 4, jotka mitattiin uudestaan validoinnin viimeisellä viikolla. Näin voitiin seurata lyhyen aikavälin uusittavuutta. Ensimmäinen näyte oli sama näyte, jota käytettiin menetelmän testauksessa ja se valittiin sen keskisuuren viskositeetin takia. Toinen näyte valittiin sen korkeamman viskositeetin takia. Taulukossa 7 on uusittavuus mittausten tulokset. Tulosten tarkemmat tiedot löytyvät taulukoista 13 ja 14 (liitteet 5 ja 6).

TAULUKKO 7. Uusittavuus

Mittaustoisto	Näytteen 3 Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Näytteen 4 Sisäinen viskositeetti (dl/g)
1	4,78	7,57
2	4,79	7,66
3	4,83	7,68
4	4,83	7,67
5	4,83	7,72
6	4,84	7,77
7	4,87	7,73
8	4,87	7,64
9	4,87	7,62
10	4,87	7,64
11	4,81	7,64
12	4,82	7,69
13	4,85	7,81
Keskiarvo	4,84	7,68
keskihajonta	0,03	0,06
RSD	0,63 %	0,84 %
Toistettavuus	0,09	0,18
Keskihajonta 1	0,03	0,06
Keskihajonta 2	0,03	0,07
Toistettavuus 1	0,07	0,16
Toistettavuus 2	0,07	0,20
Toistettavuuden ka	0,07	0,18
Toistettavuuden kh	0,00	0,03

Taulukossa 7 ensimmäiset kuusi mittausta on tehty ensimmäisellä viikolla ja neljän viikon päästä mittaukset 7–13. Tuloksista ja molemmista mittauskerroista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta Excel-ohjelman kaavatyökalulla, joiden avulla saatiin laskettua suhteellinen keskihajonta kaavalla 11. Tulosten toistettavuus ja mittauskertojen toistettavuudet saatiin laskettua kaavalla 8.

$$r = 2,8 \cdot 0,03045$$

$$r = 0,0861$$

$$r \approx 0,09$$

Taulukossa 7 keskiarvo 1, keskihajonta 1 ja toistettavuus 1 on laskettu kuudelle ensimmäiselle mittaustulokselle. Lopuille seitsemälle näytteelle on laskettu keskiarvo 2, keskihajonta 2 ja toistettavuus 2. Näistä on laskettu toistettavuudelle keskihajonta ja keskiarvo. Toistettavuuksien keskiarvo ja keskihajonta saatiin laskettua Excel-ohjelman kaavatyökalulla. Taulukosta 7 voidaan huomata, että kahden eri mittauskerran toistettavuuksien keskihajonta on lähes nolla molemmille näytteille 3 ja 4.

Toistettavuus näytteinä toimi samat näytteet kuin uusittavuudessa, joiden lisäksi mittauksissa käytettiin erittäin matalan viskositeetin omaavaa näytettä 1. Tällä haluttiin tutkia laitteen tarkkuutta matalan viskositeetin näytteelle, joka meni kapillaariviskosimetrin alarajalle. Kapillaariviskosimetrin 0c putken kinemaattisen viskositeetin rajat ovat  $0,31\text{--}0,50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (SFS-EN ISO 1628-1 2021, 12). Näytteen 1 kinemaattinen viskositeetti löytyy taulukosta 15 (liite 7), joka oli rolling ball -viskosimetrillä mitattaessa  $0,36\text{--}0,37 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Taulukossa 3 kapillaariviskosimetrillä on saatu näytteelle tulokseksi  $0,10 \text{ dl/g}$ , jonka laite ilmoitti olevan alarajan alapuolella.

Uusittavuuden ja toistettavuuden mittaukset ovat osittain samoja, koska liuotimen saatavuudessa oli ongelmia. Taulukossa 8 laitteen antamat tulokset toistettavuusmittauksille. Tarkemmat tiedot näytteiden 1, 2 ja 3 tuloksista löytyvät taulukoista 13, 14 ja 15 (liitteet 5, 6 ja 7). Tulosten poikkeavuus on laskettu, koska haluttiin seurata tulosten oikeellisuutta, eikä sitä ole muuten huomioitu validoinnissa. Laskuissa on huomioitu kaikki laitteen hyväksymät tulokset.



