

Maiju Mutanen

Halloysite-nanotuubin vaikutus akrylaattihartsin biomekaanisiin ominaisuuksiin

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Laboratorioanalyttikko
Laboratorioala
Opinnäytetyö
29.5.2012

Alkulause

Tämä opinnäytetyö toteutettiin Turun yliopiston Hammaslääketieteen laitoksen Kliinisessä Biomateriaalikeskuksessa. Aiheena nanomateriaalit ja niiden käyttö hammaslääketieteessä vaikutti alusta asti varsin kiinnostavalta, mutta samalla hiukan ehkä pelottavaltakin sen vuoksi, että niitä on tutkittu vähän.

Mahdollisuudesta toteuttaa tämä opinnäytetyö esitän kiitoksen Turun Kliinisen Biomateriaalikeskuksen laboratoriopäällikölle Lippo Lassilalle. Erytisen lämpimät kiitokset haluan antaa laboratorioteknikoille Genevieve Alfontille, Hanna Markille ja Minttu Vigrenille erittäin suuresta tuesta, käytännön vinkeistä, kärsivällisyydestä, hersyvistä naurusta ja mahtavista työpäivistä opinnäytetyön äärellä. Todella suuret kiitokset ansaitsee Genevieve havainnollistavista kuvista, jotka tekivät opinnäytetyöstäni paljon selkeämmän ja helpommin ymmärrettävän. Kiitoksen ansaitsee myös tutkija Riina Mattila kärsivällisyydestään selittää vaikeita asioita ja kyvystään auttaa ymmärtämään opinnäytetyön ulkopuolista, laajempaa kokonaisuutta.

Ammattitaitoisesta ja tehokkaasta ohjauksesta haluan kiittää Metropolia Ammattikorkeakoulun laboratorioalan lehtoria Minna Westersundia, jonka kommentit, kysymykset sekä parannusehdotukset, ovat saaneet minut ajattelemaan asioita erilaisista näkökulmista ja opinnäytetyöni näyttämään sellaiselta kuin se lopullisessa muodossaan on.

Kiitos myös lähipiirilleni tuesta ja kärsivällisyydestä. Tämän opinnäytetyön tekeminen on aiheuttanut sydämentykytyksiä myös kaikille heille. Rapsutuksia lähetän ystäväni mainiolle Nano-kissalle. Joka kerta, kun olen kirjoittanut sanan "nano" on Nano-kissa ollut mielessäni.

Turussa 29.5.2012

Maiju Mutanen

Tekijä Otsikko	Maiju Mutanen Halloysite-nanotuubin vaikutus akrylaattihartsin biomekaanisiin ominaisuuksiin
Sivumäärä Aika	44 sivua + 5 liitettä 29.5.2012
Tutkinto	Laboratorioanalyytikko
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaajat	Lippo Lassila, HLL, Laboratoriopäällikkö, Turun Kliininen Biomateriaalikeskus Minna Westersund, TkT, Lehtori, Metropolia Ammattikorkeakoulu
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Turun yliopiston hammaslääketieteen laitoksen Kliinisessä Biomateriaalikeskuksessa. Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia Halloysite-nanotuubien vaikutusta akrylaattihartsin biomekaanisiin ominaisuuksiin olettaen, että nanotuubit vaikuttavat hartsiin vahvistavasti.</p> <p>Nanomateriaalien käyttö ja tutkiminen kasvavat voimakkaasti koko ajan varsinkin kemian, biologian, lääketieteen ja materiaalitieteen aloilla. Lääketieteellisissä sovelluksissa nanomateriaaleja käytetään esimerkiksi ortopedisissä implanteissa, lääketieteellisissä kiinnitysaineissa, hammaslääketieteen hartseissa ja kontrolloidussa lääkeaineen vapauttamisessa.</p> <p>Hammaslääketieteessä käytetään akrylaattihartseja muun muassa hammassilloissa ja -proteeseissa sekä paikkamateriaaleissa. Hammaslääketieteellisissä sovelluksissa käytettävien hartsien ominaisuuksiin saadaan uusia ulottuvuuksia lisäämällä niihin lääketieteellisissä sovelluksissa käytettävää nanomateriaalia, Halloysite-nanotuubia.</p> <p>Halloysite-nanotuubeja lisättiin akrylaattihartsinäytteisiin 2,5 m-%, 5 m-%, 7,5 m-%, ja 10 m-%. Vertailunäytteenä käytettiin hartsia, johon ei lisätty yhtään nanotuubeja. Näytehartseista tutkittiin konversioaste, kovettumiskutistuma, taivutuslujuus, pinnan kovuus sekä vesiabsorptio. Lopuksi näytteet kuvattiin SEM:llä.</p> <p>Saatujen tulosten perusteella voidaan todeta, että Halloysite-nanotuubit eivät vahvista tutkittua akrylaattihartsia. Nanotuubierissä todettiin kuitenkin laadullista vaihtelua, joka on voinut vaikuttaa testituloksiin.</p>	
Avainsanat	Nanotuubi, Halloysite, hartsi, biomekaaninen testaus

Author Title	Maiju Mutanen The Influence of Halloysite nanotubes on the Biomechanical Properties of Acrylatesins
Number of Pages Date	44 pages + 5 appendices 29 May 2012
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Lippo Lassila, DDS, Head of the laboratory, Turku Clinical Biomaterials Centre Minna Westersund, D.Sc. (Tech.), Senior Lecturer, Metropolia University of Applied Sciences
<p>This thesis was carried out at the Turku Clinical Biomaterials Centre which is a part of the Department of Dentistry in University of Turku. The aim of the study was to research the influence of silica nanotubes on the biomechanical properties of acrylatesins. The hypothesis was that nanotubes reinforce the resin.</p> <p>The use and research of nanomaterials is rapidly increasing especially in chemistry, biology, medicine and materials science. In medical applications nanomaterials are used for example in orthopedic implants, medical fixatives, dental composites and controlled drug release.</p> <p>In dentistry acrylatesins are used for dental bridges, dental prosthesis and restorative materials. The use of nanomaterials, especially Halloysite nanotubes in dental composites offers new opportunities for dental restorative materials.</p> <p>Halloysite nanotubes were added to resin 2,5 w-% 5 w-%, 7,5 w-% and 10 w-%. Resin without nanotubes was used as a comparison sample. The rate of conversion, polymerization shrinkage, bending stress, surface hardness and water absorption was tested on every sample. Finally, the test samples were pictured by SEM. The test results show that the nanotubes did not give any strength to the resin. Differences in quality between different nanotube batches was detected and it may have impacted the test results.</p>	
Keywords	Nanotube, Halloysite, resin, biomechanical testing

Sisällys

Alkulause

Tiivistelmä

Abstract

Lyhenteet ja määritelmät

1	Johdanto	1
2	Hammaslääketieteen yhdistelmämuovit	2
2.1	Komposiittirakenteet	2
2.2	Dentaalihartsit	3
2.3	Bis-GMA	4
2.4	TEGDMA	5
2.5	Täyteaineet	6
3	Nanomateriaalit komposiiteissa ja lääketieteessä	7
3.1	Nanomateriaalien käyttö	7
3.2	Halloysite-nanotuubit	8
4	Dentaalihartsin biomekaaniset ominaisuudet	9
4.1	Konversioaste	9
4.2	Kovettumiskutistuma	9
4.3	Taivutuslujuus	10
4.4	Pinnan kovuus	11
4.5	Vesiabsorptio	12
4.6	SEM	13
5	Työn toteutus	15
5.1	Näytehartsien valmistus	16
5.2	Näytekappaleiden valmistus	17
5.3	Konversioasteen mittaus	18
5.4	Kovettumiskutistuman mittaus	20
5.5	Kolmipistetaivutustesti	22
5.6	Pinnan kovuuden määrittäminen	25
5.7	Vesiabsorption määrittäminen	25

5.8	SEM-kuvaus	26
6	Tulokset	27
6.1	Konversioaste	27
6.2	Kovettumiskutistuma	29
6.3	Taivutuslujuus	30
6.4	Pinnan kovuus	32
6.5	Vesiabsorptio	33
6.6	SEM-kuvat	34
7	Päätelmät ja yhteenveto	37
	Lähteet	37

Liitteet

Liite 1 Konversioasteen mittaustulokset

Liite 2 Kovettumiskutistuman mittaustulokset

Liite 3 Taivutuslujuuden ja elastisen moduulin mittaustulokset

Liite 4 Pinnan kovuuden mittaustulokset

Liite 5 Vesiabsorption mittaustulokset

Lyhenteet ja määritelmät

Bis-GMA	Bis-fenoliglykolidimetakrylaatti
CQ	Kamforikinoni
Dentaali-	Hammaslääketieteessä käytettävä
DMAEMA	2-(dimetyyliamino)etyyli-metakrylaatti
FTIR	Fourier-muunnos infrapunaspektrometri [Fourier Transform Infrared Spectrometry]
HNT	Halloosite-nanotuubi
Klusteri	Kasaantuma
Komposiitti	Kahden tai useamman materiaalin yhdistelmä
MPS	3-metakryloksipropyylimetoksisilaani
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
SDS	Natriumdodekyylisulfaatti [Sodium Dodecyl Sulphate]
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi [Scanning Electron Microscope]
TCBC	Turun Kliininen Biomateriaalikeskus [Turku Clinical Biomaterials Centre]
TEGDMA	Trietyleeniglykolidimetakrylaatti

1 Johdanto

Nanomateriaalien käyttö ja tutkiminen kasvavat voimakkaasti koko ajan varsinkin kemian, biologian, lääketieteen ja materiaalitieteen aloilla. Lääketieteellisissä sovelluksissa nanomateriaaleja käytetään esimerkiksi kasvatussoluissa, ortopedisissä implanteissa, lääketieteellisissä kiinnitysaineissa, hammaslääketieteen hartseissa ja kontrolloidussa lääkeaineen vapauttamisessa.

Hammaslääketieteessä käytetään akrylaattihartseja muun muassa hammassilloissa ja -proteeseissa sekä erilaisissa paikkamateriaaleissa. Hammaslääketieteellisissä sovelluksissa käytettävien hartsien ominaisuuksiin saadaan uusia ulottuvuuksia lisäämällä niihin lääketieteellisissä sovelluksissa käytettävää nanomateriaalia Halloysite-nanotuubia. Onttojen Halloysite-nanotuubien sisään voidaan aplikoida esimerkiksi erilaisia lääkeaineita, jolloin nanotuubit vapauttavat lääkeaineita tasaisesti pitkän aikaa.

Tämä opinnäytetyö tehtiin Turun yliopiston hammaslääketieteen laitoksen Kliinisessä Biomateriaalikeskuksessa [Turku Clinical Biomaterials Centre, TCBC]. Opinnäytetyössä tutkittiin Halloysite-nanotuubien vaikutusta akrylaattihartsin biomekaanisiin ominaisuuksiin. Nanotuubien oletetaan parantavan akrylaattihartsin biomekaanisia ominaisuuksia, varsinkin sen lujuutta. Akrylaattihartsista valmistettiin viisi näytehartsia, joista yhtä käytettiin vertailuhartsina. Näytehartsihin lisättiin Halloysite-nanotuubeja 2,5 m-%, 5 m-%, 7,5 m-% ja 10 m-%. Jokaisesta näytehartsista testattiin konversioaste, kovettumiskutistuma, taivutuslujuus, pinnan kovuus sekä vesiabsorptio. Kaikki näytteet kuvattiin lopuksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, jotta saataisiin selville, miten nanotuubit käyttäytyvät hartseissa.

2 Hammaslääketieteen yhdistelmämuovit

2.1 Komposiittirakenteet

Kahden tai useamman materiaalin yhdistelmiä kutsutaan komposiiteiksi. Komposiiteissa materiaalit toimivat yhdessä, mutta eivät kuitenkaan ole lienneet toisiinsa. Komposiitin materiaaliyhdistelmän kokonaisuudeksi sitovaa osaa kutsutaan matriisiksi. Muita matriisin sitomia ainesosia voivat olla esimerkiksi hienojakoiset partikkelit tai ohuet kuidut. Yksi tärkeimmistä komposiittien alaryhmistä on muovikomposiitit, joissa matriisina toimii muoviaine. Myös matriisimuovi voi olla useamman muovin seos, joita voidaan modifioida erilaisilla täyteaineilla. [1, s. 17.]

Polymerointireaktioissa syntyviä suurimolekyylisiä polymeerejä kutsutaan muoveiksi. Muovipolymeerien ominaisuudet määräytyvät niiden ainesosamolekyylien, monomeerien mukaan. Muoveihin sekoitettavilla apu- ja täyteaineilla pyritään helpottamaan muovituotteiden valmistusta sekä modifioimaan lopullisen tuotteen ominaisuuksia. Muovit voidaan jakaa kahteen ryhmään, kerta- ja kestopuoveihin, niiden muovattavuusominaisuuksien perusteella. Kestomuovit koostuvat pitkistä polymeeriketjuista, joiden välillä ei ole kemiallisia sidoksia. Jos muovia lämmitetään, molekyyliä yhdessä pitävät voimat heikkenevät. Jäähdytettäessä muovia tapahtuu päinvastainen reaktio. Kestomuovit ovat siis muovattavissa toistuvasti lämmön ja paineen avulla. Kertamuoveissa perusraaka-aineena on puolestaan hartsi, joka kovettuu muoviksi kemiallisessa kovettumisreaktiossa. Kovettumisreaktion aikana hartsin polymeeriketjut silloittuvat eli sitoutuvat toisiinsa kemiallisilla sidoksilla verkkomaiseksi rakenteeksi. Verkkoon tunteen muodon saanutta rakennetta ei voi enää muovata. Jotkin hartsit saadaan kovettumaan ulkoisen energian vaikutuksesta, mutta joihinkin on lisättävä kovettumisen aikaansaavaa lisäainetta. Kovettumisreaktio on eksoterminen, ja kovettuessaan hartsi menettää tilavuuttaan jonkin verran. [1, s. 18–19.]

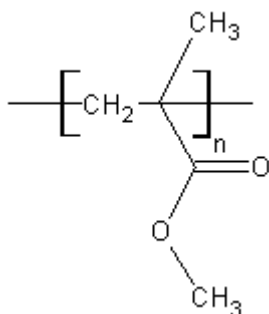
2.2 Dentaalihartsit

Hammaslääketieteessä käytettyjä monomeeriseoksia kutsutaan hartseiksi. Niitä käytetään useisiin erilaisiin tarkoituksiin, kuten puuttuvien hammasrakenteiden korvaamiseen tarkoitetuissa sovelluksissa. Tällaisia sovelluksia voivat olla esimerkiksi hammassillat ja -proteesit sekä paikkamateriaalit. Käytettyjen hartsiain polymeerirakenne sisältää useampaa kuin yhtä monomeeriä, jolloin hartseista käytetään nimitystä yhdistelmähartsi. [2; 3; 4, s. 147 - 148.]

Hyvän dentaalihartsin ominaisuuksia ovat [4, s. 147.]

- Suuret molekyylit, jotka vähentävät kovettumiskutistumaa.
- Pieni poolisuus, mikä vähentää vesiabsorptiota ja muovautuvuutta.
- Steerisesti estynyt monomeeri, mikä lisää hartsin elastista kerrointa.
- Enemmän kuin yksi funktionaalinen ryhmä molekyylissä, mikä lisää hartsin laajaa ristosilloittumista.

Hammaslääketieteessä käytetään yleisesti akryylihartsia, jotka perustuvat usein polymetyylimetakrylaattiin [PMMA], jonka rakenne on esitetty kuvassa 1. PMMA:n heikkouksien vuoksi, on kuitenkin kehitetty uusia monomeereja, kuten Bis-fenoliglykolidimetakrylaatti [Bis-GMA], josta valmistetaan yhdistelmähartseja. [2; 3; 4, s. 147.]

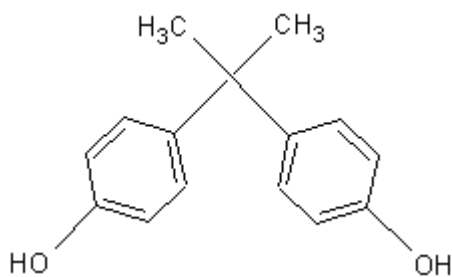


Kuva 1. Polymetyylimetakrylaatin rakenne.

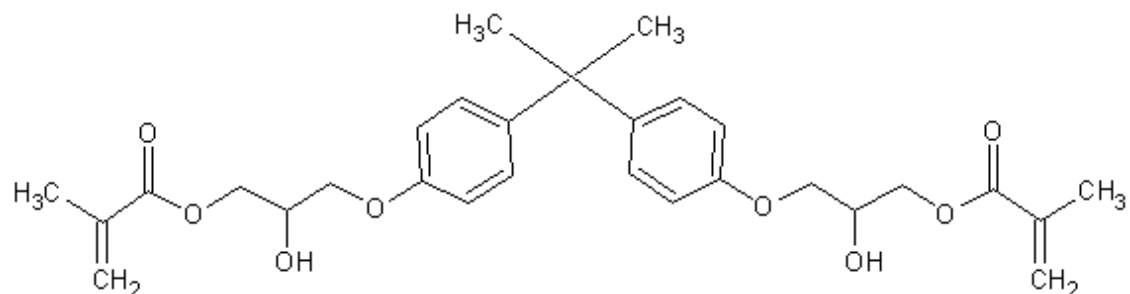
Dimetakrylaatteja käytetään hyvin paljon erilaisissa hammaslääketieteellisissä sovelluksissa, koska dimetakrylaattien polymerisoituminen saa aikaan tiiviin ristosilloittuneen verkon. Yleisesti käytetyt dimetakrylaatit ovat joko kemiallisesti kovettuvia tai valokovetteisia. Valokovetteisia dimetakrylaatteja käytetään kuitenkin enemmän, koska niiden polymerisaatioprosessi on paremmin kontrolloitavissa. [5; 6.]

