

Opinnäytetyö (AMK)

Prosessi- ja materiaalitekniikka

2021

Oona Lahtinen

SURROGAATTIEN TUTKIMINEN LÄÄKEAINEEN TEKNISENÄ KORVIKKEENA ELASTOMEERILETKUSSA

Oona Lahtinen

SURROGAATTIEN TUTKIMINEN LÄÄKEAINEEN TEKNISENÄ KORVIKKEENA ELASTOMEERILETKUSSA

Tämän opinnäytetyön tarve syntyi, kun silikoni-*elastomeeri*-pohjaisen lääkeainekomponentin korvaavalle materiaalille oli tarvetta uusien tuotantokoneiden projekteissa. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia erilaisia *surrogaatteja*, joilla lääkeaine-*elastomeeriletkun* sisältämä vaikuttava aine voidaan korvata. Tarkoituksena oli, että *elastomeeri-surrogaattiseoksesta* ekstrudoitujen letkujen ominaisuudet vastaavat mahdollisimman hyvin lääkeaine-*elastomeeriseoksesta* valmistettujen letkujen ominaisuuksia. Tavoitteena oli vastata kysymykseen, millaisella *elastomeeri-surrogaattiseoksella* saadaan jäljiteltä parhaiten lääkeaine-*elastomeeriletkua* erityisesti tiheyden, mekaanisten ominaisuuksien sekä pintaominaisuuksien osalta.

Opinnäytetyön kirjallisessa osuudessa käsitellään työssä käytettäviä lähtöaineita, *elastomeeri-surrogaattimassoista* tutkittavia ominaisuuksia ja niiden tutkimiseen käytettäviä analyysejä tarkemmin. Lisäksi alussa esitellään työssä käytettäviä *surrogaatteja* ja niiden ominaisuuksia.

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa käsitellään yhteensä kolmea eri *elastomeeri-surrogaattimassojen* valmistusvaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa valmistettiin kuusi erilaista *elastomeeri-surrogaattimassaa* ja arvioitiin *surrogaattien* yhteensopivuutta *elastomeerin* kanssa. Tämän jälkeen ensimmäisen vaiheen testimassat analysoitiin ja niistä saatujen tulosten perusteella suunniteltiin ja valmistettiin toisen vaiheen *elastomeeri-surrogaattimassat*. Kolmannessa vaiheessa valmistettiin *elastomeeri-alumiinisilikaattimassoja* alemmilla pitoisuuksilla, sillä ensimmäisessä vaiheessa saatujen tulosten perusteella 50 % *alumiinisilikaatti* oli potentiaalinen, mutta *vetolujuuden* ja *vetomoduulin* osalta lääkeaineen vastaavia korkeampi. Testimassojen valmistuksen jälkeen työssä käydään läpi testimassojen analysointiin liittyvät vaiheet sekä niistä saadut tulokset ja lopuksi yhteenvedossa pohditaan, miten työtä jatketaan tästä eteenpäin.

Opinnäytetyössä saadut tulokset osoittavat, että lääkeaine-*elastomeeriletkun* sisältämän vaikuttavan aineen korvaksi parhaiten 40 % *alumiinisilikaatti* tai 50 % *kalsiumstearaatti*, sillä ne vastaavat ominaisuuksiltaan parhaiten lääkeainereferenssiä. Nämä kaksi potentiaalisinta *surrogaattia* valitaan seuraavaan vaiheeseen ekstrudointiin, *surrogaattiletkujen* analysointiin ja tuotantokoneiden testauksiin. Mahdollisesti voidaan vielä jatkaa myös *elastomeeri-alumiinisilikaattimassan* ja *elastomeeri-kalsiumstearaattimassan* seossuhteiden optimoimista.

ASIASANAT:

silikoni-*elastomeeri*, lääkeainereferenssi, *elastomeeri-surrogaattimassa*

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Chemical and Materials Engineering

2021 | 46 pages, 24 appendices

Oona Lahtinen

EXAMINATION OF SURROGATES AS TECHNICAL SUBSTITUTE FOR DRUG IN ELASTOMER HOSE

The need for this thesis arose from the need for a replacement material for the silicone elastomer-based drug component in projects with new production machines. The objective of this thesis was to study a variety of surrogates with which the active substance contained in the drug-elastomer hose can be replaced. The purpose was that the properties of the hoses extruded from the surrogate mixture would correspond as well as possible to hoses made of the drug-elastomer mixture. The aim was to determine what kind of surrogate could best mimic the drug-elastomer hose, particularly in terms of density, mechanical properties, and surface characteristics.