TAULUKKO 8. Toistettavuus

Mittaustoisto	Näytteen 1 Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Näytteen 3 Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Näytteen 4 Sisäinen viskositeetti (dl/g)
1	0,09	4,78	7,57
2	0,14	4,79	7,66
3	0,09	4,83	7,68
4	0,10	4,83	7,67
5	0,06	4,83	7,72
6	0,09	4,84	7,77
7	0,08	4,87	7,80
8	0,11	4,87	7,73
9	0,11	4,87	7,64
10	0,04	4,87	7,62
11	0,18	4,81	7,64
12	0,04	4,82	7,64
13	0,04	4,85	7,69
14	0,05	4,84	7,81
Keskiarvo	0,09	4,84	7,69
keskihajonta	0,04	0,03	0,07
RSD	46,65 %	0,61 %	0,91 %
Toistettavuus	0,11	0,08	0,20
Poikkeavuus	12,86 %	1,71 %	0,92 %

Taulukon 8 tulosten keskiarvo ja keskihajonta on saatu laskettua suoraan Excel-ohjelman kaavatyökalulla. Tulosten poikkeavuus on saatu laskettua kaavalla 12, tulosten toistettavuus kaavalla 8 ja *RSD* kaavalla 11. Toistettavuuden laskussa käytettiin 95 % luotettavuustasoa. Molemmissa taulukoissa 7 ja 8, toistotarkkuus arvot ovat lähellä nollaa. Lähimpänä nollaa on kuitenkin näyte 3, jolla on myös näytteistä pienin keskihajonta.

Toistotarkkuutta tutkiessa katsotaan suhteellista keskihajontaa eli *RSD* tuloksia. *RSD*:n suositellaan olevan alle 15 %. Joissain tilanteissa suositellaan myös, että *RSD* olisi alle 10 % (De Bièvre & Günzler 2005.) Mitä lähempänä nollaa *RSD* on, sen parempi. Kuten taulukoissa 7 ja 8 voidaan havaita, että näytteet 3 ja 4 ovat rajan alapuolella, kun taas näyte 1 ylittää rajan. Tulosten pohjalta näytteen 1 tulokset eivät ole luotettavia. Näytteiden 3 ja 4 tuloksia voidaan pitää tulosten pohjalta luotettavina.

## 5 POHDINTA

Oppinäytetyön tavoitteena oli ottaa biomateriaalit-laboratoriossa rolling ball -viskosimetri käyttöön ja tehdä laitteelle helppokäyttöinen työohje. Oppinäytetyön tarkoituksena oli tehdä laitteelle validointia ja kirjoittaa lyhyt työohje suomeksi. Lisäksi tarkoituksena oli mitata referenssinäytteitä rolling ball -viskosimetrillä sekä vertailla rolling ball -viskosimetrillä ja kapillaariviskosimetrillä mitattujen näytteiden tuloksia.

Laitteella saatiin mitattua referenssinäytteet, joiden poikkeavuus referenssiarvosta oli sallituissa rajoissa. Lisäksi saatiin rolling ball -viskosimetrillä ja kapillaariviskosimetrillä tehtyä vertailumittauksia, joista voitiin havaita tulosten vertailukelpoisuus eri kulmilla ja eri viskositeetin omaaville näytteille. Laitteelle saatiin myös kirjoitettua yksinkertainen työohje.

Validoinnin osalta tulokset menivät lähes kaikki rajoihin. Ainoastaan pienen viskositeetin omaava näyte 1, joka sai *RSD* arvoksi 46,65 %, meni toistotarkkuuden sallitun arvon yli. Taulukosta 15 (liite 7) nähdään, että näytteen 1 dynaaminen viskositeetti on 0,54–0,55 mPa·s, joka on samaa luokkaa kloroformin dynaamisen viskositeetin kanssa. Kloroformin dynaaminen viskositeetti 25 °C:ssa on 0,54 mPa·s (Anton Paar 2023c). Pelkästään kloroformin mittauksessa tapahtuva virhe voi vaikuttaa näytteen 1 tuloksiin, jolloin tulokset eivät ole luotettavia. Uusittavuuden tuloksissa ei ollut suurta eroa ensimmäisen ja toisen mittauskerran välillä. Mittaukset tapahtuivat kuitenkin neljän viikon välillä toisistaan, joten pidemmän aikavälin uusittavuudesta ei voida tehdä johtopäätöksiä.