2.3 Bis-GMA

Bisfenoli-A on varsin halpa monomeeri, joka valmistetaan fenolista ja asetonista. Fenoli ja aseton ovat yleisiä teollisuuskemikaaleja, jotka ovat saatavissa helposti ja edullisia hinnaltaan. Bisfenoli-A on helposti yhdistettävissä polymeeriketjuihin useilla eri tavoilla, mutta sen käyttöä heikentää sen rakenne [kuva 2] sekä mahdolliset hormonaaliset vaikutukset. Tavallisissa lämpötiloissa Bisfenoli-A:n bentseenirenkaiden kiertyminen on mahdotonta ja tästä syystä monomeeri on varsin jäykkä. Tätä ominaisuutta onkin yritetty hyödyntää kehitettäessä Bis-GMA, jonka rakenne on esitetty kuvassa 3. Bisfenoli-A:sta saadaan Bis-GMA:a liittämällä propaksyylimetakrylaattiryhmät jokaiseen hydroksyyliin. Tämä monomeeri voidaan kovettaa yleisimmillä initiaattori-aktivaattorimenetelmillä. Koska Bis-GMA:ssa on kaksi vinyyliryhmää, kovetettu hartsi ristisilloutuu erittäin voimakkaasti ja on tämän vuoksi jäykkä ja joustamaton. [3, s. 15 - 17; 4, s. 147 - 148.]



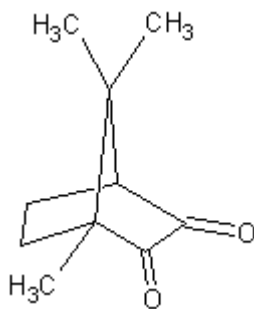
Kuva 2. Bisfenoli-A:n rakenne.



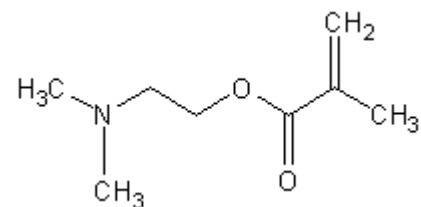
Kuva 3. Bis-GMA:n rakenne.

Bis-GMA on erittäin viskoosi aine, mistä aiheutuu ongelmia. Monomeerilla on korkea molekyylipaino ja se pystyy muodostamaan vetysidoksia toisten molekyylien kanssa hydroksyyliin ja karbonyyliin välille. Kun monomeeriin sekoitetaan tarpeeksi täyteaineita, seoksesta tulee käyttöön sopimaton, lähes kiinteä massa. [4, s. 147 - 148]

Bis-GMA-monomeeriseos saadaan haluttuun muotoon polymeroimalla eli kovettamalla se valon avulla. Polymeroitumisessa on kyse radikaalireaktiosta, joka tarvitsee toimiakseen fotoinitiaattorimolekyylin ja amiiniaktivaattorin. Parhaimmat fotoinitiaattorit ovat α -diketoneja ja aktivaattorit tertiäärisiä alkyylimiamiineja. Sopivan aallonpituuden omaavalle valolle altistuminen saa fotoinitiaattorin virittyneeseen tilaan ja näin reagoimaan amiiniaktivaattorin kanssa. Tämän seurauksena syntyy vapaita radikaaleja ja polymeroituminen alkaa. Kamferikinonia [CQ] [kuva 4] käytetään yleisesti fotoinitiaattorina ja sen absorptioaallonpituusalue on 400 - 500 nm. Kyseessä oleva absorptioaallonpituusalue on näkyvän valon sinisellä alueella. Amiiniaktivaattorina voidaan käyttää esimerkiksi dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia [DMAEMA], jonka rakenne on esitetty kuvassa 5. [3, s. 15 - 17; 4, s. 148; 7; 8.]



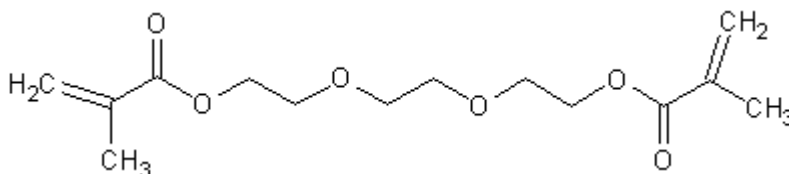
Kuva 4. Kamferikinonin rakenne.



Kuva 5. DMAEMA:n rakenne.

2.4 TEGDMA

Melkein kaikki dentaalihartsit sisältävät huomattavia määriä ohenteita, jotka alentavat hartsin viskositeettia ja näin ollen saavat materiaalit dentaalitarkoituksiin sopiviksi. Ohenteiden käyttö sallii suuremmat täyteainemäärät sekä kasvattaa konversioastetta. Useimpiin dentaalihartseihin lisätään ohenteeksi trietyleeniglykolidimetakrylaattia [TEGDMA]. TEGDMA [kuva 6] on etyleeniglykolin esteri, joka on α,β -tyydyttymätön metakryylihappo. Tällä monomeerilla on erittäin alhainen viskositeetti ja hyvät polymeroitumisominaisuudet ja se on suhteellisen hydrofiilinen. [8; 9; 10.]



Kuva 6. TEGDMA:n rakenne.

2.5 Täyteaineet

Täyteaineilla tarkoitetaan kiinteitä, kaasumaisia ja nestemäisiä aineita, joita lisätään hartseihin huomattavia pitoisuuksia. Täyteaineilla voidaan muuttaa hartsien fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia haluttuun suuntaan. Yleisimmin täyteaineen vaikutus kohdistuu hartsin ja valmistettavan tuotteen jäykkyyteen, kovettumiskutistumaan, pinnan laatuun, optisiin ominaisuuksiin, väriin, vedenläpäisevyyteen tai termisiin ominaisuuksiin. Täyteaineet sitovat hartsiin yleisesti ilmaa, joka lisää valmiin tuotteen huokoisuutta. Ilman vähentämiseksi tuote on syytä sekoittaa hyvin ja alipaineistaa. [1, s. 57 - 59.]

Täyteaineiden käytöllä saavutettavat edut ja haitat lopullisessa tuotteessa ovat riippuvaisia täyteaineen ominaisuuksista. Täyteainepartikkelin koko, muoto, kokojakauma sekä ominaispinta-ala ovat keskeisimmät tekijät täyteaineen vaikutuksen kannalta. [1, s. 57 - 59.]

3 Nanomateriaalit komposiiteissa ja lääketieteessä

3.1 Nanomateriaalien käyttö

Epäorgaanisten komposiittien biosynteesien tutkiminen kasvaa voimakkaasti koko ajan varsinkin kemian, biologian, lääketieteen ja materiaalitieteen aloilla. Biosynteettisissä prosesseissa yhdistetään biologiset systeemit epäorgaanisiin aineisiin. Yksi lupaavimmista biosynteeseistä on biomineralisaatio, jolla voidaan muodostaa epäorgaanisen ja orgaanisen aineen hybridejä. Biomineralisaatiota voidaan käyttää hyödyksi myös muoviteknologiassa, erityisesti nanokomposiittien valmistuksessa. [11; 12; 13; 14.]

Nanokomposiitit ovat komposiittirakenteita, joihin on lisätty täyteaineiksi nanomateriaaleja. Nanomateriaalitäyteaineiden käytöllä saadaan kehitettyä hartseja, jotka ovat vahvempia, kevyempiä ja tuotettavissa pienemmillä kokonaiselinkaarikustannuksilla. Koska nanomateriaalien pitkän aikavälin vaikutuksista tiedetään vasta kovin vähän, on syytä tarkkaan miettiä niiden käytön tarpeellisuutta, turvallisuutta sekä ympäristövaikutuksia. Luonnosta löytyvien nanomateriaalien uskotaan tarjoavan laajat mahdollisuudet ympäristöystävällisten nanokomposiittien valmistamiseen, sekä lääketieteellisten sovellusten kehittämiseen. Bioaktiiviset ominaisuudet tarjoavatkin monia mahdollisuuksia lääketieteen sovellusten kehittämiseksi. [11; 12; 13; 14.]

Nanomateriaaleilla voidaan vaikuttaa materiaalin rakenteeseen ja saada aikaan huomattavia parannuksia materiaalin sähköisissä, kemiallisissa, mekaanisissa ja optisissa ominaisuuksissa. Lääketieteellisissä sovelluksissa nanokomposiitteja käytetään esimerkiksi kasvatussoluissa, ortopedisissä implanteissa, lääketieteellisissä kiinnitysaineissa, hammaslääketieteen komposiiteissa ja kontrolloidussa lääkeaineen vapauttamisessa. [11; 12.]

Nanotäyteaineita sisältävä dentaalihartsi on vahvaa ja sillä on hyviä esteettisiä ominaisuuksia, jonka vuoksi sillä voidaan paikata sekä taka- että etuhampaita. Tutkimukset ovat osoittaneet nanokomposiittihartseilla olevan myös suuremman murtolujuuden sekä paremman kiillon pysyvyyden kuin dentaalihartseilla, joihin on käytetty tavanomaisia mikrotäyteaineita. [11; 13; 14.]

3.2 Halloysite-nanotuubit

Luonnosta löytyvää Halloysite-nanotuubia $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_8\text{O}_{11}]$ käytetään usein biomineralisaation pohjana. Halloysite on kaksikerroksinen alumiinisilikaatti, joka on hyvin samankaltainen kuin kaoliini. Kaoliinin tavoin Halloysite on harmahtava, heikosti kovettunut seos, jota voidaan louhia kaivoksista. Koska Halloysite-esiintymiä on luonnossa varsin paljon, on se varsin taloudellinen materiaali. Halloysitella on nanomittakaavan ontto, putkimainen rakenne. Vierekkäiset silika- ja alumiinikerrokset vesimolekyylieneen saavat tuubit epäjärjestykseen ja näin ollen kiertymään ja paakkuuntumaan. Tuubin päällä olevan SiO_2 -kerroksen varaus on negatiivinen, kun taas tuubin sisäosassa oleva Al_2O_3 -kerros varautuu positiivisesti. Tästä johtuen tuubien sisään voidaan sulkea aktiivisia aineita, kuten lääkeaineita. Sopivan esikäsitteilyn jälkeen Halloysiten sisälle voidaan aplikoida sekä hydrofiilisiä että hydrofobisia aineita. Halloysite-partikkelit ovat pituudeltaan 0,5 - 15 μm ja niiden halkaisija on 10 - 150 nm. Partikkeleiden koossa esiintyy suurta variaatiota riippuen siitä, mistä ne on louhittu. Halloysite on bioyhteensopiva materiaali, mutta sen ei pitäisi olla biohajoava, johtuen sen alumiinisilikaattirakenteesta. Tämä ominaisuus saattaa rajoittaa Halloysite-nanotuubien käyttämistä joissakin lääketieteellisissä sovelluksissa. Halloysiten käyttö hartsien täyteaineena parantaa hartsin lujuutta ja lämpökestävyyttä. [11; 12; 13; 14; 15, s. 144 - 145.]

4 Dentaalihartsin biomekaaniset ominaisuudet

Dentaalihartseilta vaadittavia mekaanisia ominaisuuksia ovat muun muassa korkea konversioaste, pieni kovettumiskutistuma, korkea taivutuslujuus, korkea pinnan kovuus ja pieni vesiabsorptio.

4.1 Konversioaste

Suurin tekijä, joka vaikuttaa hartsin fysikaalisiin ominaisuuksiin on konversioaste, sillä mekaaninen kestävyys kasvaa kaksoissidosten konversion kasvaessa. Kaksoissidokset, jotka eivät reagoi, voivat olla polymeeriseoksessa vapaina monomeereina tai ryhminä verkossa. Pahimmassa tilanteessa reagoimattomat monomeerit voivat liueta polymeerimateriaalista ja aiheuttaa pehmytkudosärsytystä. Monomeerit, jotka jäävät polymeerin sisään, voivat saada aikaan hartsin kliinistä toimimattomuutta aiheuttamalla hapettumista ja hydrolyyttistä hajoamista. Näistä reaktioista merkinä voivat olla värin muutokset ja hartsin nopeutunut kuluminen. Konversioasteeseen vaikuttaa viime kädessä kuitenkin dimetakrylaattimonomeerin kemiallinen rakenne ja polymerisaatioolosuhteet, kuten lämpötila, valon intensiteetti ja valoinitiaattoreiden konsentraatio. [5; 6; 17; 18; 19, s. 36 - 37.]

4.2 Kovettumiskutistuma

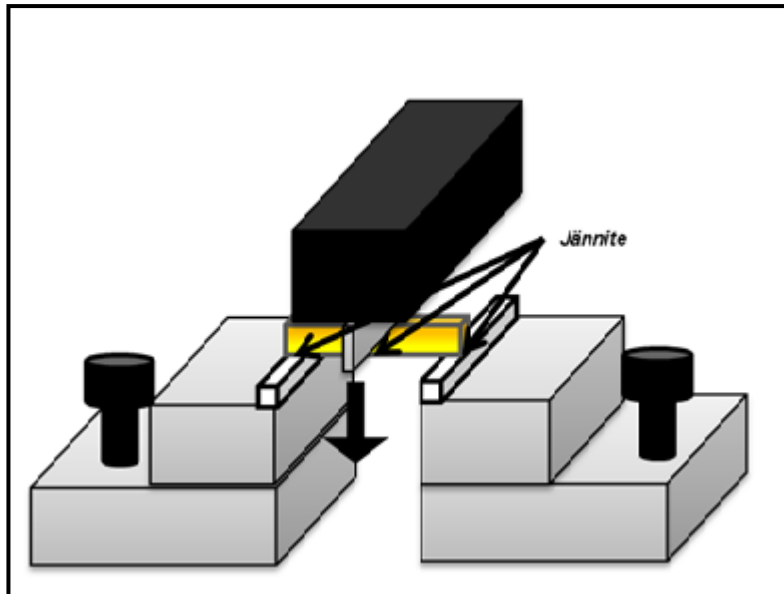
Suurin rajoite hartsien käyttämisessä paikkausmateriaalina on niiden kutistuminen kovettamisen aikana. Tämä aiheuttaa hammaspaikkojen saumojen vuotamista ja värjäytymistä sekä uusiutuvaa kariesta. Komposiitin kovettuminen voidaan jakaa ennen geeliä ja geelin jälkeen oleviin faaseihin. Ennen geeliä faasissa reagoivilla osilla on tarpeeksi liikkumavaraa uudelleen järjestäytymiseen sekä tilan kutistumisen kompensoimiseen ilman, että huomattavaa määrää sisäistä tai faasien välistä jännitettä syntyy. Geelin jälkeisessä faasissa muodostuu kohtuullisen jäykkä polymeeriverkko, joka saa aikaan pysyvän muodonmuutoksen. Monomeerien ristosillottuessa polymeeriverkoksi, van der Waalsin voimat muuttuvat kovalenttisiksi sidoksiksi. Kun konversioaste on 10 – 20 %, polymeeriverkko on tarpeeksi laaja muodostaakseen geelin. Niin kauan kuin dentaalihartsi pysyy juoksevana, sitä voidaan muovaila. [20.]

Kovettuessaan polymeeri kutistuu, mistä aiheutuu sisäistä jännitettä ja vääntymistä sitä ympäröivään hammasrakenteeseen. Ongelman poistamiseksi on kehitetty laajasti kutistumattomia hartseja ja täyteainepartikkeleja. Kutistumaan voivat vaikuttaa muun muassa epäorgaanisen täyteaineen määrä, monomeerien molekyyliainepaino sekä monomeerien konversioaste. Noin 90 % kutistumasta ilmenee ensimmäisen tunnin aikana. Korkea täyteainemäärä paikkamateriaalissa vähentää kovettumiskutistumaa. Markkinoilla olevat dentaalihartsit kutistuvat 2 - 7 til-%. Epäedullisen kovettumiskutistuman vaikutuksia voidaan pienentää muun muassa muuttamalla valokovetusparametreja. [20.]

4.3 Taivutuslujuus

Hammasproteesien ja muiden sovellusten rikkoontuminen johtuu usein taivutusväsymisestä. Materiaalin ominaisuudet vaikuttavat suuresti väsymiseen, esimerkiksi lasisilla materiaaleilla on pienempi taivutusväsymäkestävyys kuin metalleilla. Metakrylaattipohjaisilla dentaalihartseilla on verrattaen huono taivutusväsymäkestävyys, jonka parantamiseksi hartseihin voidaan lisätä täyteaineita, kuten kuituja. Suurimpana dentaalihartsien kliinisenä virheenä pidetään taivutusmurtumaa, joka on dentaalihartsien yleisin murtumamuoto. Dentaalihartsien lujuutta voidaan testata esimerkiksi taivutuslujuus-, vetolujuus- tai puristuslujuustesteillä. [17; 21; 22.]

Kolmipistetaivutustestissä altistetaan suorakaiteen muotoinen sauva [25 mm x 2 mm x 2 mm] kolmipistetaivutuskuormitukselle, joka saa aikaan vetojännityksen ensisijaisesti näytteen alapinnalle [kuva 7]. Kolmipistetaivutustestissä käytettävä näytekappale ei valitettavasti kuitenkaan edusta kliinistä tilannetta. Näytekappaleen kovettamiseen käytettävän valokovettajan halkaisija on paljon pienempi kuin näytteen pituus, mistä seuraa osin päällekkäistä kovetusta. Tästä johtuen näytekappaleiden polymerisaatiossa saattaa ilmetä epäyhteneväisyyttä. Osittain päällekkäin menevän kovettamisen seurauksena näytteeseen kohdistuu myös epäyhtenäistä valonsirontaa, joka saa aikaan kontrolloimatonta polymerisaation alkamista. [21; 22; 23.]