The written section of this thesis discusses the starting materials used in this study, the characteristics of elastomer-surrogate masses to be studied and the analyses used to study them in more detail. In addition, the surrogates used in work and their properties are presented at the beginning.

The experimental part of this thesis discusses a total of three different stages of preparation of elastomer-surrogate masses. The first phase produced six different elastomer-surrogate masses and assessed the compatibility of the surrogates with the elastomer. The first phase test masses were then analyzed and based on the results obtained, the elastomer-surrogate masses of the second stage were designed and prepared. The third stage produced elastomer-aluminum silicate masses at lower concentrations, as the results obtained in the first stage suggested 50% aluminum silicate was potential but had greater tensile strength than the equivalent of the drug. After the preparation of the test masses, the thesis discusses the steps involved in analyzing the test masses and the results obtained from them, and finally in the summary, further research needs are discussed.

Based on the results obtained in this thesis, the active substance contained in the drug-elastomer hose would best be replaced with 40% aluminum silicate or 50% calcium stearate, as they correspond to the drug's properties the best. These two most potential surrogates are selected for the next step which includes extrusion and analysis of surrogate hoses and testing of the production equipment. Further optimization of the mixture ratios of elastomer-aluminum silicate mass and elastomer-calcium stearate mass may also be performed.

KEYWORDS:

silicone elastomer, pharmaceutical conference, elastomer-surrogate mass

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO	7
1 JOHDANTO	9
2 LÄHTÖAINEET JA TUTKITTAVAT OMINAISUUDET	10
2.1 Silikonit eli polysiloksaanit	10
2.2 Silikonielastomeeri	11
2.3 Lääkeainekomponentti	12
2.4 Tutkittavat ominaisuudet	13
2.4.1 Viskositeetti	13
2.4.2 Vulkanisaatio	14
2.4.3 Tekstuurianalysointori	16
3 SURROGAATIT	17
3.1 Alumiinisilikaatti	18
3.2 Kalsiumstearaatti	19
3.3 Riisitärkkelys	19
3.4 Mikrokiteinen selluloosa	19
3.5 Kalsiumkarbonaatti	20
3.6 Silika	20
3.7 Sinkkistearaatti	21
3.8 Magnesiumstearaatti	21
4 TESTIMASSOJEN VALMISTUS	22
4.1 Ensimmäisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen valmistus	22
4.2 Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen valmistus	23
4.3 Kolmannen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattimassojen valmistus	25
5 TESTIMASSOJEN ANALYSOINTI	26
5.1 Viskositeetti	26
5.2 Vulkanisaatio	26
5.3 Kalvojen prässäys vetokoetesteihin	27
5.4 Tekstuurianalysointori	31
5.5 Tiheyden määrittäminen	31

6 TULOKSET	33
6.1 Viskositeetti ja vulkanisaatio	33
6.2 Vetokoe	35
6.3 Tekstuurianalysaattori	36
6.4 Tiheysmääritys	37
6.5 Toisen vaiheen viskositeetti ja vulkanisaatio	38
6.6 Toisen ja kolmannen vaiheen vetokoe	40
7 YHTEENVETO JA POHDINTA	43
LÄHTEET	45

LIITTEET

Liite 1. Ensimmäisen vaiheen viskositeetti ja vulkanisaatio tulokset	
Liite 2. Toisen vaiheen viskositeetti ja vulkanisaatio tulokset	
Liite 3. Elastomeeri-surrogaattimassojen tekstuurianalysaattorin kuvaajat	
Liite 4. Elastomeeri-surrogaattiseoksien vetokoetulokset	
Liite 5. Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattiseoksien vetokoetulokset	
Liite 6. Kolmannen vaiheen elastomeeri-surrogaattiseoksien vetokoetulokset	

KUVAT

Kuva 1. Silikonin rakenne.	Kuva 2. Muokatun silikonin rakenne.	10
Kuva 3. Polydimetyylisiloksaanin perusrakenne (Polymer Science Learning Center).		11
Kuva 4. Esimerkki vulkanisaation kuvaajasta (MDR one – TA Instruments).		16
Kuva 5. Prässätyt ja jälkikövetetut elastomeeri-surrogaattikalvot.		28
Kuva 6. Tekstuurianalysaattoritestin muotti.		31
Kuva 7. Viskositeettitestin tulokset.		34
Kuva 8. Vulkanisaatiotestin tulokset.		35
Kuva 9. Vetokoetulokset.		36
Kuva 10. Tekstuurianalysaattorin tulokset.		37
Kuva 11. Toisen vaiheen viskositeettitestin tulokset.		39
Kuva 12. Toisen vaiheen vulkanisaatiotestin tulokset.		40
Kuva 13. Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen vetokoetulokset.		41
Kuva 14. Kolmannen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen vetokoetulokset.		42