Laitteen käytön jatkoa ajatellen sille voitaisiin tehdä laajempi validointi, jossa testattaisiin myös muita mahdollisesti laboratoriossa analysoitavia polymeerejä. Lisäksi validointia voitaisiin tehdä muilla parametreilla, mitä tässä työssä ei tutkittu. Myös pidemmän aikavälin uusittavuutta voitaisiin testata sekä tehdä oikeellisuusmittauksia näytteillä, joiden sisäinen viskositeetti on tiedossa. Validointia voitaisiin myös mahdollisesti kokeilla käyttämällä laitteen automaattikulmausta. Tällä nähtäisiin, antaako laite tarkempia tuloksia, jos laite saa itse määritellä näytekoh-

taisesti sopivan kulman. Tämä voi tietysti olla hankalaa, sillä laite ei aina automaattikulmalla antanut tarvittavia tuloksia. Lisäksi on vaikea sanoa, mittaako laite saman näytteen aina samalla kulmalla ja ovatko erikulmalla mitatut tulokset keskenään vertailukelpoisia. Laitteen käyttöönotto tilaustöiden mittaamiseen vaatii kuitenkin tilauksen tekijän oman validoinnin, jonka tekemisestä tilaaja itse vastaa.

Useimmille näytteille rolling ball -viskosimetrillä ajokulma  $30^\circ$  oli mittauksissa so-piva. Pienemmän viskositeetin omaaville näytteille voidaan kuitenkin mittausten pohjalta harkita kulman  $20^\circ$  käyttöä. Mittausten pohjalta korkean viskositeetin omaaville näytteille mittauksissa voidaan myös harkita isomman kulman käyttöä. Näin voitaisiin välttyä suurimmilta ongelmilta laitteen kanssa. Laite on herkkä ja liian suuri viskositeetti ja liian pieni kulma voivat aiheuttaa ongelmia mittauksessa, kuten esimerkiksi pallon pysähtymistä kesken mittauksen. Laitevalmistajan mittausohjeessa kuitenkin suositellaan käyttämään polymeerimittauksissa kulmaa  $30^\circ$  tai alle. Tämä kuitenkin riippuu myös analysoitavasta näytteestä. (Anton Paar 2023a.) Kulman optimointia voisi tehdä vielä laajemmin jatkossa, esimerkiksi testaamalla kulmia, jotka ovat kulmien  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  ja  $40^\circ$  väliltä.

Kapillaarin säilytyksellä mittausten välillä voi olla merkitystä laitteen toimivuuteen. Varsinkin kun oli mitattu korkean viskositeetin näytteitä, niin ennen seuraavaa mittauskertaa jouduttiin mittaamaan kloroformi tarkistukseksi useampaan kertaan. Kapillaari toimi paremmin, kun sitä oli säilytetty kloroformissa mittausten välillä. Nyt kapillaaria säilytetään kloroformilla täytetyssä korkillisessa koeputkessa, mutta olisi hyvä kehitellä säilytystapa, jossa kapillaari vain täytettäisiin kloroformilla. Näin voitaisiin säästää kloroformia, eikä putken käsittely olisi niin hankalaa.

Tulevaisuuden kannalta laitteen käytön sujuvuutta voitaisi lisätä hankkimalla laitteeseen liitettävä erillinen näppäimistö ja näyttö, koska ennen mittausta laitteelle tulee aina kirjata näytteen polymeeripitoisuus ja tiheys. Näiden kirjottamiseen kosketusnäytöllä menee aikaa, eikä se ole kovin ergonomista. Lisäksi laitteen oma näyttö on sen alareunassa, joten näytöltä on hankala seurata mittausta tai katsoa tuloksia. Näppäimistö ja erillinen näyttö tekisi laitteen käyttämisestä helpompaa ja ergonomisempaa. Laitteelle voitaisiin myös hankkia teräspallojen si-

jaan kultapalloja, joiden on laiteohjekirjassa kerrottu kestävän kloroformia paremmin. Teräspallon liuottimen kesto ei ollut kovin hyvä, jolloin palloa täytyi vaihtaa useasti.