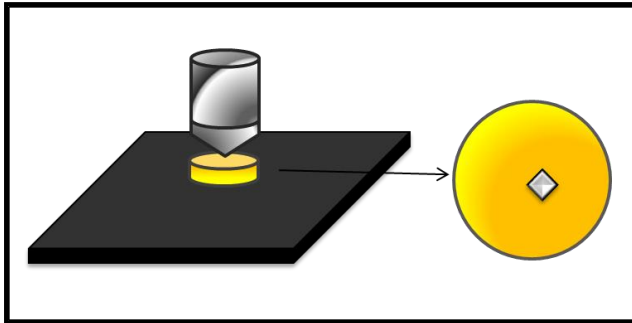
Kuva 7. Kolmipistetaivutustestissä vetojännitys kohdistuu näytteen alapinnalle.

4.4 Pinnan kovuus

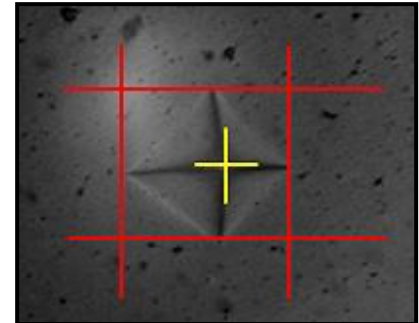
Materiaalin kovuus kertoo materiaalin kulumiskestävydestä. Materiaalin kovuus ei itsessään ole materiaaliominaisuus, koska se on riippuvainen useista eri tekijöistä, kuten kimmomoduulista, sitkeydestä ja vetomurtolujuudesta. Materiaalin kovuus määritellään yleensä materiaalin kyvyllä vastustaa siihen tunkeutuvaa esinettä, kulumista, leikkaamista ja naarmuuntumista. Vickersin kovuustestiä käytetään yleisesti metallien kovuuden mittaamiseen, mutta sitä voidaan käyttää myös hartsien mittaamiseen. Dentaalihartsien pinnan kovuutta mitataan pääsääntöisesti Vickersin testillä, minkä vuoksi tässä yhteydessä tarkastellaan ainoastaan Vickers-testiä. [24; 25.]

Vickers-testin indententterissä on kuvan 8 kaltainen neliöpohjainen säännöllinen timanttipyramidi, jonka sivutahkojen välinen kulma on 136° . Kovuuskokeessa painetaan koevoimalla mittauskärkeä mitattavaa pintaa vasten, minkä jälkeen mitataan syntyneen painauman halkaisijat. Vickersin kovuusluvuksi saadaan kuormituksen ja painauman pinta-alan lukuarvojen suhde, jota havainnollistetaan kuvassa 9. Painautuneen kuvion kärkikulman oletetaan olevan sama kuin paininkärjellä ja kuvion muodon oletetaan olevan säännöllisen pyramidin muotoinen. Mittaustulosten epävarmuus kasvaa, jos painauman lävistäjän koko on alle 0,02 mm. Jos koevoimaa pienennetään, mittaustulosten hajonta kasvaa. Vickers-testissä mitattavan pinnan tulee

olla sileä, tasainen ja puhdas. Ohuilla kappaleilla koekappaleen paksuuden tulee olla vähintään 1,5 kertaa paksumpi kuin painauman lävistäjän, eikä koekappaleen vastakkaisella pinnalla saa näkyä muutoksia testin jälkeen. Kokeessa koekappale tulee kiinnittää niin, ettei se pääse liikkumaan yhtään, ja mittalaite tulee suojata iskuilta ja tärinältä testin suorittamisen ajan. Suositeltava mittaustemperatura on 10 - 35 °C. [24; 25.]



Kuva 8. Näytteen asettelu Vickers-testissä. Mittakärki painaa näytteeseen säännöllisen neliöpohjaisen timanttikuvion.



Kuva 9. Vickers-kovuus saadaan laskemalla mittauksessa saadun painaumajäljen halkaisijat.

4.5 Vesiabsorptio

Suun ympäristö on märkä sekä sisäisesti että ulkoisesti. Jotta tiedettäisiin miten hartsit käyttäytyvät märissä olosuhteissa, tutkitaan sen vesiabsorptiota. PMMA:n kaltaiset polymeerit, joissa on polaarisia ryhmiä, absorboivat itseensä huomattavia määriä vettä, tyypillisesti vähintään 1 - 2 %. Imeytynyt vesi vaikuttaa hartsin tilavuuteen. Hartsin tilavuus kasvaa, koska imeytyneet molekyylit vievät tilaa, eivätkä enää mahdu olemassa olevaan tilaan. Tilavuuden kasvu on mahdollista polymeeriketjujen venyessä suuremmiksi. [26.]

Tarkkaan ei tiedetä, kuinka paljon vesiabsorptio aiheuttama polymeeriketjujen laajeneminen vaikuttaa kovettumiskutistumaan, mutta vaikutuksen olemassaolo havainnollistaa polymeerisysteemien analysoinnin monimutkaisuuden. Absorboimattoman täyteaineen puolestaan oletetaan alentavan vesiabsorptiota. [26.]

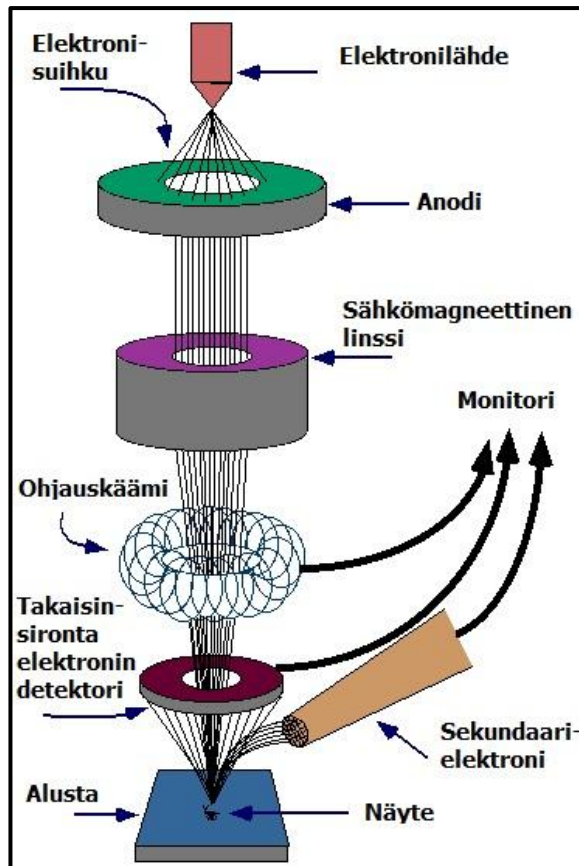
4.6 SEM

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi [Scanning Electron Microscope, SEM] on elektronimikroskooppi, jolla pystytään ottamaan korkean resoluution kuvia näytteiden pinnoista. SEM:lla saatava mustavalkoinen kolmiulotteinen kuva mahdollistaa näytteiden pintarakenteiden yksityiskohtaisen karakterisoinnin. Jotta elektronimikroskoopilla saadaan synnytettyä näkyvä kuva, tulee siinä olla ainakin elektronilähde, elektronien liikkeitä kontrolloivat linssit, matalassa paineessa oleva tila, matalan paineen synnyttämiseen soveltuva laitteisto, näytekammio sekä kuvan muodostamiseen tarvittavat laitteet. [27, s. 63 - 70; 28.]

Jotta näyte voidaan kuvata SEM:lla, sen tulee olla puhdas, tarpeeksi pienikokoinen, stabiili ja ainakin pinnaltaan sähköjohtava. Polymeerien, keraamien ja muiden sähköjohtamattomien näytteiden pintaan on tehtävä ohut sähköjohtava kerros pinnoittamalla ne sopivaa menetelmää ja pinnoitemateriaalia käyttäen. Pinnoitukseen käytetään materiaaleja, jotka johtavat mahdollisimman hyvin sähköä ja lämpöä. Polymeerien pinnoitukseen käytetään yleisesti kultaa ja hiiltä. Tärkein SEM-näytteiden pinnoitukseen käytettävä menetelmä on sputterointi. Sputteroinnissa näyte päällystetään sopivalla päällystemateriaalilla alipaineen ja korkeajännitteen avulla. [28.]

SEM-kuvauksessa elektronilähteellä tuotetaan näytteeseen elektronisuihku. Se, miten hyvin elektronit pystyvät liikkumaan laitteen sisällä, riippuu elektronien energiasta. Energia vaikuttaa myös elektronien ja näytteen väliseen vuorovaikutukseen. Elektronilähteenä SEM:ssa on useimmiten volframifilamentti, mutta siinä voidaan käyttää myös lantaaniheksaborifilamenttia [LaB₆]. Elektronisäteilyä voidaan tuottaa esimerkiksi fotoemission, termisen emission ja sekundäärisen emission avulla. Kaikille tavoille on yhteistä elektronien irrottaminen kiinteästä materiaalista ulkoisen energian avulla. [28; 29, s. 16 - 18, 124 - 129.]

Negatiivisesti varautuneista partikkeleista koostuvaan elektronisäteilyn kulkurataan voidaan vaikuttaa sähkömagneettisilla linseillä. Elektronisuihkun kontrollointiin käytettävien linssien ja niiden sähkömagneettisten kenttien pitää olla pyörähdyssymmetrisiä, koska elektronisuihku on poikkileikkaukseltaan pyöreä. SEM:n toimintaperiaate on esitetty kuvassa 10. [27, s. 63 - 70; 28.]



Kuva 10. SEM:n toimintaperiaate [30].

SEM:lla saadaan erittäin hyvin karakterisoitua näytteitä, sitä on helppo käyttää ja sillä saatuja tuloksia on vaivatonta tulkita. SEM:lla voidaan samaan aikaan karakterisoida näytteen pintarakenne ja kemiallinen koostumus suhteellisen pieneltä alueelta. SEM on ehdottomasti yleisin menetelmä epätasaisten pintojen, kuten murtopintojen ja solurakenteiden tutkimiseen. [28; 29, s. 16 - 18, 124 - 129.]

5 Työn toteutus

Työn tavoitteena oli tutkia Halloysite-nanotuubien vaikutusta akrylaattihartsin biomekaanisiin ominaisuuksiin. Halloysite-nanotuubeja lisättiin akrylaattihartsinäytteisiin 2,5 m-%, 5 m-%, 7,5 m-%, ja 10 m-%. Vertailunäytteenä käytettiin hartsia, johon ei lisätty yhtään nanotuubeja. Näytehartseista tutkittiin konversioaste, kovettumiskutistuma, taivutuslujuus, pinnan kovuus sekä vesiabsorptio. Lopuksi näytteet kuvattiin SEM:lla.

Taulukossa 1 on esitetty työssä käytetyt laitteet ja niiden tekniset tiedot.

Taulukko 1. Työssä käytettyjen laitteiden tiedot.

Laite	Valmistaja	Malli	Tunniste
Vaaka	Mettler Toledo	PB303-S Delta Range®	76.3.35.440
Vaaka	Mettler Toledo	XS105 Dual Range	76.3.35.498
Vaaka	Mettler Toledo	PG 5002-S Delta Range	-
Lämpökaappi	Termaks		76.06.1259.94
Lämpökaappi	Binder	9010-0099 FDL 115	00097
Käsivalokovetin	3M ESPE	Elipar S10	1
Sekoitin	Hauschild	SpeedMixer	-
Vakuumisekoitin	Hauschild	SpeedMixer VAC-P	DHC 400.1
FTIR-laite	Perkin Elmer	Spectrum One	7606.1259.38
Kolmipistetaivutuslaite	Lloud Instruments	LR 30K Plus	7616.1259.98
Pinnan kovuuden mittauslaite (Vickers)	Struers	Duramin	7606.1259.56
SEM-kuvauslaite	JEOL	JSM-5500	76.3.35.438
Hiontalaite	Struers	LaboPol-1	-

Työssä käytettiin taulukossa 2 esitettyjä reagensseja.

Taulukko 2. Työssä käytetyt reagenssit.

Reagenssi	Käyttökohde	Puhtaus	Erä/lot/batch	Valmistaja
Bis-GMA	Hartsi	-	683-51	EssChem
TEGDMA	Hartsi	95%	STBC4723V	Aldrich
DMAEMA	Hartsi	98%	2867-47-2	Aldrich
CQ	Hartsi	97%	S12442	Aldrich
HNT	Hartsi			Jingwei He
SDS	Kovettumiskutistuma- mittaus	99%	1353471 51508322	Fluka

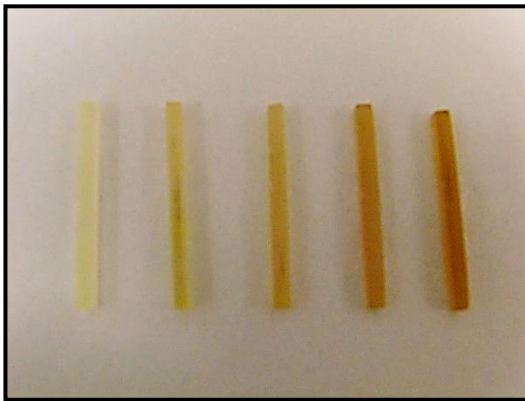
5.1 Näytehartsien valmistus

Työssä käytetyt näytehartsit valmistettiin BisGMA:sta ja TEGDMA:sta. Initiaattorina käytettiin CQ:a ja aktivaattorina DMAEMA:a. Hartseja valmistettiin seitsemän erilaista, joissa jokaisessa oli kasvava määrä Halloysite-nanotuubeja [HNT]. Nanotuubit olivat MPS-silanoituja. Nanotuubeja lisättiin hartseihin 2,5 m-%, 5 m-%, 7,5 m-%, 10 m-%, 20 m-% ja 30 m-%. Vertailuna testeissä käytettiin hartsia, johon ei ollut lisätty yhtään nanotuubeja [HNT 0]. Hartsien koostumukset on esitetty taulukossa 3. BisGMA:sta ja TEGDMA:sta valmistettiin ensin sataprosenttinen seos, jonka mukaan laskettiin nanotuubien, aktivaattorin sekä initiaattorin määrä.

Taulukko 3. Näytehartsien koostumus.

Näyte	BisGMA (m-%)	TEGDMA (m-%)	QC (m-%)	DMAEMA (m-%)	HNT (m-%)
Vertailu	60	40	0,7	0,7	0
HNT 2,5	60	40	0,7	0,7	2,5
HNT 5	60	40	0,7	0,7	5
HNT 7,5	60	40	0,7	0,7	7,5
HNT 10	60	40	0,7	0,7	10
HNT 20	60	40	0,7	0,7	20
HNT 30	60	40	0,7	0,7	30

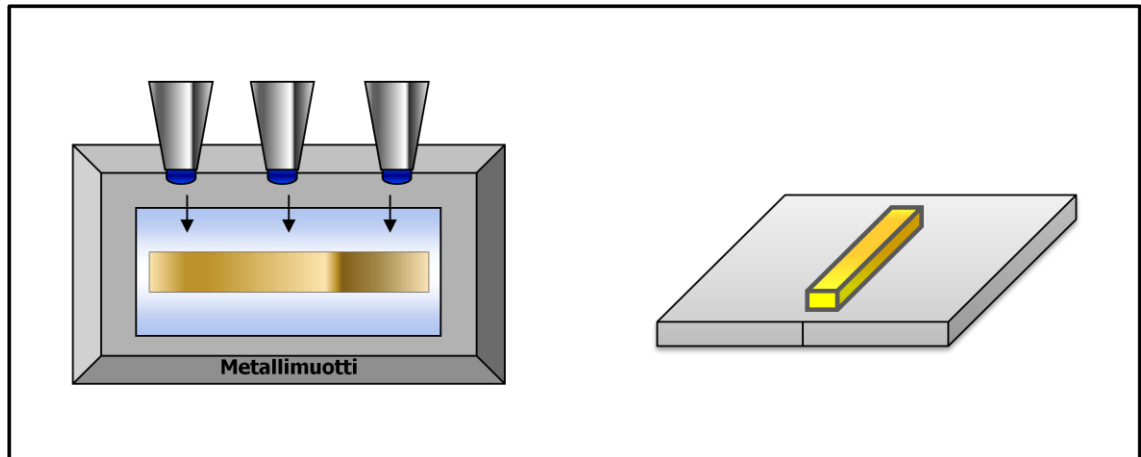
Halloysite-nanotuubit värjäisivät hartsit varsin tummiksi ja muodostivat niihin suuren määrän kuplia. Mitä enemmän nanotuubeja lisättiin, sitä tummemmaksi ja kuplaisemmaksi seos muuttui. Kuplia yritettiin poistaa näytteistä muun muassa sekoittamalla ja alipaineistamalla hartseja. Parhaiten kuplia saatiin poistettua alipaineistetulla sekoittajalla. Hartsien kasvava tummuminen on havaittavissa kuvasta 11. Näytehartsit, joihin lisättiin 20 m-% ja 30 m-% nanotuubeja, muuttuivat lähes mustiksi ja niistä kuplia ei saatu poistettua edes vakuumisekoittajalla. Kuplat vaikuttavat mekaanisten testien tuloksiin niin huomattavasti, että kyseessä olevat näytteet päätettiin jättää pois ja keskityttiin testaamaan hartseja, joihin oli lisätty vähemmän nanotuubeja.



Kuva 11. Näytetikut vasemmalta alkaen HNT 0, HNT 2,5, HNT 5, HNT 7,5 ja HNT 10.