TAULUKOT

Taulukko 1. Lääkeainekomponentin ominaisuudet (Yritys A:n materiaali).	13
Taulukko 2. Surrogaattien ominaisuudet (käyttöturvallisuustiedotteet).	18
Taulukko 3. Elastomeeri-surrogaattimassojen valmistus.	23
Taulukko 4. Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen valmistus.	24
Taulukko 5. Elastomeeri-alumiinisilikaattimassojen valmistus.	25
Taulukko 6. Tahmeusanalyysi elastomeeri-surrogaattimassoista.	29
Taulukko 7. Tahmeusanalyysi toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassoista.	30
Taulukko 8. Tahmeusanalyysi kolmannen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattimassoista.	30
Taulukko 9. Viskositeetti ja vulkanisaatio tulokset.	34
Taulukko 10. Tiheysmäärittelyn tulokset.	38

KÄYTETYT LYHENTEET TAI SANASTO

Agglomeraatio	Partikkelien yhteenliittyminen
Bioyhteensopivuus	Materiaalin kyky suorittaa haluttu toiminto aiheuttamatta paikallista tai systeemistä haittavaikutusta materiaalin vastaanottajalle (Perrotti 2017, Schmalz 2014.)
Dispersio aste	Kuvaa täyteaineiden sisällyttämisen ja jakautumisen astetta elastomeerimatriisissa (Lacayo-Pineda 2015, 6.)
GCC	Luonnollinen kalsiumkarbonaatti
Hartsit	Monen kemiallisen yhdisteen nestemäinen tai kiinteä seos, jolla ei ole sulamispistettä
Hydrofiilinen	Veteen liukeneva
Hydrofobinen	Vettähylkivä
Hygroσκοoppinen	Kosteutta imevä
Makroskooppinen	Paljaalla silmällä nähtävä, ei tarvitse suurennusta.
MCC	Mikrokiteinen selluloosa
Ortorombinen	Kiteinen rakenne, jossa on kolme keskenään kohtisuoraa akselia, joiden pituus on erilainen.
Oskilloiva	Edestakainen
PCC	Saostettu kalsiumkarbonaatti
PDMS	Polydimetyylisiloksaani
Permeabiliteetti	Läpäisevyys
Polymeerien morfologia	Viittaa makromolekyylien kiinteiden aineiden sisäiseen järjestykseen ja rakenteelliseen koostumukseen (Guo 2016, 21.)
PVC	Polyvinyylikloridi
Ryömyvastus	Kiinteän materiaalin kyky vastustaa ryömimistä.
Surrogaatti	Korvike
Tiksotropia	Materiaalin lepojähmeys

Viskositeetti

Materiaalin kyky vastustaa virtausta

Vulkanisaatio

Ristisidontareaktio, joka tuottaa materiaaliin kolmiulotteisia verkkorakenteita ja antaa polymeerimateriaaleille paremman stabiiliuden (Mark, Erman, Roland 2013, 338.)

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tarve syntyi, kun silikoni-*elastomeeri*-pohjaisen lääkeainekomponentin korvaavalle materiaalille oli tarvetta uusien tuotantokoneiden projekteissa koneen ylösajovaiheessa toimittajilla. Tavoitteena oli tutkia erilaisia surrogaatteja eli korvaavia aineita, joilla lääkeainekomponentti voitaisiin korvata siten, että *elastomeeri*-surrogaattimassasta ekstrudoitujen letkujen ominaisuudet vastaisivat mahdollisimman hyvin *elastomeeri*-lääkeainemassasta ekstrudoitujen letkujen ominaisuuksia. Surrogaateiksi valikoitui ensimmäisessä vaiheessa kirjallisen taustatyön myötä alumiinisilikaatti, kalsiumstearaatti, riisitärkkelys, mikrokiteinen selluloosa, kalsiumkarbonaatti sekä silika. Teoriaosuudessa käsitellään näiden surrogaattien ominaisuuksia tarkemmin.