Voidaan sanoa, että opinnäytetyön tavoite saavutettiin, koska rolling ball -viskosimetri saatiin käyttöön ja sille saatiin kirjoitettua työohje. Lisäksi saatiin vertailtua laitteiden välillä tuloksia, jotka olivat sallitun poikkeavuuden rajoissa. Laitteelle saatiin tehtyä validointi halutuilla parametreilla, jonka pohjalta voidaan todeta laitteen antavan luotettavia tuloksia, kun mitataan näytteitä, joiden sisäinen viskositeetti ei ole alle 0,2 dl/g.

## LÄHTEET

Altia. 2016. Etax aa/ Etax aas/ Etax a/ Etax a (max 93,8 p-%)/ Etax a80 %. Käyttöturvallisuustiedote. Päiväys 25.4.2016.

Anton Paar. 2020. Reference Guide-Lovis 2000 M/ME. Austria: Anton Paar GmbH.

Anton Paar. 2023a. polymer measurements using Lovis 2000 M/ME. Polymer Measurement Short Instruction.

Anton Paar. 2023b. Rolling-ball viscometer: Lovis 2000 M/ME. Viitattu 22.5.2023. <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/rolling-ball-viscometer-lovis-2000-mme/>

Anton Paar. 2023c. Viscosity of Chloroform. Wiki. Viitattu 22.5.2023. <https://wiki.anton-paar.com/en/chloroform/>

Bhimabhai, K.S. 2018. Comparative study of aliphatic and aromatic compounds. The Pharma Innovation Journal 7(9): 175–177. Viitattu 23.5.2023. <https://www.thepharmajournal.com/archives/2018/vol7issue9/PartC/7-9-40-353.pdf>

Carl Rooth. 2022. Etanoli. Käyttöturvallisuustiedote. Viitattu 11.5.2023. <https://www.carlrooth.com/medias/SDB-P075-FI-FI.pdf?context=bWFzdGVy-fHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyODAMjh8YXBwbGljYXRpb24vcGRm-fHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDgvaGFkLzkwOTU3MzkwNDc5NjYucGRmfDQ5ZTIiZjQ3ZjU5MmEzYjAwND-BiYzk1YzAzNWYzNzczYzU1ZTU3YTMzNWM2OGQ4MjQ3YTRmY2JhMml0MzQxZjA>

Centre of Excellence in Body-on-Chip Research n.d. About. Viitattu 10.5.2023. <https://research.tuni.fi/coeboc/about/>

Currie, I.G.1993. Fundamental Mechanics of Fluids. Toinen painos. Singapore: McGraw-Hill Inc.

De Bièvre, P. & Günzler, H. 2005. Validation in Chemical Measurement. 1st ed. 2005. Teoksessa De Bièvre, P. & Günzler, H. (toim.). E-kirja. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. Viitattu 21.4.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1007/b138530>

De Vicente, J. 2012. Rheology. De Vicente, J. (toim.). E-kirja. IntechOpen. Viitattu 23.3.2023. <https://directory.doabooks.org/handle/20.500.12854/65709>

Denn, M. M. 2008. Polymer Melt Processing - Foundations in Fluid Mechanics and Heat Transfer. E-kirja. Cambridge University Press. Viitattu 21.3.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011FGUX2/polymer-melt-processing/extrusion>

Duckworth R.A. 1977. Mechanics of fluids. New York: Longman Inc.

Ebnesajjad, S. 2012, Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications. Teoksessa Ebnesajjad, S. (toim.). E-kirja. Elsevier Science & Technology Books, St. Louis. Viitattu 22.5.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/reader.action?docID=1014261&ppg=183>

Ehder, T. 2005. Kemia metrologian opas. MIKES. Teoksessa Ehder, T. (toim.) Julkaisu J6/2005. Helsinki: Mittatekniikan keskus. Viitattu 24.3.2023. <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Fearn, T. 2005. Calculating Standard Deviations. NIR News 16 (5), 7–8. Viitattu 21.4.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1255/nirn.834>

Goodwin, J.W. & Hughes, R.W. 2000. Rheology for Chemists – An Introduction. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

Gore, S., Mazumder, B. & Bit, A. 2018. Effects of Inclination of Micro-capillary on Blood-Viscosity of Diseased Blood in Presence of Metallic Ball. BioNan-oScience 8 (3), 900–915. Viitattu 23.3.2023 Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1007/s12668-018-0536-1>

Greene, J.P. 2014. Sustainable Plastics: Environmental Assessments of Biobased, Biodegradable, and Recycled Plastics. John Wiley & Sons, Incorporated, Somerset. E-kirja. Viitattu 22.5.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=1791963>