5.2 Näytekappaleiden valmistus

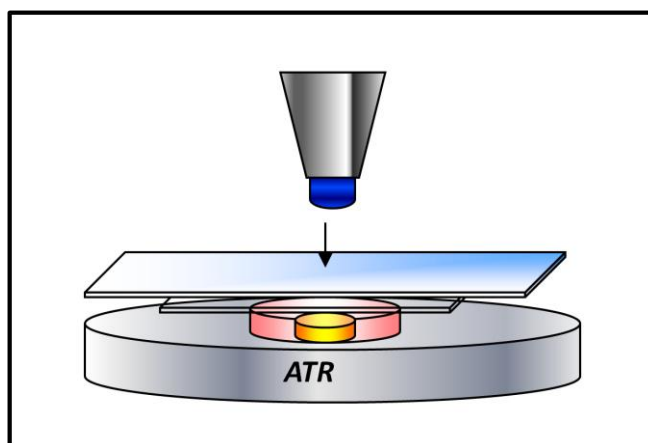
Näytekappaleina kolmipistetaivutustestissä, vesiabsorptiotestissä sekä SEM-kuvissa käytettiin komposiittitikkuja, jotka valmistettiin valamalla näytehartseja 25 mm x 2 mm x 2 mm kokoiseen metallimuottiin. Hartsi kovetettiin käsivalokovettimella Mylar-kalvon (paksuus 0,12 mm) ja lasilevyn (paksuus 1,0 mm) läpi. Koska käsivalokovettimen halkaisija on 10 mm, näytekappaletta piti kovettaa molemmilta puolilta kolmesta kohdasta. Tästä aiheutui joidenkin kohtien moninkertainen kovettaminen, mutta se ei merkittävästi vaikuttanut mekaanisten testien tuloksiin. Jokaista kohtaa kovetettiin 20 s, kokonaiskovetusajan ollessa 60 s [kuva 12]. Näytteitä säilytettiin eksikaattorissa kaksi vuorokautta ennen kunkin testin suorittamista.



Kuva 12. Näytetikun valmistaminen. Näytemateriaalin päälle on laitettu Mylar-kalvo ja lasilevy. Näytettä kovetettiin jokaisesta kohdasta 20 s.

5.3 Konversioasteen mittaaminen

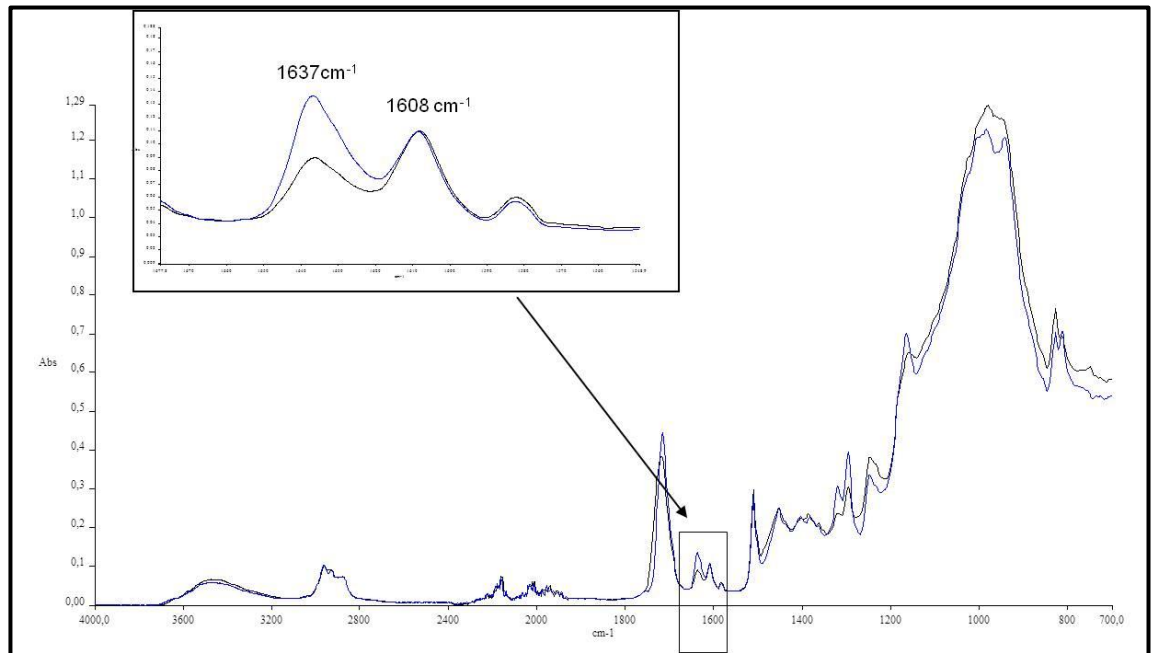
Hartsin kaksoissidosten konversioaste määritettiin FTIR-laitteella, jossa hyödynnettiin ATR-tekniikkaa. ATR-sensorina käytettiin sinkkiseleenitimanttia. Hartsia aplikoitiin IR-lähteen päälle pyöreään, 2 mm korkeaan ja halkaisijaltaan 4,5 mm muottiin. Näytteen päälle asetettiin Mylar-kalvo [paksuus 0,12 mm] sekä lasilevy [paksuus 1,0 mm] ja näyte kovetettiin käsivalokovettimella [kuva 13]. Jokaisesta näyteryhmästä tehtiin viisi rinnakkaista mittausta.



Kuva 13. IR-näytteen valokovettaminen.

Mittauksen aaltolukualueeksi valittiin $4000\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$ ja resoluutioksi $4,00\text{ cm}^{-1}$. Mittaus aloitettiin ennen hartsin kovettamista ja neljännen skannauksen alussa hartsia kovetettiin 20 s ajan näytteen päältä. Mittausaikana käytettiin 15 min ja näytteet skannattiin 30 s välein. Sekä kovettamattomalle että kovetetulle näytteelle saatiin yksi

spektri, joka on esitetty kuvassa 14. Molempien spektrien kaksoispiikkien huippujen absorbansseja aaltoluvulla 1637 cm^{-1} verrattiin ennen kovettamista ja kovettamisen jälkeen ja vertailun avulla laskettiin näytteen konversioaste.



Kuva 14. Näytteen IR-spektri, johon on merkitty tulkittavat piikit.

Konversioaste kertoo reagoineiden hiili-hiili kaksoissidosten määrän. Toisen kaksoispiikeistä aaltoluvulla 1608 cm^{-1} saa aikaan aromaattinen rengas, joka toimii referenssiapiikkinä. Toinen piikeistä aaltoluvulla 1637 cm^{-1} on alifaattinen, ja sen saa aikaan vinyyliryhmän kaksoissidokset. Kun alifaattiset kaksoissidokset konvergoituvat, alifaattisten värähdysten intensiteetti pienenee. Vertailuna käytettävien aromaattisen kaksoissidoksen intensiteetti pysyy kuitenkin samana ja näin ollen värähdysten intensiteettien suhteen avulla voidaan laskea materiaalin konversioaste. Konversioasteen määrittämisessä käytettiin TCBC:n ohjetta "Konversioasteen mittaus TimeBase -ohjelmalla" [31].

Prosentuaalinen konversioaste laskettiin kaavalla

$$DC\% = \left[1 - \left[\frac{C_{alifaattinen}/C_{aromaattinen}}{U_{alifaattinen}/U_{aromaattinen}} \right] \times 100\% \right] \quad [1]$$

DC = konversioaste

C = alifaattisten ja aromaattisten piikkien suhde kovetetussa näytteessä

U = alifaattisten ja aromaattisten piikkien suhde kovettamattomassa näytteessä

5.4 Kovettumiskutistuman mittaus

Näytteiden kovettumiskutistuma määritettiin TCBC:n ohjeen ”Tiheyden ja kutistuman määrittäminen kiinteillä kappaleilla” mukaan [32]. Ohje perustuu standardiin ISO/TC 106/SC 1 N ”Dentistry – Polymerization shrinkage of filling materials”.

Kovettumiskutistuman määrittämistä varten jokaisesta näytehartsista tehtiin noin 1 g painoisia näytenappeja 6 kpl. Napit valmistettiin valokovettamalla kolme pisaraa hartsia Mylar-kalvon päälle. Kovettamisen jälkeen nappeja säilytettiin kaksi vuorokautta 37 °C:ssa, minkä jälkeen näytenappien lämmön annettiin tasaantua huoneenlämmössä tunnin ajan. Nappien lämpösäilytyksellä varmistettiin hartsin täydellinen polymeroituminen. Kovettamattomat näytteet valmistettiin aplikoimalla noin 1 g kutakin näytettä kolmeen upokkaaseen. Näytteitä säilytettiin kaksi vuorokautta 37 °C:ssa, jonka jälkeen lämmön annettiin tasaantua huoneenlämmössä tunnin ajan. Lämpösäilytyksellä eliminoitiin näytteeseen mahdollisesti muodostuneet kuplat.

Vaa’alle koottiin tiheysmittauslaitteisto ja siinä oleva astia täytettiin SDS-liuoksella. Liuoksen lämpötila mitattiin ja sitä vastaava tiheys määritettiin vaa’an ohjekirjasta. Kovettamaton näyte punnittiin vaa’an ilmassa olevassa vaakakupissa, minkä jälkeen näyte punnittiin vaa’an SDS-liuoksessa olevassa vaakakupissa. Kovettettujen näytteiden kanssa toimittiin samoin. Kaikista näytteistä, sekä kovettamattomista että kovetetuista tehtiin kuusi rinnakkaista määrittämistä ja niiden avulla laskettiin näytteen kovettumiskutistuma. Kutistuma laskettiin kaavojen 2 - 5 mukaan.

Kovetetun näytteen tiheys

$$\rho_c = \frac{m_{c,1} \times \rho_0}{m_{c,1} - m_{c,2}} \quad [2]$$

ρ_c = kovetetun näytteen tiheys [g/ml]

$m_{c,1}$ = kovetetun näytteen massa ilmassa [g]

$m_{c,2}$ = kovetetun näytteen massa SDS-liuoksessa [g]

ρ_0 = SDS-liuoksen tiheys mitatussa lämpötilassa [g/ml]

Kovettamattoman näytteen tiheys

$$\rho_u = \frac{(m_{ud,1} - m_{d,1}) \times \rho_0}{m_{ud,1} - \left(\frac{m_{d,1} \times \rho_0}{\rho_d}\right) - m_{ud,2}} \quad [3]$$

ρ_u = kovettamattoman näytteen tiheys [g/ml]

$m_{d,1}$ = upokkaan massa ilmassa [g]

$m_{ud,1}$ = kovettamattoman näytteen ja upokkaan massa ilmassa [g]

$m_{ud,2}$ = kovettamattoman näytteen ja upokkaan massa SDS-liuoksessa [g]

ρ_d = upokkaan tiheys mitatussa lämpötilassa [g/ml]

ρ_0 = SDS-liuoksen tiheys mitatussa lämpötilassa [g/ml]

Kovettumiskutistuma

$$S = \left(\frac{\bar{\rho}_c - \bar{\rho}_u}{\bar{\rho}_c}\right) \times 100 \quad [4]$$

S = kovettumiskutistuma [%]

$\bar{\rho}_c$ = kovettettujen näytteiden tiheyksien keskiarvo [g/ml]

$\bar{\rho}_u$ = kovettamattomien näytteiden tiheyksien keskiarvo [g/ml]

Kovettumiskutistuman keskihajonta

$$s = \frac{100}{\bar{\rho}_c} \times \sqrt{\bar{\rho}_u^2 \times \sigma_c^2 + \bar{\rho}_c^2 \times \sigma_u^2} \quad [5]$$

s = kovettumiskutistuman keskihajonta [%]

$\bar{\rho}_u$ = kovettamattomien näytteiden tiheyksien keskiarvo [g/ml]

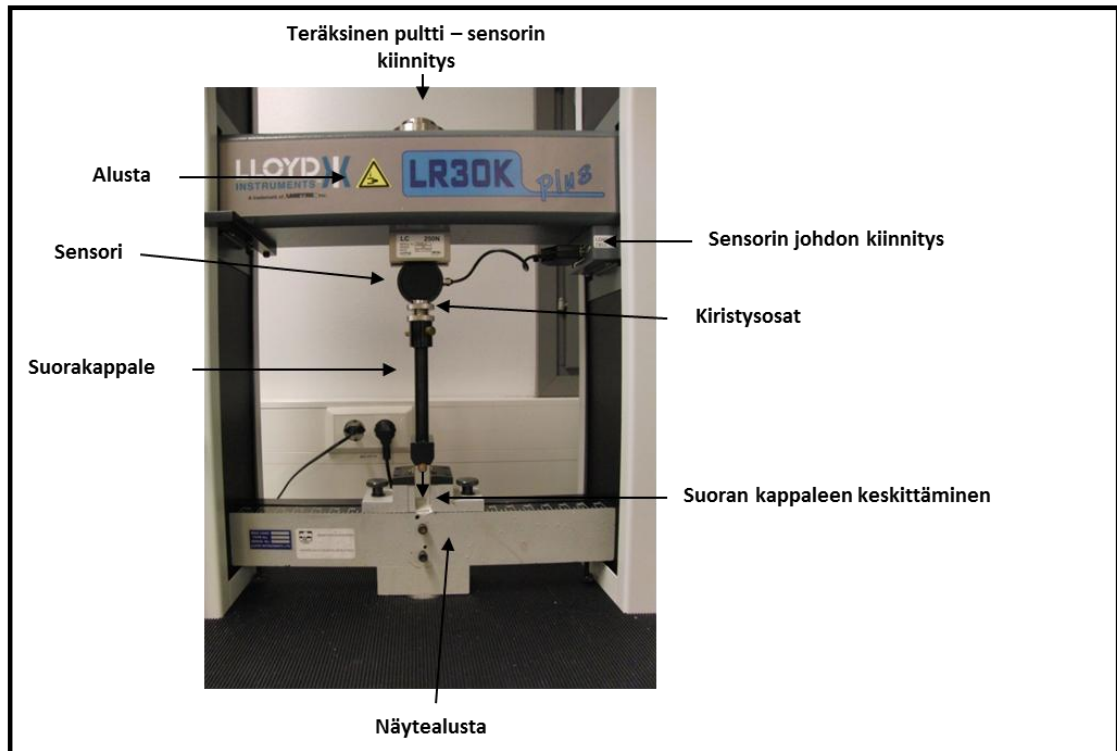
$\bar{\rho}_c$ = kovettettujen näytteiden tiheyksien keskiarvo [g/ml]

σ_u = kovettamattomien näytteiden keskihajonta [g/ml]

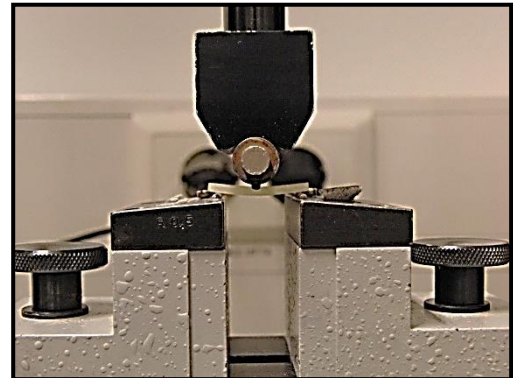
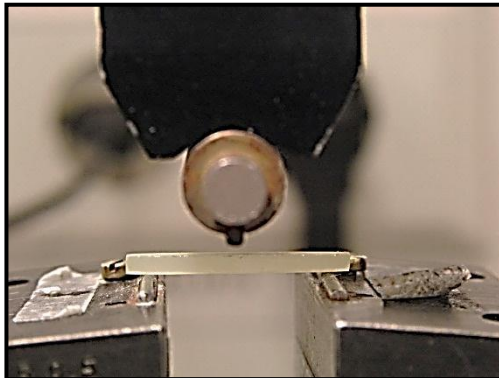
σ_c = kovettettujen näytteiden keskihajonta [g/ml]

5.5 Kolmipistetaivutustesti

Kolmipistetaivutustesti suoritettiin TCBC:n ohjeen "3-pistetaivutus; näytteiden valmistus ja testaus (2,0 mm x 2,0 mm x 25,0 mm näytteille)" mukaan [33]. Ohje perustuu standardiin ISO 4049 "Dentistry – Polymer-based restorative materials". Testiä varten tehtiin näytetikkuja kohdan 5.2 mukaisesti. Jokaisesta kuudesta näytetikusta testattiin taivutuslujuus ja elastinen moduuli, joka kuvaa materiaalin jäykkyyttä. Sensorina laitteessa käytettiin 250 N sensoria, koska oletusarvoisesti tulokset tulisivat jäämään alle 250 N. Kaikkien näytekappaleiden korkeus ja leveys mitattiin ennen näytteen varsinaista testaamista ja testaaminen suoritettiin näytteen kovetetulta puolelta. Kuvassa 15 on esitetty kolmipistetaivutuslaite ja sen osat. Kuvassa 16 nähdään terä, jolla näytettä painetaan ja näytetikun taipuminen testin aikana.



Kuva 15. Taivutuslujuuden mittauslaitteisto.



Kuvat 16. Kolmipistetaitvutustestissä näytetikkua painetaan 250 N voimalla.