Opinnäytetyön ensimmäisen vaiheen kokeellisessa osuudessa valmistettiin kuusi erilaista *elastomeeri*-surrogaattimassaa ja arvioitiin surrogaattien yhteensopivuutta *elastomeerin* kanssa sekä niiden vaikutusta testimassoihin ja niistä valmistettujen näytteiden ominaisuuksiin. Työn seuraavat vaiheet suunniteltiin näistä saatujen tulosten perusteella. Ensimmäisessä vaiheessa valmistettiin *elastomeeri*-kalsiumkarbonaattimassaa ja *elastomeeri*-kalsiumstearaattimassaa, jotka todettiin tahmeusanalyysissä liian tahmeiksi, joten toisessa vaiheessa testattiin, saataisiinko niiden tahmeutta vähennettyä kuivaamalla kalsiumkarbonaatti ja kalsiumstearaatti ennen sekoitusta. Lisäksi toisessa vaiheessa testattiin eri metallistearaatteja, magnesiumstearaattia ja sinkkistearaattia, jos ne olisivat vähemmän tahmeita. Viidentenä surrogaattina toisessa vaiheessa testattiin pintakäsiteltyä silikaa, sillä ensimmäisessä vaiheessa valmistetussa massassa, jossa oli käytetty pinnoittamatonta silikaa, havaittiin suuria hiukkasia. Työn kolmannessa vaiheessa valmistettiin kolme eripitoista *elastomeeri*-alumiinisilikaattimassaa, sillä ensimmäisen vaiheen 50 % alumiinisilikaatti oli potentiaalinen, mutta vetolujuuden ja vetomuodulin osalta lääkeaineen vastaavia korkeampi.

Opinnäytetyön kokeellisen osuuden tuloksia analysoitiin mittaamalla materiaalien mekaanisia ominaisuuksia muuan muassa vetokokeilla sekä tekemällä erilaisia testejä kuten esimerkiksi vulkanisaatiotestejä. Työn tavoitteena oli vastata kysymykseen, millaisella surrogaatilla saadaan parhaiten jäljiteltyä lääkeaine-*elastomeeri*letkua erityisesti tiheyden, mekaanisten ominaisuuksien sekä pintaominaisuuksien osalta.

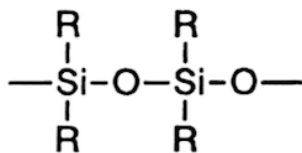
2 LÄHTÖAINEET JA TUTKITTAVAT OMINAISUUDET

Elastomeerit ovat materiaaleja, jotka koostuvat pitkistä joustavista ketjumaisista molekyyleistä. Silloittumis- tai kovettumisprosessin avulla silloittamattomat polymeerit, jotka helposti muuttavat muotoaan ja virtaavat kuormituksen alaisena, muuntuvat pysyväm-
pään muotoon. Elastomeereja on kehitetty ja käytetty monissa sovelluksissa, muun muassa niitä käytetään paljon polymeeripohjaisessa lääkeannostelutekniikassa. Elastomeerien raaka-ainekoostumusta usein muokataan lisäämällä niihin esimerkiksi vahvistus- tai lisäaineita, jotta ominaisuuksista saadaan mahdollisimman optimaaliset. (Limpanichpakdee 2017, 6.)

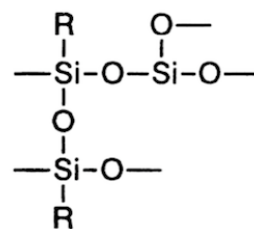
Työn tavoitteena oli vastata kysymykseen, millaisella surrogaatilla saadaan jäljiteltä parhaiten lääkeaine-elastomeeriletkeä erityisesti tiheyden, mekaanisten ominaisuuksien sekä pintaominaisuuksien osalta. Tässä luvussa käsitellään lähtöaineita, tutkittavia ominaisuuksia ja ominaisuuksien tutkimiseen käytettäviä analyysejä.

2.1 Silikonit eli polysiloksaanit

Silikonit ovat polymeerejä, joiden runkoketjussa vuorottelevat pii- ja happiatomit. Lisäksi runkoketjussa piiatomit ovat liittyneenä orgaanisiin ryhmiin (R), kuten vinyyliin (CH₂), metyyliin (CH₃) tai etyyliin (C₆H₅). Silikonien tyypilliset rakenteet on esitetty alla. Kuva 1 edustaa tyypillisintä lineaarista silikonin rakennetta. Kuva 2 puolestaan esittää muokatun silikonin rakennetta.



Kuva 1. Silikonin rakenne.

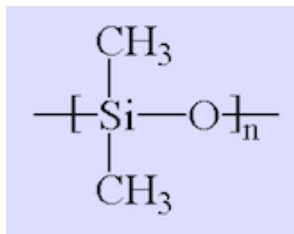


Kuva 2. Muokatun silikonin rakenne.