Hakkarainen, M. & Finne-Wistrand, A. 2011. Update on polylactide based materials. Shawbury, Shrewsbury England: iSmithers. E-kirja. Viitattu 23.4.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://search-ebsohost-com.libproxy.tuni.fi/login.aspx?direct=true&AuthType=cookie.ip.uid&db=e000xww&AN=434408&site=ehost-live&scope=site>

Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S. & Kärhä, P. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. MIKES. Teoksessa Hiltunen, E., Linko, L., Hemminki, S., Hägg, M., Järvenpää, E., Saarinen, P., Simonen, S. & Kärhä, P. (toim.) Julkaisu J4/2011. Helsinki: Mittatekniikan keskus. Viitattu 21.4.2023 <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/MIKES/2011-J4.pdf>

Honeywell. 2017. Chloroform. Safety Data Sheet. version 1.2. Honeywell – Riedel-de Haën. Tarkistuspäivämäärä 12.6.2017.

Hägg, M. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Teoksessa Hägg, M. (toim.) VTT Technology 276. Espoo: VTT Suomen teknologian tutkimuskeskus. Viitattu 24.3.2023. <https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2016/T276.pdf>

Khandpur, R.S. 2020. Compendium of Biomedical Instrumentation. E-kirja. John Wiley & Sons, Incorporated, Newark. Viitattu 23.3.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=5983633>

- Magnusson, B. & Örnemark, U. 2014. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd ed. 2014. Teoksessa Magnusson, B. & Örnemark, U. (toim.). Viitattu 21.4.2023. [https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV\\_guide\\_2nd\\_ed\\_EN.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf)
- Malkin, A.Y. & Isayev, A.I. 2022. Rheology: Concept, Methods, and Applications. E-kirja. San Diego: ChemTec Publishing. Viitattu 22.3.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012YHIJ2/rheology-concept-methods/introduction-rheology>
- Mezger, T.G. 2021. Applied Rheology – With Joe Flow on Rheology Road. Kahdeksas painos. EU: Anton Paar GmbH.
- Morrison, F. A. 2001. Understanding Rheology. E-kirja. Oxford University Press. Viitattu 21.3.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00TUCVH4/understanding-rheology/rheology-spectroscopy>
- Parsons, H.M., Ekman, D.R., Collette, T.W. & Viant, M.R. 2008. Spectral relative standard deviation: a practical benchmark in metabolomics. Analyst (London) 134 (3), 478–485. Viitattu 21.4.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org.libproxy.tuni.fi/10.1039/B808986H>
- Pearce, E. M. 1995. Polymers. Washington, D.C: National Academy Press. E-kirja. Viitattu 23.4.2023. [https://search-ebSCOhost-com.libproxy.tuni.fi/login.aspx?direct=true&AuthType=cookie\\_ip,uid&db=e000xww&AN=123667&site=ehost-live&scope=site](https://search-ebSCOhost-com.libproxy.tuni.fi/login.aspx?direct=true&AuthType=cookie_ip,uid&db=e000xww&AN=123667&site=ehost-live&scope=site)
- SFS-EN 12092. 2001. Adhesives. Determination of viscosity. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Viitattu 26.4.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>
- SFS-EN ISO 12058-1. 2018. Plastics. Determination of viscosity using falling-ball viscometer. Part 1: Inclined-tube method. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Viitattu 26.4.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>
- SFS-EN ISO 1628-1. 2021. Plastics. Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers. Part 1: General Principles. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto SFS. Viitattu 26.4.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/index.html.stx>
- Tampereen yliopisto. n.d. Lääketieteen ja terveysteknologian tiedekunta. Viitattu 2.5.2023. <https://www.tuni.fi/fi/tutustu-meihin/laaketieteen-ja-terveysteknologian-tiedekunta#switcher-trigger-tutkimus>
- Tanner R.I. 2002. Engineering Rheology. Toinen painos. New York: Oxford University Press.