Taivutuslujuusmittauksen tuloksena saatiin graafinen kuva [esimerkki kuvassa 17], jonka avulla laskettiin taivutusmoduuli kaavalla

$$E = \frac{F x l^3}{4 b x h^3 x d} \quad [6]$$

E = taivutusmoduuli [MPa]

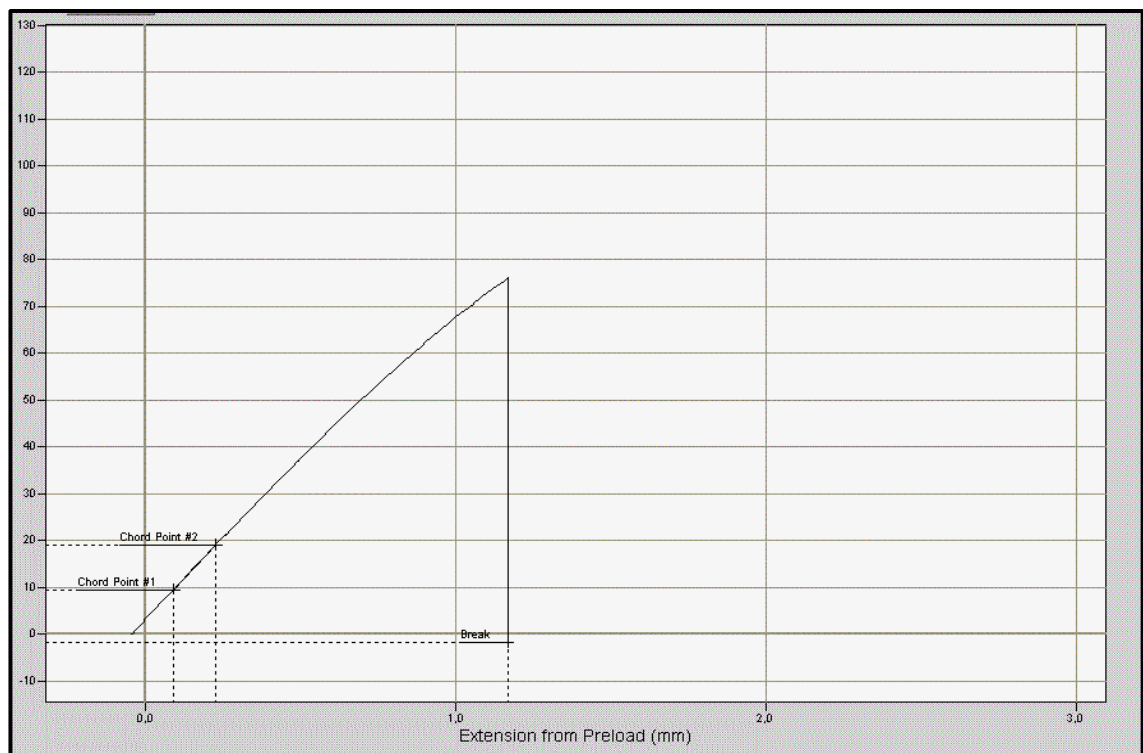
F = voima [N]

l = välimatka [mm]

b = mitattu leveys [mm]

h = mitattu korkeus [mm]

d = poikkeama [mm]



Kuva 17. Kuvaaja, joka saadaan taivutuslujuusmittauksessa. Kuvaajasta saadaan yhtälössä 6 tarvittavat voima [F] ja poikkeama [d].

5.6 Pinnan kovuuden määrittäminen

Näytteinä testissä käytettiin konversioasteen määrittämisen yhteydessä tehtyjä pyöreitä 2 mm korkeita ja halkaisijaltaan 4,5 mm olevia näytenappeja. Napit oli kovetettu ainoastaan toiselta puolelta, joten pinnan kovuus mitattiin sekä kovetetulta että kovettamattomalta puolelta. Jokaisesta hartsista tehtiin 5 rinnakkaista määrittystä.

Mittausparametreiksi valittiin

Press Load: 245,3 mN

Press Time: 20 s

Objective: 40x

Vickers-kovuus laskettiin kaavalla

$$HV = 1,854 \times \frac{F}{D^2} \quad [7]$$

HV = Vickers-kovuus

F = käytetty kuormitus [N]

D = painauman pinta-ala [mm]

5.7 Vesiabsorption määrittäminen

Vesiabsorptiota varten valmistettiin jokaisesta näytteestä 16 näytetikkoa kohdan 4.4 mukaisesti. Kaikki tikut punnittiin ja laitettiin vesisäilytykseen falcon-putkiin, joissa oli 20 ml ionivaihdetta vettä. Putkia säilytettiin 37 °C:ssa. Näytetikuista kahdeksan käytettiin liukoisuustestiin ja toiset kahdeksan vedenottokykytestiin.

Vedenottokykynäytteet punnittiin 1, 2, 3, 4, 7, 14, 21, 28 ja 30 päivää testin aloittamisen jälkeen. Punnituksessa tikku otettiin pois vedestä ja asetettiin paperin päälle. Sekuntikelloon asetettiin aikaa 1 min ja laitettiin kello käyntiin. Tikkua kuivattiin hellävaroen selstoffi-paperilla 15 s, jonka jälkeen se asetettiin vaa'alle. Vaa'an lukeman annettiin tasoittua 45 s, jonka jälkeen tikun paino kirjattiin ylös. Vesisäilytystä jatkettiin niin kauan kunnes tikkujen paino ei enää muuttunut. Painon tasaantumisen jälkeen tikut otettiin pois vesisäilytyksestä ja ne testattiin kolmipistetaivutustestillä.

Samaan aikaan, kun vedenottokykynäytteet otettiin pois vesisäilytyksestä, myös liukoisuusnäytteet otettiin pois vesisäilytyksestä. Liukoisuusnäytteet punnittiin ja siirrettiin kuivumaan 60 °C:seen. Näytetikkuja punnittiin silloin tällöin, jotta tiedettiin milloin niiden paino on tasaantunut. Painon tasaantumisen jälkeen tikut punnittiin ja ne testattiin kolmipistetaivutustestillä.

Vesiabsorptio laskettiin kaavalla

$$W_{sp} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad [8]$$

W_{sp} = vesiabsorptio [%]

m_1 = näytteen massa mittauksen alussa [g]

m_2 = vesisäilytetyn näytteen massa [g]

5.8 SEM-kuvaus

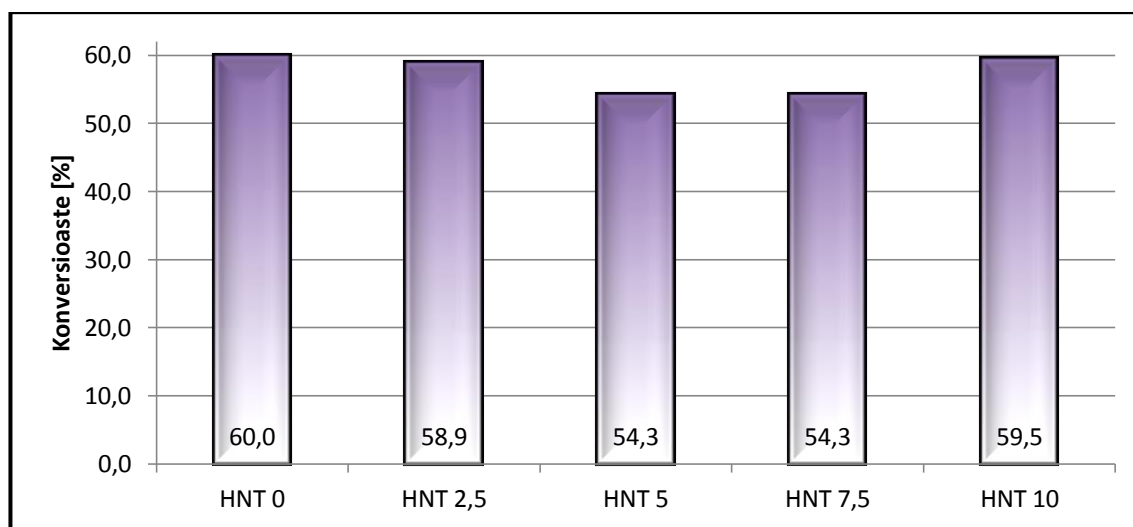
Kolmipistetaivutustestissä katkottujen tikkujen paloista tehtiin näytteet SEM-kuvausta varten. Tikkujen näytepinta hiottiin hiomalaitteella ja hiontapaperilla [karkeus 4000], kiiltäväksi, minkä jälkeen ne kiinnitettiin näytealustoihin hiiliteipillä. Näytteet päällystettiin hiilipinnoitteella ja niiden annettiin kuivua eksikaattorissa yön yli, minkä jälkeen ne kuvattiin. SEM-kuvat otettiin myös pelkistä Halloysite nanotuubeista, jotta tuubien rakenne saataisiin paremmin näkyviin. Nanotuubinäytteitä tehtiin kahdenlaisia. Toisiin näytealustoihin nanotuubit kiinnitettiin hiiliteipillä ja toisiin näytealustoihin kiinnitys tehtiin hiililiimalla. Hiiliteippi ja -liima kiinnitettiin näytealustaan, minkä jälkeen ne kastettiin nanotuubeihin. Näin saatiin näytealustaan jäämään kiinni ohut kerros nanotuubeja. Myös nanotuubinäytteet päällystettiin hiilipinnoitteella ja kuvattiin.

Nanotuubeja kuvattiin myös kultapäällysteellä. Ennen kultapäällystämistä nanotuubit kiinnitettiin alustaan hiiliteipillä. Kultapäällysteisistä näytteistä saatiin odotetusti parempia kuvia, mutta tuubirakennetta ei kuitenkaan saatu tarkasti näkyviin.

6 Tulokset

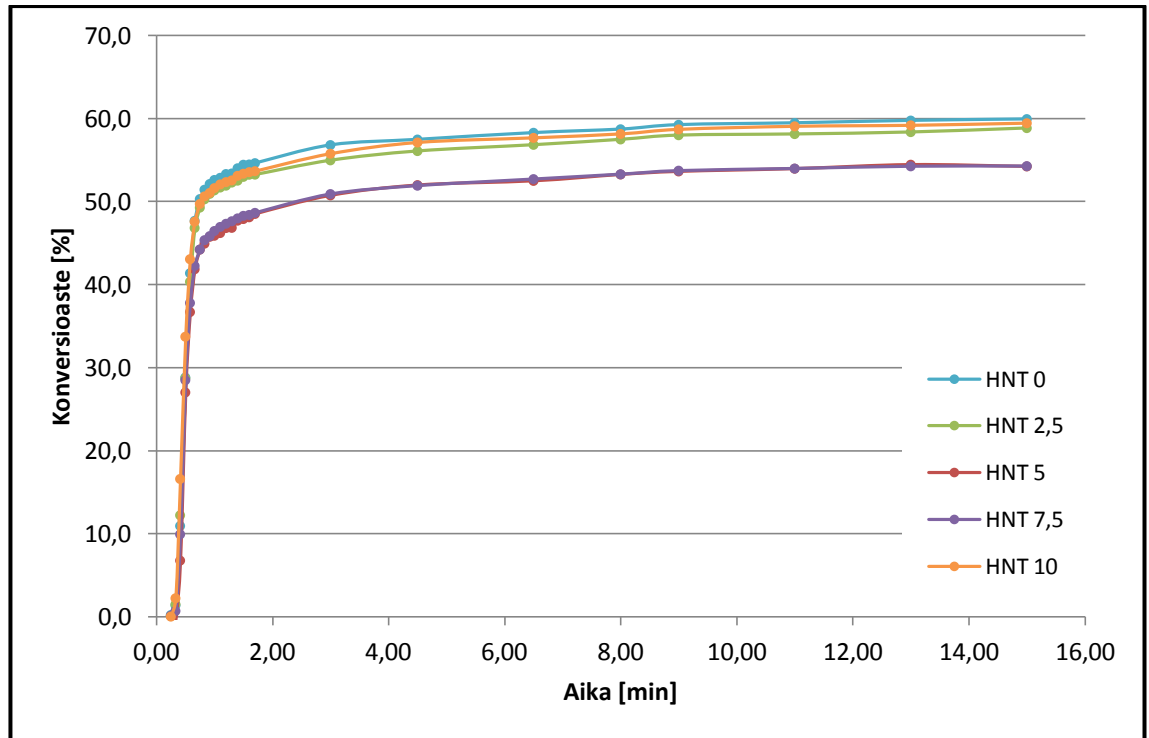
6.1 Konversioaste

Yleisesti dentaalihartsien hyvä konversioaste on 50 - 60 %. Kuvassa 18 on esitetty testattujen näytteiden konversioasteet. Mittaustulokset ovat liitteessä 1. Kaikilla testatuilla näytteillä todettiin olevan hyvä konversioaste, koska kaikissa näytteissä konversioaste kohosi yli 50 %:n. Kuitenkaan yhdelläkään komposiitilla, johon oli lisätty Halloysite-nanotuubeja, ei ollut yhtä hyvä konversioaste, kuin vertailunäytteellä [HNT 0], jonka konversioaste kohosi 60 %:iin. Nanotuubit eivät siis ainakaan paranna hartsin konversioastetta. Parhaiten näytteistä konvertoitui näyte HNT 10, jonka konversioasteeksi mitattiin 59,5 %. Huonoin konversioaste mitattiin näytteillä HNT 5 ja HNT 7,5, joiden konversioaste jäi 54,3 %:iin.



Kuva 18. Mitatut konversioasteet.

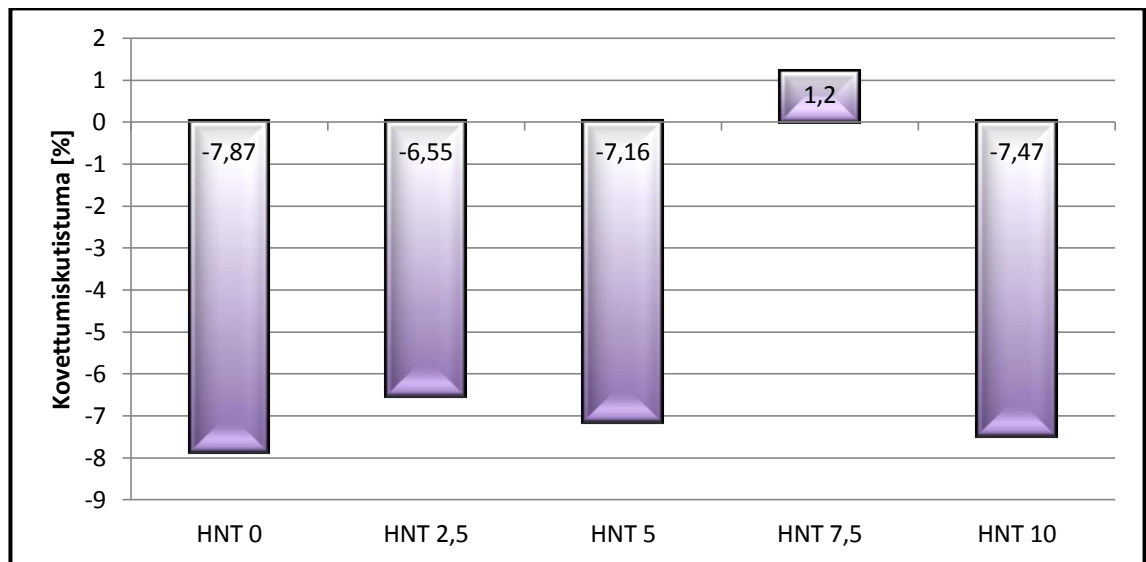
Suuria eroja näytteiden välillä ei havaittu myöskään konversioasteen kehittymisessä mittauksen aikana, mikä voidaan nähdä kuvasta 19. Kaikilla näytteillä mittaus saatiin suoritettua loppuun ongelmitta ja kaikki näytteet saatiin kovetettua samaan aikaan mittauksen aloittamisesta.



Kuva 19. Konversioasteen kehittyminen mittauksen aikana.

6.2 Kovettumiskutistuma

Nanotuubien lisääminen hartsiin vähentää jonkin verran sen kovettumiskutistumaa, koska vertailuhartsi [HNT 0] kutistui muita mitattuja hartseja enemmän [kuva 20]. Mielenkiintoisin tulos saatiin hartseille HNT 7,5, koska mittauksen mukaan näyttää siltä, että hartsi ei kutistu kovetettaessa ollenkaan, päinvastoin, laajenee hieman. Testi tehtiin kaksi kertaa asian varmistamiseksi, mutta tulos oli edelleen sama. Mittaustulokset ovat liitteessä 2.



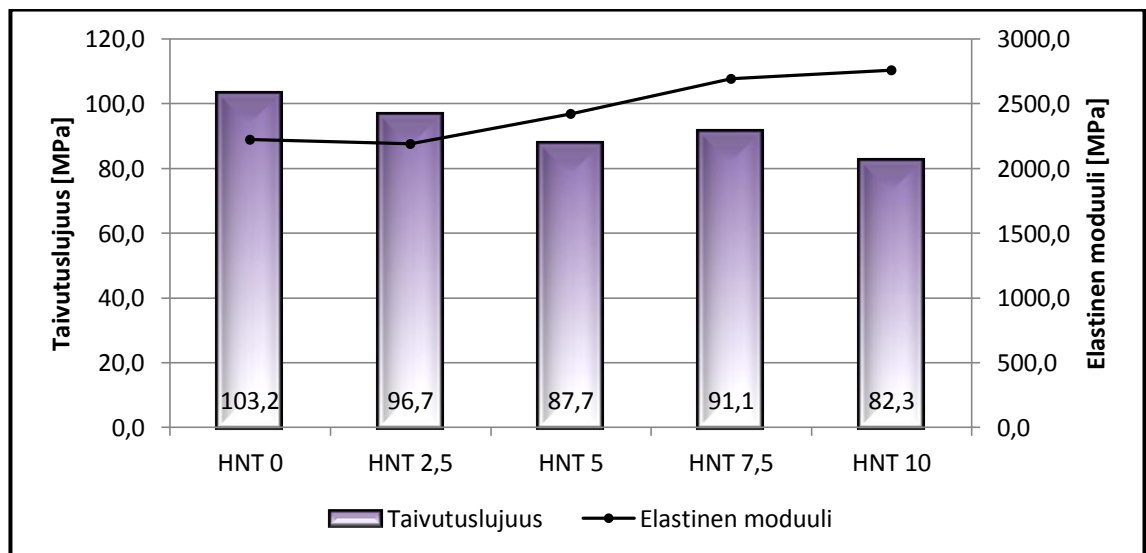
Kuva 20. Mitatut kovettumiskutistumat.