Silikonien kyky kaikenlaiseen morfologiaan lineaarisista, alhaisista suhteellisista moolimassan molekyyleistä kolmiulotteisiin verkkoihin kertoo, että silikoneja löytyy useista fyysikaalisista muodoista nesteistä liukenemattomiin kiinteisiin aineisiin. Silikonit ovat melko

kalliita, mutta niillä on erinomainen lämmönkestävyys ja ne muun muassa hylkivät vettä. (Nicholson 2006, 17.)

Yleisin silikoni eli polysiloksaani on polydimetyylisiloksaani (PDMS). Puhtaalla PDMS:llä on kuitenkin hyvin heikot mekaaniset ominaisuudet, minkä takia useimmissa käyttökoh-teissa PDMS on ristosilloitettava tai vahvistettava täyteaineilla mekaanisten ominaisuuksien parantamiseksi, ja sitä kutsutaan yleisesti silikonikumiksi. Silikonikumi on vakaa ja kestävä äärimmäisissäkin ympäristöissä ja säilyttää käyttökelpoiset ominaisuudet lämpötilojen $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$ välillä. Sillä on myös suotuisat ominaisuudet biolääketieteel-lisiin sovelluksiin, koska sillä on hyvä biologinen yhteensopivuus. (Poole-Warren, Mar-tens, Green 2015, 49.) Polydimetyylisiloksaanin rakenne on esitetty alla kuvassa 3.



Kuva 3. Polydimetyylisiloksaanin perusrakenne (Polymer Science Learning Center).

Polydimetyylisiloksaaniin ominaisuuksia (Yritys A:n kansio 2009, 4):

- Alhainen pintajännitys ($\leq 21\text{ mN/m}$).
- Runkoketjusta ulospäin osoittavien metyyliiryhmien ansiosta ne ovat hyvin hydrofobisia eli eivät liukene veteen.
- Alhainen reaktiivisuus eli kemiallisesti vakaita.
- Eivät ole biohajoavia eivätkä toksisia.
- Korkea permeabiliteetti eli läpäisevyys. Aktiiviset ainesosat, O_2 , N_2 , CO_2 ja vesihöyry voivat läpäistä pinnan eli ovat hyvin hengittäviä.
- Laaja joukko erilaisia fysikaalisia muotoja (nesteestä kumiin).

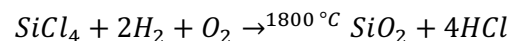
2.2 Silikonielastomeeri

Silikonielastomeerin pohjana toimii funktionaalinen PDMS-polymeeri, jossa reagoiva ryhmä on usein vinyyli ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) tai hydroksyyli ($-\text{OH}$) ryhmä. Silikonielastomeereillä on monia etuja, kuten lämpötilan ja olosuhteiden muutosten sietäminen sekä kemikaalien kestävyys, eikä niillä ole toksisia vaikutuksia ihmisen soluihin (Mrówka, Woźniak,

Prezyna, Sławski 2021, 1). Silikonielastomeerien ominaisuuksiin kuuluvat taipuisuus alhaisissa lämpötiloissa, stabiilius korkeissa lämpötiloissa sekä hyvä kosteuden- ja höyrünsietokyky. Lisäksi ne ovat kestäviä ja palautumiskykyisiä esimerkiksi venytyksestä. (Visuri 2010, 11.)

Silikonipolymeerit voidaan helposti muuntaa kolmiulotteisiksi verkostoiksi ristisilloitusreaktiolla, joka mahdollistaa kemiallisten sidosten muodostumisen vierekkäisten ketjujen välillä. Yleisiä käytettyjä ristisilloituskatalyyttejä ovat peroksidi ja platina. Lisäksi useimmat silikonipolymeerit sisältävät täyteainetta, joka toimii materiaalin jatkeena ja vahvistaa silloitettua matriisia. Silikonipolymeerien lujuus ilman täyteainetta ei ole tavallisesti riittävä useimmissa sovelluksissa. Vahvistavien täyteaineiden lisääminen vähentää silikonin tahmeutta sekä lisää sen kovuutta ja mekaanista lujuutta.

Polymeereihin lisätään usein täyteaineita hinnan alentamiseksi. Yleensä tällaisia täyteaineita ovat hienoksi jauhetut epäorgaaniset materiaaleja, kuten liitu, piidioksidi ja savi. Tyypillisin silikonielastomeereissa käytettävä täyteaine lääketieteellisiin sovelluksiin on pyrogeeninen piidioksidi eli silika, joka valmistetaan seuraavalla reaktiolla:



Lisäksi joskus käytetään sopivaa pigmenttiä tai bariumsulfaattia. Alhaisen lasittumislämpötilan ansiosta sekoitetut ja kovettuneet silikonimateriaalit ovat huoneenlämpötilassa elastomeerisia ilman pehmittimien käyttöä toisin kuin osa lääketieteellisistä materiaaleista. (Modjarrad, Ebnesajjad 2013, 136-138.)