## LIITTEET

## Liite 1. Rolling ball -viskosimetrin vertailumittauksen tulokset

## TAULUKKO 9. Rolling ball -viskosimetrin vertailumittauksen tulokset

Näyte	Aika (s)	Lämpötila (°C)	Kulma (°)	Pitoisuus (mg/ml)	Variaatio-kerroin	Poikkeama	Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Kineettinen viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)
Näyte 1	15,44	25	30	1,02	0,03 %	1,13 %	0,09	0,54	0,37
Näyte 1	15,53	25	30	1,02	0,20 %	0,91 %	0,14	0,55	0,37
Näyte 1	15,45	25	30	1,02	0,02 %	0,97 %	0,09	0,54	0,37
Näyte 1	15,46	25	30	1,02	0,04 %	1,23 %	0,10	0,54	0,37
Näyte 1	15,40	25	30	1,02	0,02 %	0,87 %	0,06	0,54	0,36
Näyte 1	15,45	25	30	1,02	0,07 %	1,20 %	0,09	0,54	0,37
Näyte 1	15,44	25	30	1,02	0,02 %	1,28 %	0,08	0,54	0,37
Näyte 2-1	19,33	25	30	1,02	0,05 %	0,52 %	1,84	0,68	0,46
Näyte 2-1	19,39	25	30	1,02	0,12 %	0,35 %	1,87	0,68	0,46
Näyte 2-1	19,37	25	30	1,02	0,02 %	1,01 %	1,89	0,68	0,46
Näyte 2-1	19,43	25	30	1,02	0,01 %	1,17 %	1,92	0,68	0,46
Näyte 2-2	19,15	25	30	1,00	0,03 %	1,16 %	1,82	0,67	0,45
Näyte 2-2	19,14	25	30	1,00	0,07 %	0,94 %	1,82	0,67	0,45
Näyte 2-2	19,27	25	30	1,00	0,02 %	0,97 %	1,86	0,68	0,46
Näyte 3	27,04	25	30	1,00	1,75 %	2,14 %	5,21	0,95	0,64
Näyte 3	26,64	25	30	1,00	0,11 %	1,45 %	5,06	0,94	0,63
Näyte 4	33,09	25	30	1,01	0,13 %	0,07 %	7,57	1,16	0,78
Näyte 4	33,39	25	30	1,01	0,59 %	1,06 %	7,66	1,17	0,79
Näyte 4	33,46	25	30	1,01	1,19 %	1,80 %	7,68	1,18	0,79
Näyte 4	33,43	25	30	1,01	0,51 %	0,89 %	7,67	1,18	0,79
Näyte 4	33,59	25	30	1,01	1,13 %	3,15 %	7,72	1,18	0,80
Näyte 4	33,77	25	30	1,01	0,30 %	0,18 %	7,77	1,19	0,80



## Liite 2. Näytteen 2 kulmavertailun tulokset

TAULUKKO 10. Näytteen 2 kulmavertailun tulokset

Näyte	Aika (s)	Kulma (°)	Pitoisuus (mg/ml)	Variaatio-kerroin	Poikkeama	Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Kineettinen viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)
Näyte 2	18,42	30	1,01	0,01 %	0,08 %	1,81	0,65	0,44
Näyte 2	18,42	30	1,01	0,04 %	0,15 %	1,81	0,65	0,44
Näyte 2	27,28	20	1,01	1,94 %	0,53 %	1,99	0,66	0,45
Näyte 2	27,06	20	1,01	0,82 %	1,04 %	1,91	0,66	0,44
Näyte 2	14,60	40	1,01	1,38 %	1,25 %	1,83	0,65	0,44
Näyte 2	14,45	40	1,01	0,01 %	0,66 %	1,72	0,65	0,44