Eniten näytteistä kutistui hartsi HNT 10, kutistuman ollessa 7,47 %. Hartsit HNT 2,5 ja HNT 5 kutistuivat lähes yhtä paljon kuin hartsi HNT 10. Jatkotutkimuksena näytehartsit, ainakin hartsi HNT 7,5, kannattaa vielä testata venymäliuskatellillä. Venymäliuskatellissä mitataan jännitettä, joka muodostuu testiliuskan päälle aplikoituun näytteeseen sen kutistuessa. Venymäliuskatellillä saadaan varmistettua tulosten luotettavuus. Testillä voidaan myös määrittää, johtuuko poikkeava tulos menetelmästä vai materiaalista.

6.3 Taivutuslujuus

Kolmipistetaitvutustesti tehtiin kolmelle ryhmälle: 1] kuiville näytteille, 2] näytteille, joita oli säilytetty vedessä ja 3] näytteille, joita oli säilytetty vedessä ja sen jälkeen kuivattu kuivaksi uunissa. Kaikkien ryhmien mittaustulokset ovat liitteessä 3. Taivutuslujuus testataan yleensä vain kuivista näytetikuista, mutta vesiabsorptiotestin vuoksi käytössä olivat myös vesisäilytetyt ja vesisäilytyksen jälkeen kuivatut näytteet. Verrattaessa näytehartsseja vertailuhartsiin, ei yhdelläkään hartsilla ollut yhdessäkään vertailtavassa ryhmässä yhtä hyvää taivutuslujuutta kuin vertailuhartsilla. Parhaimmat taivutuslujuudet mitattiin kuivilla ja vesisäilytyksen jälkeen kuivatuilla näytteillä. Kuivat näytteet testataan eksikaattorisäilytyksen jälkeen ja vesisäilytyksen jälkeen näytteitä kuivataan uunissa. Tästä saattavat johtua pienet vaihtelevuudet mitatuissa taivutuslujuuksissa verrattaessa keskenään kuivia ja vesisäilytyksen jälkeen kuivattuja näytteitä.

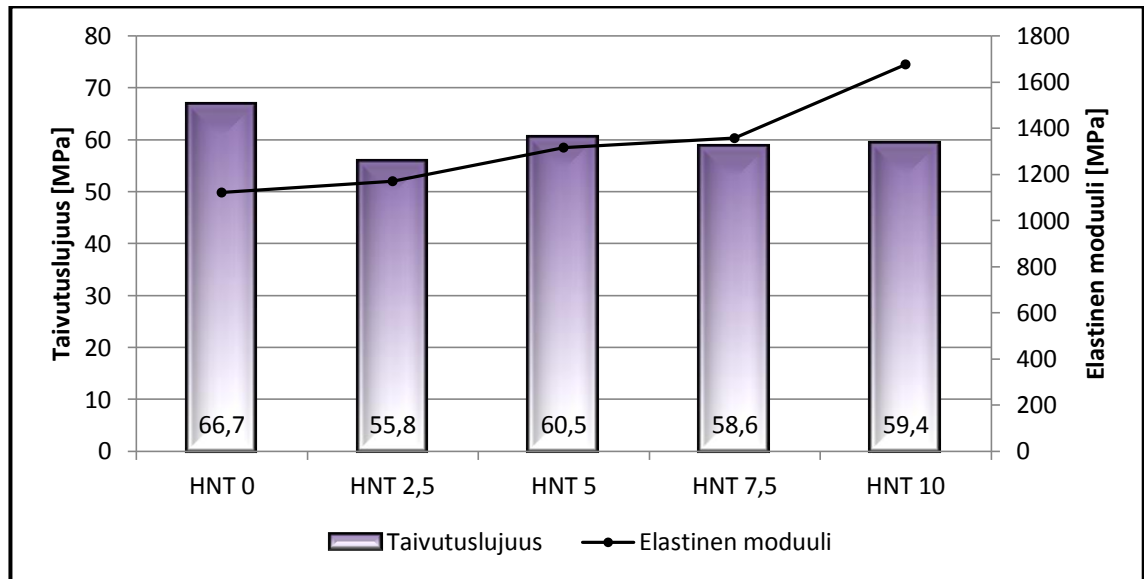
Kuivilla näytteillä paras taivutuslujuus mitattiin näytteellä HNT 2,5, taivutuslujuuden ollessa 96,7 MPa. Vastaavasti huonoin taivutuslujuus mitattiin näytteellä HNT 10, tuloksen ollessa 82,3 MPa [kuva 21].



Kuva 21. Kuivista näytteistä mitatut taivutuslujuudet.

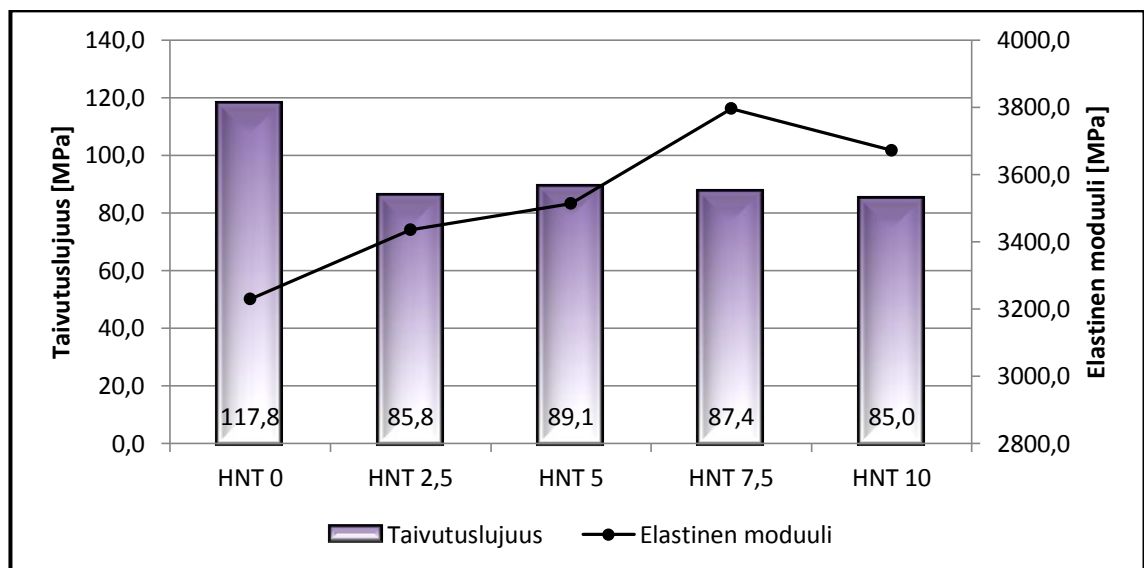
Vesisäilytettyjen näytteiden ryhmässä [kuva 22] paras taivutuslujuus on näytteellä HNT 5, jonka taivutuslujuudeksi mitattiin 60,5 MPa. Huonoin taivutuslujuus tässä näyteryhmässä mitattiin näytteelle HNT 2,5, taivutuslujuuden ollessa 55,8 MPa. Kaikilla

näytteillä oli tässä näyteryhmässä melko samansuuruiset taivutuslujuudet, jota selittänee se, että näytteiden vesiabsorptiot olivat myös melko samansuuruisia.



Kuva 22. Mitatut taivutuslujuudet vesisäilytetyille näytteille.

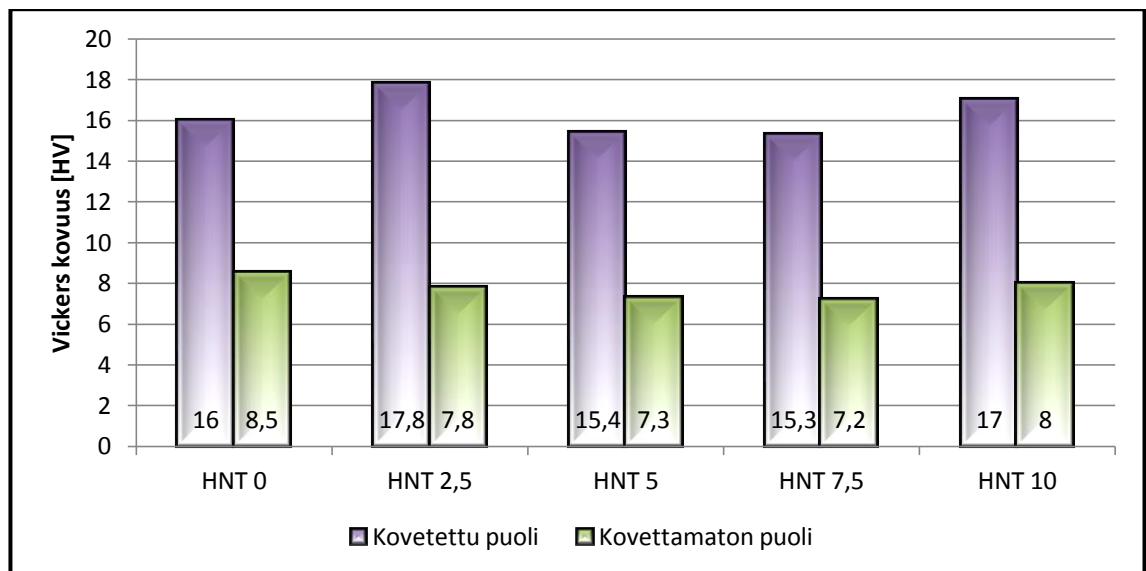
Vesisäilytyksen jälkeen kuivatuilla näytteillä eroa taivutuslujuuksissa on jo enemmän kuin vesisäilytetyillä näytteillä, mikä ilmenee kuvasta 23. Vesisäilytyksen jälkeen kuivatuissa näytteissä vertailunäytteellä HNT 0 on huomattavasti korkeampi taivutuslujuus kuin yhdelläkään näytteistä. Korkein taivutuslujuus, 89,1 MPa, mitattiin näytteellä HNT 5. Huonoin taivutuslujuus oli näytteellä HNT 10, taivutuslujuuden ollessa 85 Mpa.



Kuva 23. Vesisäilytyksen jälkeen kuivattujen näytteiden taivutuslujuudet.

6.4 Pinnan kovuus

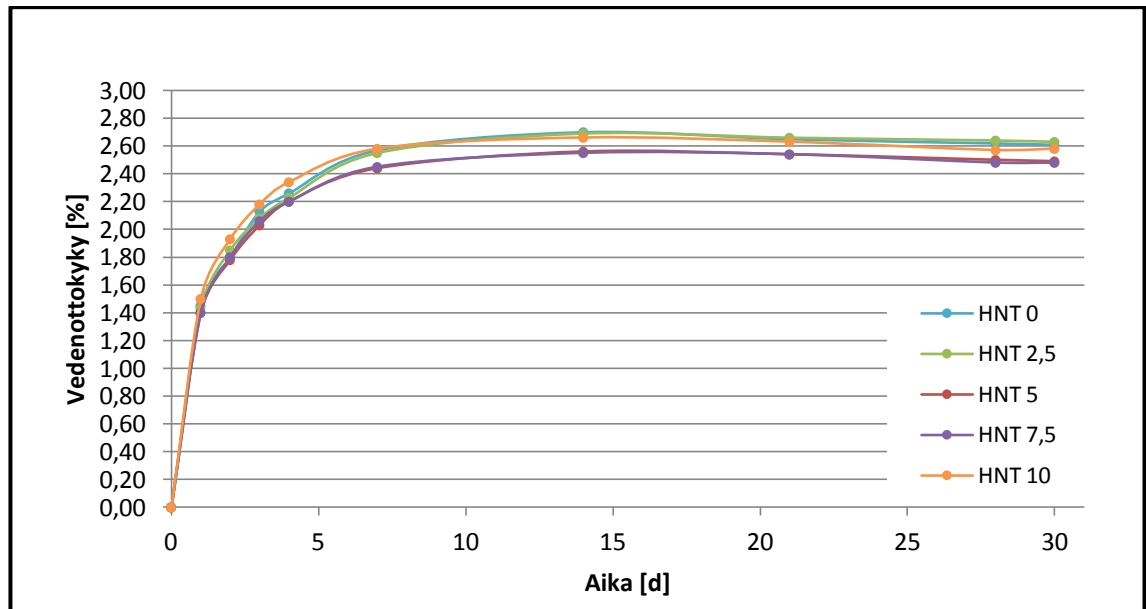
Pinnan kovuus mitattiin sekä näytekappaleen kovetetulta että kovettamattomalta puolelta. Luonnollisesti kovetetulta puolelta mitattiin kovempi pinnan kovuus kuin kovettamattomalta puolelta. Kovuusmittauksen mittaustulokset on esitetty liitteessä 4. Kuva 24 kertoo, että kovettamattoman puolen Vickers-kovuudet olivat keskenään verrattuina samansuuruisia, kuten myös kovetetun pinnan kovuudet toisiinsa verrattuina. Verrattaessa kovettamattoman ja kovetetun pinnan kovuuksia toisiinsa voidaan todeta, että kovettamattoman puolen kovuus jää alle puoleen kovetetun puolen kovuudesta. Paras kovettamattoman pinnan kovuus mitattiin näytteellä HNT 10, kovuuden ollessa 8. Huonoin kovuus, 7,2 kovettamattomalla pinnalla mitattiin näytteellä HNT 7,5. Paras kovuus kovetetulta pinnalla mitattiin näytteellä HNT 2,5 ja huonoin vastaavasti näytteellä HNT 7,5. Huonoin kovuus sekä kovettamattomalla että kovetetulla pinnalla mitattiin siis näytteelle HNT 7,5. Parhaimmat kovuudet mitattiin näin ollen eri näytteille kovettamattomalla ja kovetetulla pinnalla.



Kuva 24. Mitatut Vickers-kovuudet sekä kovetetulle että kovettamattomalle pinnalle.

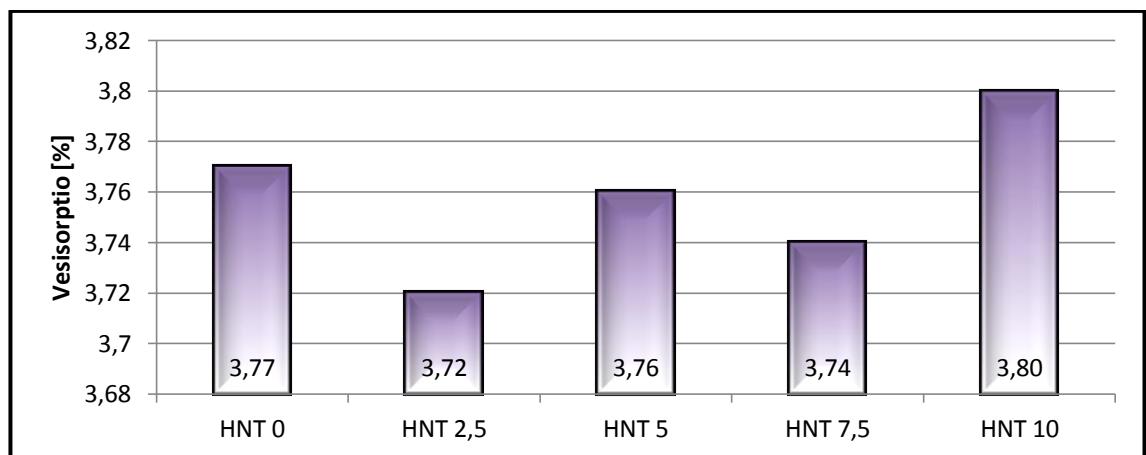
6.5 Vesiabsorptio

Näytekappaleiden ja vertailunäytteen vedenottokyky ajan funktiona on esitetty kuvassa 25. Kuvasta nähdään, että kaikki mitatut näytteet imevät itseensä vettä suurin piirtein yhtä paljon samassa ajassa ja vesiabsorptio tasaantuminen alkaa näkyä 14 päivän kohdalla kaikilla näytteillä. Vesiabsorptiotestin mittaustulokset ovat liitteessä 5.



Kuva 25. Näytteiden vedenottokyvyn kehittyminen mittauksen aikana.

Kuva 26 puolestaan kertoo näytteiden vesiabsorptioissa olevan erittäin pieniä eroavaisuuksia. Eniten vettä itseensä absorboi näyte HNT 10, jolla absorbaatioksi mitattiin 3,80 %. Vähiten näytteistä vettä absorboivat näyte HNT 2,5 ja HNT 7,5, joiden absorbaatioiksi mitattiin 3,72 % ja 3,74 %.

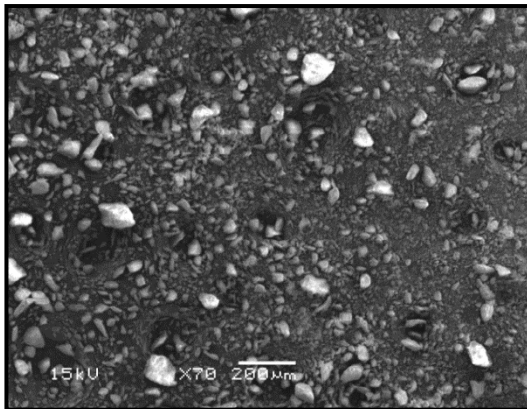


Kuva 26. Näytteistä mitatut vesiabsorptiot.

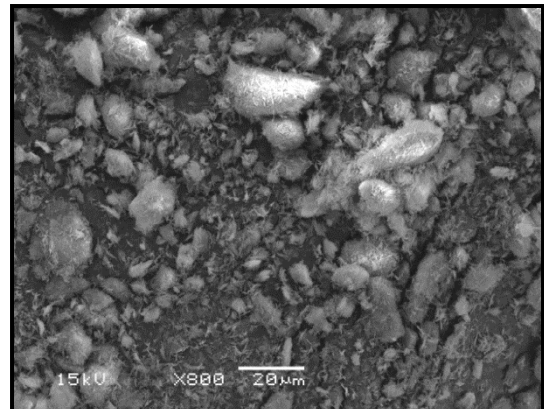
6.6 SEM-kuvat

SEM:llä otetuissa kuvissa nähtiin, että nanotuubit klusteroituvat, eivätkä pysy irrallisina tuubeina. Tuubit muodostavat klustereita sekä ilman matriisia että hartsimatriisissa.