2.3 Lääkeainekomponentti

Lääkeainekomponentille pyrittiin löytämään ominaisuuksiltaan sitä vastaava komponentti, joka ei sisällä lääkeainetta. Lääkeaine on neutraali molekyyli, joka ei liukene veteen eikä ole hygroskooppinen. Alla olevaan taulukkoon 1 on koottuna työn kannalta oleelliset lääkeaineen ominaisuudet. Hiukkaskoko ja sulamisväli ovat lääkeaineen ominaisuuksia, kun taas vetolujuus, murtovenymä ja tiheys ristisilloitetun lääkeainekomponentin ominaisuuksia.

Taulukko 1. Lääkeainekomponentin ominaisuudet (Yritys A:n materiaali).

Lääkeaineen ominaisuudet	Yksikkö	Arvo
Hiukkaskoko, 95 % alle jääneistä partikkeleista	µm	5
Hiukkaskoko, hiukkasten prosenttiosuus ≤ 1 µm	%	35
Sulamisväli	°C	235-240
Lääkeainekomponentin ominaisuudet		
Vetolujuus	N	2-4
Murtovenymä	mm	200-300
Tiheys	g/cm ³	noin 1,07

Työssä pyrimme löytämään surrogaatin, joka vastaa lääkeainekomponentin ominaisuuksia erityisesti tiheyden, vetolujuuden ja murtovenymän osalta. Nämä arvot on lueteltu yllä olevassa taulukossa 1.

2.4 Tutkittavat ominaisuudet

Työn tavoitteena oli vastata kysymykseen, millaisella surrogaatilla saadaan jäljitettyä parhaiten lääkeaine-elastomeeriletkeä erityisesti tiheyden, mekaanisten ominaisuuksien sekä pintaominaisuuksien osalta. Elastomeeri-surrogaattimassoista analysoitiin viskositeetti, vulkanisaatio sekä silloittamattoman massan mekaanisia ominaisuuksia tekstuurianalysaattorilla. Lisäksi jokaisesta elastomeeri-surrogaattimassasta prässättiin kalvoja, joista stansattiin näytteitä vetokoetesteihin ja tiheyden määrittämiseen.

2.4.1 Viskositeetti

Viskositeetti tarkoittaa materiaalin kykyä vastustaa virtausta ja se mitataan tavallisesti reometrillä. Alhainen viskositeetti tarkoittaa, että materiaali virtaa helposti. Yleensä nesteen viskositeetti riippuu herkästi siitä, millainen ympäristön lämpötila on. Kaasujen viskositeetti yleensä kasvaa lämpötilan noustessa, kun taas useimmat nesteistä tulevat

vähemmän viskoosisiksi korkeissa lämpötiloissa. (Gregersen 2020.) Polymeerinen neste, jota ei ole silloitettu makroskooppiseen verkkorakenteeseen, virtaa lopulta hitaassa muodonmuutoksessa. Polymeerin hidas virtausominaisuus on ominainen sen viskositeetille ja esimerkiksi silikonielastomeerilla on alhainen viskositeetti. (Lin 2003, 49.)

Viskositeetti on reologian tunnetuin ilmentymä ja sitä käytetään formulaation stabiiliuden seurantaan ajan funktiona sekä materiaalin suorituskyvyn ominaisuuksien optimointiin. Polymeerin viskositeetti riippuu materiaalin molekyylipainosta. Tämä tarkoittaa sitä, että mitä suurempi polymeroitumisaste materiaalilla on, sitä suurempi on sen molekyylipaino ja sitä pidempi polymeeri. Mitä pidempi polymeeri on, sitä korkeampi on sen viskositeetti ja mitä korkeampi viskositeetti, sitä hitaammin polymeeri virtaa. Orgaanisten ryhmien lisääminen siloksaanirunkoketjuun voi muuttaa polymeerin reologista käyttäytymistä. Viskositeettia voidaan lisätä lisäämällä ketjun pituutta, lisäämällä Si-O-ketjuja tai käyttämällä ristosilloitinta. Silikonikumin viskositeetti määritetään tavallisesti rotaatioreometrilla (Moving Die Rheometer). (Simtec 2021.)