## Liite 3. Näytteen 4 rolling ball -viskosimetrin tulokset

TAULUKKO 11. Näytteen 4 rolling ball -viskosimetrin tulokset

Näyte	Aika (s)	Lämpötila (°C)	Kulma (°)	Pitoisuus (mg/ml)	Variaatio-kerroin	Poikkeama	Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Kineettinen viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)
L_PLA_17.4	33,09	25	30	1,01	0,13 %	0,07 %	7,57	1,16	0,78
L_PLA_17.4	33,39	25	30	1,01	0,59 %	1,06 %	7,66	1,17	0,79
L_PLA_17.4	33,46	25	30	1,01	1,19 %	1,80 %	7,68	1,18	0,79
L_PLA_17.4	33,43	25	30	1,01	0,51 %	0,89 %	7,67	1,18	0,79
L_PLA_17.4	33,59	25	30	1,01	1,13 %	3,15 %	7,72	1,18	0,80
L_PLA_17.4	33,77	25	30	1,01	0,30 %	0,18 %	7,77	1,19	0,80
L_PLA_18.4	25,25	25	40	1,00	0,30 %	0,57 %	7,38	1,13	0,76
L_PLA_18.4	25,30	25	40	1,00	0,13 %	0,30 %	7,40	1,13	0,76
L_PLA_18.4	25,48	25	40	1,00	0,03 %	0,98 %	7,47	1,14	0,77
L_PLA_18.4	25,43	25	40	1,00	0,80 %	1,14 %	7,45	1,14	0,77
L_PLA_18.4	25,84	25	40	1,00	0,87 %	2,93 %	7,61	1,16	0,78
L_PLA_18.4	25,95	25	40	1,00	0,88 %	3,06 %	7,66	1,16	0,78
L_PLA_18.4	25,60	25	40	1,00	0,01 %	0,22 %	7,51	1,14	0,77
L_PLA_18.4	21,32	25	50	1,00	0,11 %	0,50 %	7,18	1,12	0,76
L_PLA_18.4	21,58	25	50	1,00	0,22 %	1,97 %	7,30	1,14	0,76
L_PLA_18.4	21,76	25	50	1,00	1,16 %	1,95 %	7,39	1,14	0,77
L_PLA_18.4	21,30	25	50	1,00	0,01 %	0,93 %	7,17	1,12	0,75
L_PLA_18.4	21,44	25	50	1,00	0,01 %	0,18 %	7,24	1,13	0,76

## Liite 4. Näytteen 2 referenssimittauksen tulokset

TAULUKKO 12. Näytteen 2 referenssimittauksen tulokset

Näyte	Aika (s)	Lämpötila (°C)	Kulma (°)	Pitoisuus (mg/ml)	Variaatio-kerroin	Poikkeama	Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Kineettinen viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)
Näyte 2	19,33	25	30	1,02	0,05 %	0,52 %	1,84	0,68	0,46
Näyte 2	19,39	25	30	1,02	0,12 %	0,35 %	1,87	0,68	0,46
Näyte 2	19,37	25	30	1,02	0,02 %	1,01 %	1,89	0,68	0,46
Näyte 2	19,43	25	30	1,02	0,01 %	1,17 %	1,92	0,68	0,46
Näyte 2	19,15	25	30	1,00	0,03 %	1,16 %	1,82	0,67	0,45
Näyte 2	19,14	25	30	1,00	0,07 %	0,94 %	1,82	0,67	0,45
Näyte 2	19,27	25	30	1,00	0,02 %	0,97 %	1,86	0,68	0,46
Näyte 2	19,23	25	30	1,00	0,00 %	0,65 %	1,85	0,68	0,46
Näyte 2	19,27	25	30	1,00	0,02 %	1,32 %	1,87	0,68	0,46
Näyte 2	19,20	25	30	1,00	0,04 %	0,64 %	1,83	0,68	0,46
Näyte 2	19,27	25	30	1,00	0,05 %	0,80 %	1,87	0,68	0,46
Näyte 2	19,27	25	30	1,00	0,02 %	1,35 %	1,87	0,68	0,46

## Liite 5. Näytteen 3 tulokset

TAULUKKO 13. Näytteen 3 tulokset

Näyte	Aika (s)	Lämpötila (°C)	Kulma (°)	Pitoisuus (mg/ml)	Variaatio-kerroin	Poikkeama	Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Kineettinen viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)
Näyte 3	24,67	25	30	1,00	0,60 %	0,67 %	4,78	0,87	0,58
Näyte 3	24,68	25	30	1,00	0,42 %	0,47 %	4,79	0,87	0,58
Näyte 3	24,78	25	30	1,00	0,52 %	0,61 %	4,83	0,87	0,59
Näyte 3	24,77	25	30	1,00	0,29 %	0,94 %	4,83	0,87	0,59
Näyte 3	24,78	25	30	1,00	0,34 %	0,83 %	4,83	0,87	0,59
Näyte 3	24,81	25	30	1,00	0,93 %	1,12 %	4,84	0,87	0,59
Näyte 3	24,98	25	30	1,00	0,13 %	1,30 %	4,87	0,88	0,59
Näyte 3	24,98	25	30	1,00	0,03 %	0,84 %	4,87	0,88	0,59
Näyte 3	24,98	25	30	1,00	0,06 %	0,34 %	4,87	0,88	0,59
Näyte 3	24,98	25	30	1,00	0,05 %	0,78 %	4,87	0,88	0,59
Näyte 3	24,86	25	30	1,00	0,04 %	0,82 %	4,81	0,87	0,59
Näyte 3	24,86	25	30	1,00	0,03 %	0,33 %	4,82	0,87	0,59
Näyte 3	24,94	25	30	1,00	0,03 %	0,53 %	4,85	0,88	0,59
Näyte 3	24,89	25	30	1,00	0,07 %	0,31 %	4,84	0,87	0,59