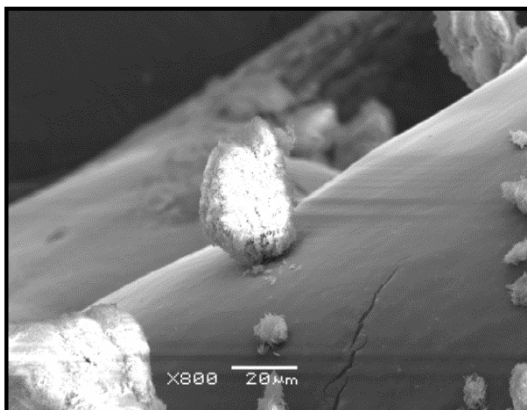
Kuvassa 27 nähdään erilaisia suurennoksia Halloysite-nanotuubeista. Kuvausta varten nanotuubit on kiinnitetty hiiliteipin pintaan ja päällystetty kullalla. 70x suurennoksessa nähdään jo nanotuubien klusteroituminen. 800x suurennoksissa alkaa hieman jo hahmottua Halloysiten tuubirakenne. Klusteroituessaankin tuubit asettuvat eri suuntiin, mikä nähdään selvästi 2500x suurennoksesta. 4000x ja 6500x [kuva 28] suurennokset ovat jo epäselviä, mutta niistä voidaan hahmottaa tuubien koko 0,5 - 15 μm .



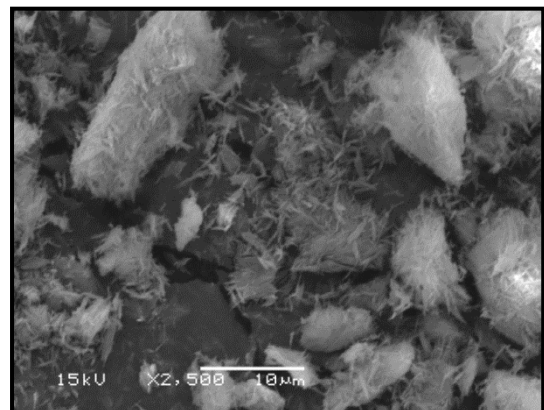
70x suurennos.



800x suurennos.

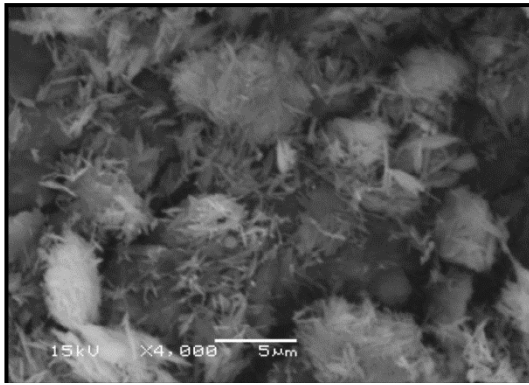


800x suurennos.

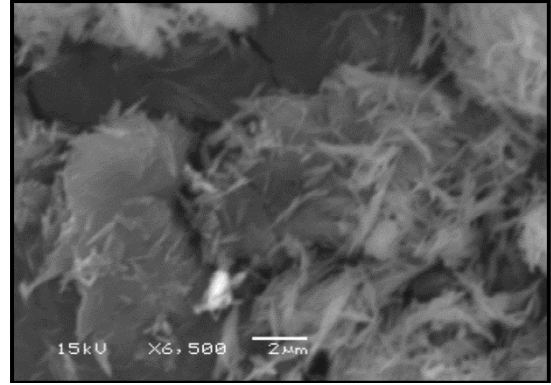


2500x suurennos

Kuva 27. Nanotuubien SEM-kuvat 70x, 800x ja 2500x suurennoksilla.



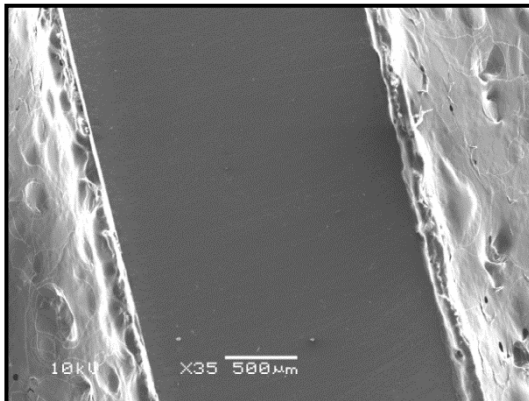
4000x suurennos.



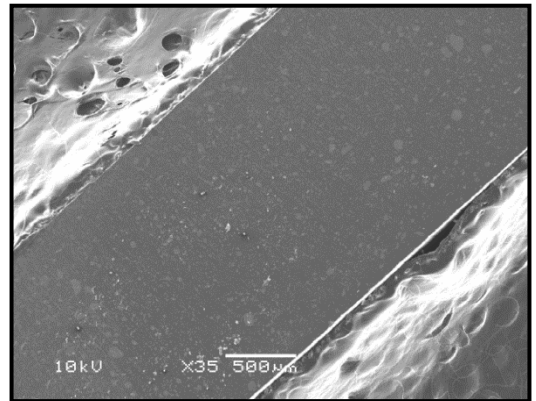
6500x suurennos.

Kuva 28. Nanotuubien SEM-kuvat 4000x ja 6500x suurennokset.

Kuvassa 29 on SEM-kuvia näytetikuista 35x suurennoksena. Vasemmanpuoleisessa kuvassa on vertailunäytteen tikku, jossa näkyy puhdas komposiittipinta. HNT 10:n suurennoksesta nähdään, että suuremmilla nanotuubipitoisuuksilla klusteroituminen havaitaan jo varsin pienestä suurennoksesta. Kuvassa 30 on näytteestä HNT 10 500x suurennos, josta voidaan nähdä klustereiden hyvin erilaiset koot. 1000x suurennoksessa on HNT 5 -näytetikku. Nanotuubien klusteroituminen näkyy pienelläkin Halloysite-pitoisuudella näytteessä varsin selvästi.

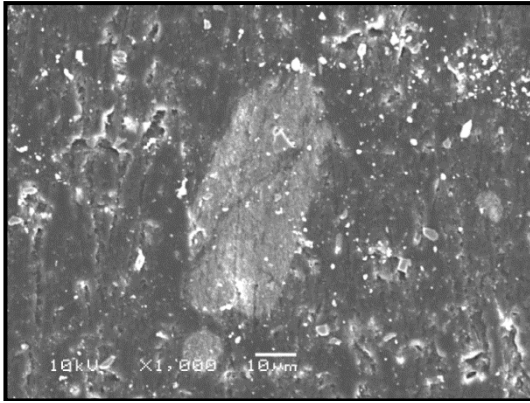


HNT 0, 35x suurennos.

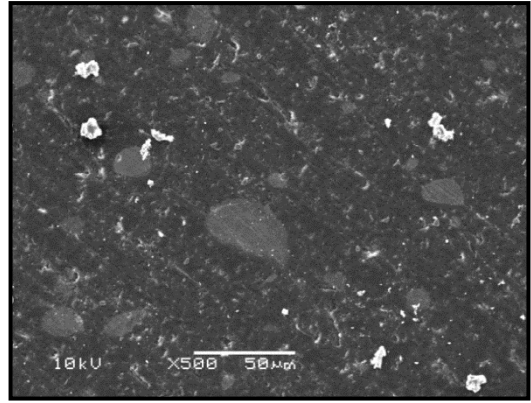


HNT 10, 35x suurennos.

Kuva 29. Näytetikujen SEM-kuvia 35x suurennoksilla.



HNT 5, 1000x suurennos.



HNT 10, 500x suurennos.

Kuva 30. Näytetikkujen SEM-kuvia.

7 Päätelmät ja yhteenveto

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia Halloysite-nanotuubien vaikutusta akrylaattihartsin biomekaanisiin ominaisuuksiin olettaen, että nanotuubit vaikuttavat hartsin vahvistavasti. Halloysite-nanotuubeja lisättiin akrylaattihartsinäytteisiin 2,5 m-%, 5 m-%, 7,5 m-% ja 10 m-%. Vertailunäytteenä käytettiin hartsiä, johon ei lisätty yhtään nanotuubeja. Näytehartseista tutkittiin konversioaste, kovettumiskutistuma, taiputuslujuus, pinnan kovuus sekä vesiabsorptio. Lopuksi näytteet kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla [SEM].

Suunnitelman mukaan työssä olivat mukana myös näytteet, joihin oli lisätty Halloysite-nanotuubeja 20 m-% ja 30 m-%. Nämä näyteryhmät päätettiin kuitenkin jättää työn ulkopuolelle, koska näytetikkujen valmistaminen niistä ei onnistunut hartsin voimakkaan kuplittumisen ja tummumisen vuoksi. Muidenkin näytehartsiensa kohdalla kuplittuminen tuotti ongelmia, mutta alhaisemmilla nanotuubipitoisuuksilla kuplittuminen pystyttiin saamaan kuriin vakuumisekoittajan avulla ja näytetikuista saatiin suhteellisen tasalaatuisia.

Taulukossa 4 on esitetty kootusti näytteiden kaikki testien tulokset. Vihreällä on merkitty tulokset, jotka ovat testiryhmän parhaat ja punaisella vastaavasti testiryhmien huonoimmat tulokset.

Taulukko 4. Yhteenveto mekaanisten testien tuloksista.

Näyte	Konversio-aste [%]	Kovettumiskutistuma [%]	Kolmipistetaivutus [MPa]	Pinnan kovuus [HV]	Vesiabsorptio [%]
Vertailu	60,0	-7,87	101,5	16,0	3,77
HNT 2,5	58,9	-6,55	96,7	17,8	3,72
HNT 5	54,3	-7,16	87,7	15,4	3,76
HNT 7,5	54,3	1,20	91,1	15,3	3,74
HNT 10	59,5	-7,47	82,3	17,0	3,80

Nanotuubit eivät tehtyjen testien perusteella yleisesti ottaen vahvistaneet tutkittua akrylaattihartsiä millään testatulla pitoisuudella. Kovettumiskutistumaan sekä vesiabsorptioon nanotuubit vaikuttivat positiivisesti, mutta tuloksissa ei ole suurta eroa vertailunäytteeseen, joten nanotuubien vahvistavaa vaikutusta ei voi yleistää. Kovettumiskutistumatulos kannattaa vielä varmistaa venymäliuskatellillä, koska

näytteen HNT 7,5 kohdalla saatu tulos oli epäilyttävän positiivinen uusintatestauksesta huolimatta. Venymäliuskatestillä voidaan selvittää, johtuvatko poikkeavat tulokset testattavasta materiaalista vai testausmenetelmästä.

Nanotuubierissä todettiin myös laadullista vaihtelua, joka on voinut vaikuttaa testituloksiin. Nanotuubit oli silanoinut ja seulonut TCBC:llä työskennellyt kiinalainen tutkija Jingwei He. Työtä varten oli käytössä kolme erää nanotuubeja, joista viimeinen erä oli erittäin paakkuista, eikä sekoittunut aiempien erien tapaan hartsiin. Silanointi ja veden määrä tuubeissa vaikuttavat nanotuubien ominaisuuksiin, mistä johtuen viimeisen erän valmistusolosuhteet tai tuubien silanointi ovat voineet olla erilaiset verrattuna aiempiin eriin.

Hartsia jouduttiin valmistamaan useampia eriä, koska kuplittuminen aiheutti ylenmääräistä hartsin kulumista ja työn alussa laskettu määrä hartsia ei riittänytkään kaikkien näytekappaleiden valmistamiseen. Jos hartseista ja nanotuubeista olisi voitu käyttää vain yhtä erää, laatu olisi ollut tasaisempaa ja tuloksista olisi mahdollisesti saatu parempia, selkeämpiä ja luotettavampia ja ne olisivat olleet paremmin vertailtavissa keskenään.

Nanotuubien klusteroituminen havaittiin hieman yllättäen vasta SEM-kuvien jälkeen. Se, että nanotuubit ovat sisältä onttoja, lisää kuplittumisen riskiä. Eräs sovellus nanotuubien käytössä on aplikoida nanotuubien sisään esimerkiksi lääkkeitä. Jos tuubit olisi täytetty jollain aineella, olisi kuplittuminen voinut olla pienempää tai paremmin kontrolloitavissa.

Positiivisena ilmiönä hartseissa huomattiin, että näytteet kovettuivat ongelmitta, vaikka materiaali oli todella tummaa ja suurimmilla nanotuubipitoisuuksilla lähes mustaa. Yleisesti hartsit ja niistä tehtävät hammaspaikkamateriaalit ovat vaaleita, ja siksi ne voidaan helposti kovettaa valon avulla.

Turun Kliinisessä Biomateriaalikeskuksessa tutkitaan ja testataan yleisesti erilaisia markkinoilla olevia ja markkinoille tulevia dentaalihartsien täyteaineita. Tämän opinnäytetyön tutkimus, Halloysite-nanotuubien testaaminen dentaalihartsiin, liittyi TCBC:n normaaliin testausmenettelyyn, ja testien tuloksia käytetään jatkossa tulevien tutkimusten pohjatietona. Tutkimus oli myös osa kiinalaisen tutkijan Jingwei Hen

väitöskirjaa. Hän käyttää saatuja tuloksia hyväkseen väitöstutkimuksessaan ja tulosten perusteella tekee jatkotutkimuksia Halloysite-nanotuubeista ja dentaalihartseista.

Lähteet

- 1 Saarela O., Airasmaa I., Kokko J., Skrifvars M. & Komppa, V. 2007. Komposiittirakenteet. Helsinki: Muoviyhdistys Ry.
- 2 Wong, J. & Bronzino, J. [Toim.]. 2007. Biomaterials. USA. CRC Press.
- 3 Mark, H. 2005. Aktivointi-pH:n vaikutus silaaniliuoksen sidostamiskykyyn eräissä hammastekniikan materiaaleissa. Turun Ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.
- 4 Darvell, B. 2009. Materials Science for Dentistry. 9th ed. United Kingdom. CRC Press.
- 5 Sideridou, I., Tserki, V. & Papanastasiou G. 2002. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. Vol. 23. s.1819-1829. Biomaterials. Verkkodokumentti. http://ac.els-cdn.com/S0142961201003088/1-s2.0-S0142961201003088-main.pdf?_tid=89008e61ef1d57aa7cc877b1c365113e&acdnat=1332479352_7d9fd0fdc95f4a502208881e164bb306. Luettu 8.3.2012.
- 6 Uctasli, S., Tezvergil, A., Lassila, L. & Vallittu P. 2005. The degree of conversion of fiber-reinforced composites polymerized using different light-curing sources. Vol. 21. Iss. 5. s. 469-475. Dental Materials. Verkkodokumentti. http://ac.els-cdn.com/S0109564104001514/1-s2.0-S0109564104001514-main.pdf?_tid=470e60862a57c6de05a25818c443ef79&acdnat=1332480548_6c5a76417f6af1760e4148c9704b9982. Luettu 8.3.2012.
- 7 Vallittu, P. & Forss, H. 2004. Uudet materiaalit hammaslääketieteen mullistajana. s. 1995-2001. Lääketieteellinen Aikakausikirja Duodecim. Verkkodokumentti. <http://www.terveysportti.fi/xmedia/duo/duo94456.pdf>. Luettu 7.3.2012.
- 8 Munksgaard, E., Peutzfeldt A. & Asmussen E. 2000. Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. 108: s. 341-345. European Journal of Oral Sciences. Verkkodokumentti.

- <http://143.107.23.244/portal/materiaisp/arquivos/Munskgaard.pdf>. Luettu 7.3.2012.
- 9 Geurtsen W. & Leyhausen G. 2001. Chemical-Biological Interactions of the Resin Monomer TEGDMA. Vol. 80. No 12. s. 2046-2050. Journal of Dental Research. Verkkodokumentti. <http://jdr.sagepub.com/content/80/12/2046.full.pdf>. Luettu 7.3.2012.
- 10 Harorh, O., Baymdm, Y., Altunkaynak, Z. & Tatas, A. 2009. Cytotoxic effects of TEGDMA on THP-1 cells *in vitro*. s. e489-493. Oral Medicine and Pathology. Verkkodokumentti. http://www.medicinaoral.com/pubmed/medoralv14_i9_p489.pdf. Luettu 7.3.2012.
- 11 Shchukin, D., Sukhorukov, G., Price, R. & Lvov, Y. 2005. Halloysite Nanotubes as Biomimetic Nanoreactors. s. 510-513. Small. Verkkodokumentti. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.200400120/pdf>. Luettu 15.3.2012.
- 12 Lvov Y., Schchukin D., Möhwald, H. & Price, R. 2008. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled release of protective agents. Vol. 2. No. 5. s. 814-820. ACS Nano. Verkkodokumentti. <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/nn800259q>. Luettu 15.3.2012.
- 13 Wagner, A., Cooper, S. & Riedlinger, M. 2005. Natural nanotubes enhance biodegradable and biocompatible nanocomposites. Vol 1. Iss. 3. s. 190-193. Industrial Biotechnology. Verkkodokumentti. <http://online.liebertpub.com/doi/pdf/10.1089/ind.2005.1.190>. Luettu 15.3.2012.
- 14 Mitra, S., Wu, D. & Holmes, B. 2003. An application of nanotechnology in advanced dental materials. s. 1382-1390. The Journal of the American Dental Association. Verkkodokumentti. <http://www.jada.info/content/134/10/1382.full.pdf+html>. Luettu 15.3.2012.