2.4.2 Vulkanisaatio

Vulkanointiprosessi on välttämätön hyödyllisimpien kumiesineiden, kuten renkaiden valmistamiseen. Vulkanoinaton kumi ei ole kovin vahvaa, se ei palaudu alkuperäiseen muotoonsa suuren muodonmuutoksen jälkeen ja se voi olla hyvinkin tahmeaa. Vulkanointi on ristosidontareaktio, joka tuottaa materiaaliin kolmiulotteisia verkkorakenteita ja antaa polymeerimateriaaleille paremman stabiiliuden. Vulkanointia käytetään yleisesti kumi- tai elastomeerimateriaaleihin, jotka palautuvat takaisin alkuperäiseen muotoonsa melko suuren mekaanisesti asetetun muodonmuutoksen jälkeen. Vulkanisaatiossa mitataan polymeerin ristosilloittunutta rakennetta ja sitä, kuinka paljon tietty materiaali ristosilloittuu. Ristosilloittuminen tarkoittaa pitkien polymeerimolekyylien järjestäytymistä verkkomaiseksi rakenteeksi ja se voi olla rikkiatomien ryhmä lyhyessä ketjussa, yksi rikkiatomi, hiili-hiili-sidos, moniarvoinen orgaaninen radikaali, ioniklusteri tai moniarvoinen metalli-ioni. Polymeerimolekyyliä ristosilloitetaan lämmöllä ja paineella kemiallisesti orgaanisen tai epäorgaanisen aineen kanssa. Ristosidosten vähäisyys tarkoittaa, että suurin osa pitkäketjuisista polymeerimolekyyleistä on vapaita liikkumaan liike-energian avulla. (Mark, Erman, Roland 2013, 338.)

Suurin osa elastomeereista voidaan ristisilloittaa tehokkaasti peroksidin avulla. On hyvä kuitenkin ottaa huomioon, että jotkin happamat lisäaineet kuten hapan silika voi deaktioida peroksidireaktiota. Peroksidin käyttö on hyödyllistä eteenipropreenikumille, eteenivinyliasetaattikopolymeereille, joillekin uretaanikumeille sekä silikonielastomeereille. Vulkanisaatiossa syntyy peroksidiradikaaleja ja niiden reagoidessa vedyn kanssa syntyy edelleen polymeeriradikaaleja, jotka muodostavat ristisilloittuessa verkkorakenteen.

Materiaalin ristisilloittumista mitataan myöskin reometrilla ja tuloksista saadaan monenlaisia arvoja. Työn kannalta keskeisimpiä parametreja ovat seuraavat:

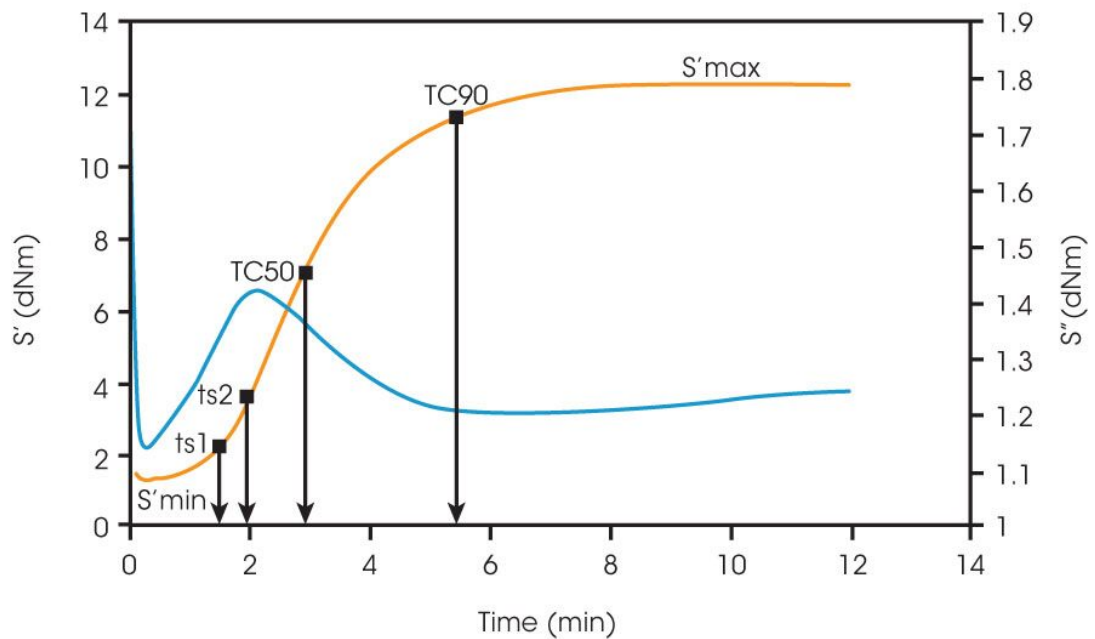
ML (Moment Lest) eli alhaisin vääntömomentti tarkoittaa mitatun vääntömomentin alinta arvoa. Kun yhdiste kuumenee paineen alaisena, viskositeetti laskee ja roottoriin kohdistuva vääntömomentti pienenee. ML on käytännössä vulkanoidun yhdisteen jäykkyyden ja viskositeetin mitta.