## Liite 6. Näytteen 4 tulokset

TAULUKKO 14. Näytteen 4 tulokset

Näyte	Aika (s)	Lämpötila (°C)	Kulma (°)	Pitoisuus (mg/ml)	Variaatio-kerroin	Poikkeama	Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Kineettinen viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)
Näyte 4	33,09	25	30	1,01	0,13 %	0,07 %	7,57	1,16	0,78
Näyte 4	33,39	25	30	1,01	0,59 %	1,06 %	7,66	1,17	0,79
Näyte 4	33,46	25	30	1,01	1,19 %	1,80 %	7,68	1,18	0,79
Näyte 4	33,43	25	30	1,01	0,51 %	0,89 %	7,67	1,18	0,79
Näyte 4	33,59	25	30	1,01	1,13 %	3,15 %	7,72	1,18	0,80
Näyte 4	33,77	25	30	1,01	0,30 %	0,18 %	7,77	1,19	0,80
Näyte 4	33,36	25	30	1,00	0,70 %	0,70 %	7,80	1,17	0,79
Näyte 4	32,85	25	30	0,99	0,20 %	0,29 %	7,73	1,15	0,78
Näyte 4	32,56	25	30	0,99	0,13 %	0,58 %	7,64	1,14	0,77
Näyte 4	32,49	25	30	0,99	0,02 %	0,32 %	7,62	1,14	0,77
Näyte 4	32,56	25	30	0,99	0,03 %	0,31 %	7,64	1,14	0,77
Näyte 4	32,81	25	30	0,99	0,09 %	1,73 %	7,64	1,15	0,78
Näyte 4	32,98	25	30	0,99	0,33 %	2,46 %	7,69	1,16	0,78
Näyte 4	33,36	25	30	0,99	0,08 %	0,81 %	7,81	1,17	0,79

## Liite 7. Näytteen 1 tulokset

TAULUKKO 15. Näytteen 1 tulokset

Näyte	Aika (s)	Lämpötila (°C)	Kulma (°)	Pitoisuus (mg/ml)	Variaatio-kerroin	Poikkeama	Sisäinen viskositeetti (dl/g)	Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	Kineettinen viskositeetti (mm <sup>2</sup> /s)
Näyte 1	15,44	25	30	1,02	0,03 %	1,13 %	0,09	0,54	0,37
Näyte 1	15,53	25	30	1,02	0,20 %	0,91 %	0,14	0,55	0,37
Näyte 1	15,45	25	30	1,02	0,02 %	0,97 %	0,09	0,54	0,37
Näyte 1	15,46	25	30	1,02	0,04 %	1,23 %	0,10	0,54	0,37
Näyte 1	15,40	25	30	1,02	0,02 %	0,87 %	0,06	0,54	0,36
Näyte 1	15,45	25	30	1,02	0,07 %	1,20 %	0,09	0,54	0,37
Näyte 1	15,44	25	30	1,02	0,02 %	1,28 %	0,08	0,54	0,37
Näyte 1	15,45	25	30	0,99	0,01 %	0,27 %	0,11	0,54	0,37
Näyte 1	15,45	25	30	0,99	0,18 %	0,26 %	0,11	0,54	0,37
Näyte 1	15,35	25	30	0,99	0,02 %	0,63 %	0,04	0,54	0,36
Näyte 1	15,56	25	30	0,99	0,07 %	0,21 %	0,18	0,55	0,37
Näyte 1	15,35	25	30	0,99	0,02 %	0,98 %	0,04	0,54	0,36
Näyte 1	15,35	25	30	0,99	0,06 %	1,08 %	0,04	0,54	0,36
Näyte 1	15,37	25	30	0,99	0,04 %	0,79 %	0,05	0,54	0,36