- 15 Köhler, M. & Fritzsche W. 2004. Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques. Germany. Viley-VCH.
- 17 Narva, K., Vallittu, P., Helenius H. & Yli-Urpo A. 2001. Clinical Survey of Acrylic resin Removable Denture Repairs with Glass-Fiber Reinforcement. Vol. 14. No 3. s. 219-224. The International Journal of Prosthodontics.
- 18 Sung-Hun, K. & Watts, D. 2008. Degree of conversion of Bis-acrylic based provisional crown and fixed partial denture materials. Vol 46. No 6. s. 639-643. Journal of Korean Academy of Prosthodontics. Verkkodokumentti. <http://synapse.koreamed.org/Synapse/Data/PDFData/0084JKAP/jkap-46-639.pdf>. Luettu 8.3.2012.
- 19 Viljanen E. 2005. Photopolymerized Dextritic Copolymers. Sarja D. Osa 684. Department of Prosthetic Dentistry and Biomaterials Science. Turun yliopisto. Väitöskirja.
- 20 Karthick, K., Sivakumar, K., Priya G. & Shankar S. 2011. Polymerization Shrinkage of Composites – A Review. Vol. 2. s. 32-36. Journal of Indian Academy of Dental Specialists. Verkkodokumentti. <http://jiads.net/Archives/2011/9.pdf>. Luettu 9.3.2012.
- 21 Kleverlaan C. & Feilzer, A. 2005. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. s.1150-1157. Journal of Dental Materials. Verkkodokumentti. <http://143.107.23.244/portal/materiaisp/arquivos/Kleverlaan.pdf>. Luettu 8.3.2012.
- 22 Palin, W., Fleming, G., Burke, T., Marquis P. & Randall, R. 2003. The reliability in flexural strength testing of a novel dental composite. s.549-557. Journal of Dentistry. Verkkodokumentti. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300571203001106>. Luettu 8.3.2012.

- 23 Pfeiffer, P., Rolleke, C. & Sherif, L. 2005. Flexural strength and moduli of hypoallergenic denture base materials. Vol. 93. No. 4. s. 372-377. The Journal of Prosthetic Dentistry. Verkkodokumentti.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022391305000533>. Luettu 8.3.2012.
- 24 Tampereen teknillinen yliopisto. 2005. Kovuuskoe. Materiaaliopin laitos. Sähköinen luentomateriaali. http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv_2_1_7.php. Luettu 12.3.2012.
- 25 Finfocus Instruments. Kovuusmittaus. Vickers (SFS-EN ISO 6507-1). Verkkodokumentti. <http://static.ecome.fi/upload/43/Kovuus%20Vickers.pdf>. Luettu 12.3.2012.
- 26 Lassila, L., Nohrström, T. & Vallittu, P. 2001. The influence of short-term water storage on the flexural properties of unidirectional glass fiber-reinforced composites. Vol. 23. Iss. 10. s. 2221-2229. Biomaterials. Verkkodokumentti.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961201003556>. Luettu 13.3.2012.
- 27 Curtis, Richard V., & Watson Timothy F. [Toim.]. 2008. Dental Biomaterials: Imaging, testing and modeling. Woodhead Publishing Limited. England.
- 28 Lepistö, T. 2000. Pyyhkäisyelektronimikroskopia ja mikroanalysointi. Tampereen teknillinen korkeakoulu. Luentomateriaali.
- 29 Egerton, Ray F. 2005. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. USA. Elektroninen kirja. Saatavissa: Turun yliopiston kirjasto.
- 30 Schweitzer, J. 2012. Scanning Electron Microscope [SEM]. Radiological and Environmental Management. Purdue University. Verkkodokumentti.
<http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm#1>. Luettu 13.4.2012.

- 31 Vigren, M. 2008. Konversioasteen mittaus TimeBase -ohjelmalla. Turun Kliininen Biomateriaalikeskus. Analyysiohje.
- 32 Vigren, M. 2008. Tiheyden ja kutistuman määrittäminen kiinteillä kappaleilla. Turun Kliininen Biomateriaalikeskus. Analyysiohje.
- 33 Vigren. 2008. 3-pistetaivutus; näytteen valmistus ja testaus (2,0 mm x 2,0 mm x 25,0 mm näytteille). Turun Kliininen Biomateriaalikeskus. Analyysiohje.

Konversioasteen mittaustulokset

Aika [min]	HNT 0 [%]	HNT 2,5 [%]	HNT 5 [%]	HNT 7,5 [%]	HNT 10 [%]
0,08	0,2	0,1	-0,1	0,2	0,1
0,16	0,2	0,1	-0,1	0,2	0,1
0,25	0,2	0,1	-0,1	0,2	0,1
0,33	1,4	1,5	-0,3	0,7	2,3
0,41	11,0	12,3	6,8	10,0	16,6
0,50	28,8	28,8	27,0	28,5	33,8
0,58	41,4	40,4	36,7	37,8	43,1
0,66	47,7	46,8	41,9	42,3	47,6
0,75	50,3	49,3	44,2	44,3	49,7
0,83	51,5	50,3	45,0	45,4	50,6
0,92	52,1	51,0	45,8	45,9	51,1
1,00	52,6	51,4	45,9	46,5	51,6
1,10	52,9	51,7	46,2	47,0	52,1
1,20	53,3	51,9	46,8	47,4	52,4
1,30	53,4	52,3	46,9	47,7	52,6
1,40	54,0	52,5	47,7	48,0	53,1
1,50	54,5	53,0	47,9	48,3	53,4
1,60	54,5	53,3	48,1	48,4	53,6
1,70	54,7	53,3	48,5	48,7	53,7
3,00	56,8	55,0	50,8	50,9	55,8
4,50	57,5	56,1	52,0	51,9	57,1
6,50	58,3	56,9	52,5	52,7	57,7
8,00	58,7	57,5	53,3	53,3	58,2
9,00	59,3	58,0	53,7	53,7	58,7
11,00	59,5	58,2	54,0	54,0	59,1
13,00	59,8	58,4	54,5	54,3	59,2
15,00	60,0	58,9	54,3	54,3	59,5

Kovettumiskutistuman mittaustulokset**HNT 0**

Kovettamaton näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	22,7	22,7	22,7			
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9976	0,9976	0,9976			
Upokkaan tiheys [g/ml]	2,6107	2,6101	2,6061	2,6107	2,6101	2,6061
Upokkaan massa [g]	10,2433	9,7880	9,7968	10,2433	9,7880	9,7968
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	10,4406	10,0026	10,0084			
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	6,3517	6,0714	6,0710			
Näytteen tiheys [g/ml]	1,1281	1,1270	1,1280			
Keskiarvo ja keskihajonta [g/ml]	KA	1,1277	±	SD	0,0006	
Kovetettu näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	22,8	22,7	22,7	22,7	22,8	22,8
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	0,0821	0,0546	0,0718	0,0828	0,0725	0,0875
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	0,0151	0,0100	0,0133	0,0154	0,0134	0,0163
Näytteen tiheys [g/ml]	1,2226	1,2224	1,2248	1,2254	1,2236	1,2253
Keskiarvo ja keskihajonta	KA	1,2240	±	SD	0,0013	
Kovettumiskutistuma KA [%]	-7,87					
Kovettumiskutistuma SD	0,11					
Kovettumiskutistuma RSD [%]	-1,42					

HNT 2,5

Kovettamaton näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	23,4	23,3	23,3			
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9975	0,9975	0,9975			
Upokkaan tiheys [g/ml]	2,6099	2,6079	2,6053	2,6099	2,6079	2,6053
Upokkaan massa [g]	9,7881	10,3831	9,5929	9,7881	10,3831	9,5929
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	9,9717	10,5663	9,7789			
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	6,0707	6,4356	5,9439			
Näytteen tiheys [g/ml]	1,1436	1,1477	1,1438			
Keskiarvo ja keskihajonta [g/ml]	KA	1,1450	±	SD	0,0023	
Kovetettu näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	22,8	22,8	22,8	0,0	22,8	22,8
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	0,0931	0,1001	0,0983	0,0931	0,1085	0,0778
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	0,0173	0,0186	0,0183	0,0174	0,0201	0,0145
Näytteen tiheys [g/ml]	1,2253	1,2251	1,2256	1,2262	1,2243	1,2255
Keskiarvo ja keskihajonta	KA	1,2253	±	SD	0,0006	
Kovettumiskutistuma KA [%]	-6,55					
Kovettumiskutistuma SD	0,20					
Kovettumiskutistuma RSD [%]	-2,98					

HNT 5

Kovettamaton näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	23,4	23,3	22,7			
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9975	0,9975	0,9976			
Upokkaan tiheys [g/ml]	2,6089	2,6100	2,6051			
Upokkaan massa [g]	10,0815	9,8710	9,5933			
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	10,2733	10,0706	9,7967			
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	6,2545	6,1273	5,9488			
Näytteen tiheys [g/ml]	1,1645	1,1653	1,1659			
Keskiarvo ja keskihajonta [g/ml]	KA	1,1652	±	SD	0,0007	
Kovettu näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	22,9	22,8	22,9	22,8	22,9	22,8
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	0,2086	0,1388	0,1185	0,1604	0,1191	0,1699
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	0,0429	0,0284	0,0244	0,0330	0,0244	0,0349
Näytteen tiheys [g/ml]	1,2557	1,2539	1,2555	1,2561	1,2544	1,2553
Keskiarvo ja keskihajonta	KA	1,2551	±	SD	0,0008	
Kovettumiskutistuma KA [%]	-7,16					
Kovettumiskutistuma SD	0,08					
Kovettumiskutistuma RSD [%]	-1,16					

HNT 7,5

Kovettamaton näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	22,7	22,8	22,8			
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9976	0,9976	0,9976			
Upokkaan tiheys [g/ml]	2,6043	2,6057	2,6076	2,6076	2,6076	2,6076
Upokkaan massa [g]	9,8111	9,4339	10,3831	10,3831	10,3831	10,3831
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	10,0308	9,6573	10,6085			
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	6,0959	5,8655	6,4558			
Näytteen tiheys [g/ml]	1,2418	1,2375	1,2464			
Keskiarvo ja keskihajonta [g/ml]	KA	1,2419	±	SD	0,0044	
Kovettu näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9	21,9
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9978	0,9978	0,9978	0,9978	0,9978	0,9978
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	0,0612	0,0374	0,0305	0,0508	0,0586	0,0582
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	0,0117	0,0070	0,0057	0,0096	0,0108	0,0106
Näytteen tiheys [g/ml]	1,2327	1,2290	1,2272	1,2305	1,2226	1,2210
Keskiarvo ja keskihajonta	KA	1,2272	±	SD	0,0046	
Kovettumiskutistuma KA [%]	1,20					
Kovettumiskutistuma SD	0,52					
Kovettumiskutistuma RSD [%]	43,39					

HNT 10

Kovettamaton näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	23,1	23	23			
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9975	0,9976	0,9976			
Upokkaan tiheys [g/ml]	2,6108	2,6063	2,6045	2,6045	2,6045	2,6045
Upokkaan massa [g]	10,2433	9,7967	9,8111	9,8111	9,8111	9,8111
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	10,5049	9,9809	9,9919			
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	6,3720	6,0767	6,0826			
Näytteen tiheys [g/ml]	1,1907	1,1899	1,1911			
Keskiarvo ja keskihajonta [g/ml]	KA	1,1906	±	SD	0,0006	
Kovetettu näyte	1	2	3	4	5	6
SDS-liuoksen lämpötila [°C]	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9
SDS-liuoksen tiheys [g/ml]	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976	0,9976
Massa [näyte ja upokas ilmassa] [g]	0,1965	0,1263	0,1521	0,1292	0,1636	0,1927
Massa [näyte ja upokas SDS-liuoksessa] [g]	0,0443	0,0283	0,0342	0,0291	0,0366	0,0433
Näytteen tiheys [g/ml]	1,2875	1,2859	1,2865	1,2869	1,2856	1,2862
Keskiarvo ja keskihajonta	KA	1,2866	±	SD	0,0008	
Kovettumiskutistuma KA [%]	-7,47					
Kovettumiskutistuma SD	0,08					
Kovettumiskutistuma RSD [%]	-1,06					

Taivutuslujuuden ja elastisen moduulin mittaustulokset

KOLMIPISTE-TAIVUTUS		Kuivat näytteet		Vesisäilytetyt näytteet		Vesisäilytyksen jälkeen kuivatut näytteet	
Näyte	Näyte nro	Elastinen moduuli [MPa]	Taivutuslujuus [MPa]	Elastinen moduuli [MPa]	Taivutuslujuus [MPa]	Elastinen moduuli [MPa]	Taivutuslujuus [MPa]
HNT 0	1	2124,4	108,6	1252,9	72,2	3371,5	131,2
HNT 0	2	2593,1	107,3	1117,0	66,5	3585,4	111,6
HNT 0	3	1914,2	101,2	1030,4	61,4	3195,7	128,5
HNT 0	4	2337,0	99,5	1193,1	61,7	3026,7	127,8
HNT 0	5	2227,1	102,5	1129,8	70,0	2949,3	114,8
HNT 0	6	2143,5	99,8	1008,5	68,0	3251,3	92,7
HNT 2,5	1	1891,0	96,2	1292,6	52,2	3849,5	86,5
HNT 2,5	2	2005,1	94,8	1221,5	60,5	3335,3	77,8
HNT 2,5	3	2354,7	94,2	1177,0	55,2	3258,2	87,8
HNT 2,5	4	2344,7	99,3	1071,0	55,3	3243,9	74,2
HNT 2,5	5	2147,7	98,8	1215,4	55,8	3051,9	93,8
HNT 2,5	6	2400,6	97,1	1048,2	55,8	3876,6	94,5
HNT 5	1	2411,8	95,4	1353,9	57,2	3332,9	85,1
HNT 5	2	1894,1	79,5	1289,0	60,5	3836,0	94,8
HNT 5	3	2270,4	92,2	1352,9	63,4	3212,9	78,8
HNT 5	4	2564,6	97,1	1312,4	59,5	3479,4	95,7
HNT 5	5	2716,4	74,8	1282,3	57,4	3477,6	84,7
HNT 5	6	2679,1	87,3	1308,6	65,2	3745,6	95,4
HNT 7,5	1	2661,3	91,6	1353,8	55,9	3790,5	96,2
HNT 7,5	2	2828,6	93,5	1369,0	62,1	4001,4	95,6
HNT 7,5	3	2822,2	96,6	1407,0	54,0	3728,4	90,8
HNT 7,5	4	2710,1	96,3	1504,9	63,8	3874,6	85,7
HNT 7,5	5	2390,2	86,4	1215,7	60,4	3826,4	75,9
HNT 7,5	6	2746,0	82,5	1294,0	55,6	3557,7	80,3
HNT 10	1	2659,8	80,3	1698,9	55,9	3647,5	79,7
HNT 10	2	2844,9	74,9	1686,6	59,0	3739,7	89,0
HNT 10	3	2764,4	81,2	1712,9	59,3	3629,9	77,1
HNT 10	4	2652,5	76,2	1698,5	59,6	3884,0	94,6
HNT 10	5	2964,0	94,2	1602,8	59,9	3570,9	88,5
HNT 10	6	2571,4	84,9	1663,1	62,9	3560,0	80,9

Pinnan kovuuden mittaustulokset

Näyte	Kovetettu puoli			Kovettamaton puoli		
	DX [µm]	DY [µm]	HV	DX [µm]	DY [µm]	HV
HNT 0	52,4	55,9	15,8	70,5	71,4	9,2
HNT 0	52,4	52,7	16,8	71,9	71,4	9,0
HNT 0	55,9	55,9	14,8	71,9	71,9	9,0
HNT 0	54,7	56,2	15,1	83,4	82,8	6,7
HNT 0	51,6	51,6	17,4	73,4	74,8	8,4
HNT 2,5	45,6	49,3	20,6	73,9	74,0	8,5
HNT 2,5	47,0	50,2	19,6	80,8	80,8	7,1
HNT 2,5	51,0	51,6	17,6	77,7	78,3	7,6
HNT 2,5	55,0	55,3	15,2	77,4	78,8	7,6
HNT 2,5	54,4	53,3	16,0	76,2	76,2	8,0
HNT 5	53,0	53,9	16,2	74,2	75,4	8,3
HNT 5	58,2	57,9	13,8	83,4	83,7	6,6
HNT 5	54,4	54,5	15,6	73,1	75,4	8,4
HNT 5	53,9	53,9	16,0	77,9	79,1	7,5
HNT 5	54,2	55,3	15,5	90,3	88,0	5,8
HNT 7,5	53,3	53,3	16,3	75,4	74,5	8,3
HNT 7,5	54,7	54,7	15,5	83,1	83,7	6,7
HNT 7,5	50,4	52,5	17,5	86,8	86,3	6,2
HNT 7,5	63,3	63,6	11,5	79,7	78,5	7,4
HNT 7,5	54,2	54,7	15,6	80,2	78,8	7,3
HNT 10	52,4	51,9	17,0	85,4	85,7	6,3
HNT 10	52,4	52,2	16,9	67,9	68,5	10,0
HNT 10	53,3	51,3	16,9	78,5	79,4	7,4
HNT 10	54,7	55,0	15,4	77,1	77,1	7,8
HNT 10	48,7	51,0	18,6	73,6	73,7	8,5

Vesiabsorption mittaustulokset

Näyte	Vedenottokyky [%]	Liukoisuus [%]	Vesiabsorptio [%]
HNT 0	2,61	1,16	3,77
HNT 2,5	2,63	1,09	3,72
HNT 5	2,49	1,27	3,76
HNT 7,5	2,48	1,26	3,74
HNT 10	2,58	1,22	3,80