Ts2 puolestaan kuvaa aikaa, jolloin vulkanisaatio eli ristisilloittuminen alkaa. Kun kovettuminen alkaa, vääntö nousee ja kun vääntömomentti kasvaa 2 dNm/min yksikköä ML-arvon yläpuolelle, aika kirjataan. Ts2 on aika testin alusta siihen saakka, kun vääntömomentti on kasvanut 2 yksikköä ML-arvon yläpuolelle.

MH (Moment Hiest) eli korkein vääntömomentti kuvaa vääntömomentin maksimi-arvoa. Kun yhdisteen kovettuminen etenee entisestään, vääntömomentti myös kasvaa suhteessa tähän. Jonkin ajan kuluttua vääntömomentti saavuttaa maksimi-arvon eli max S'(MH), joka kertoo ristisilloitusasteen maksimi-arvon. Max (S'Rate) puolestaan kertoo ristisilloittumisnopeuden.

90 % cure S' kuvaa minuutteina ajan, jolloin materiaali on ristisilloittunut 90 %. (AI-Nesrawy, AI-Maamori, Jappor 2016, 1287.)

Alla olevassa kuvassa 4 on esimerkki vulkanisaation kuvaajasta ja kuvaajaan on merkittynä yllä lueteltuja arvoja. Kuvassa S' min vastaa ML-arvoa, S' max MH-arvoa ja TC90 vastaa arvoa 90 % cure S'.



Kuva 4. Esimerkki vulkanisaation kuvaajasta (MDR one – TA Instruments).

2.4.3 Tekstuurianalysaattori

Tekstuurianalysaattorin avulla mitataan silloittamattoman massan mekaanisia ominaisuuksia, kuten kovuutta, murtuvuutta, tarttuvuutta ja lujuutta. Analysaattorilla suoritettava vetokoe mittaa muun muassa voimaa, joka tarvitaan materiaalin venymiseen ja pistettä, jossa näyte murtuu. Tekstuurianalysaattori liikkuu joko ylös- tai alaspäin puristaakseen tai venyttääkseen näytettä. Liikkuva osa on varustettu kuormituskennoilla, ja se tallentaa näytteen voimavasteen sille asetettuun muodonmuutokseen. Analysaattori kerää voima-, etäisyys- ja aikatiedot ja se kerää ne yleensä käyräksi kaavioon, joka analysoitaessa osoittaa näytteen tekstuurin. (Stable Micro Systems 2020.) Työn kannalta kiinnostavimmat parametrit tekstuurianalysaattorin tuloksista ovat materiaalin positiivinen voima (N) ja venymä (mm).

3 SURROGAATIT

Tässä luvussa esitellään kaikki työssä käytettävät surrogaatit ja niiden ominaisuuksia.

Erilaisiin materiaaleihin kuten polymeereihin ja komposiitteihin lisätään täyteaineita niiden perusominaisuuksien muokkaamiseksi, lopputuotteiden tuotantokustannusten sekä tuotteen hinnan alentamiseksi. Täyteaineiden lisääminen vaikuttaa lähes kaikkiin ominaisuuksiin mukaan lukien tiheyteen, vetolujuuteen, kovuuteen, iskunkestävyyteen, kemialliseen kestävytyteen, HDT-lämpötilaan (Heat Distortion Temperature) eli taipumislämpötilaan ja jopa lopputuotteiden ulkonäköön. Vahvistusaineiden lisääminen polymeeriin puolestaan tarkoittaa muovimateriaalin moduulin ja lujuuden lisäämistä lisäämällä siihen paljon jäykempää ja vahvempaa yhdistettä. Täyteaine eroaa vahvistusaineesta siten, että sillä ei ole niin vahvistavaa vaikutusta materiaaliin. Vahvistusaineilla parannelaan muovimateriaalin fysikaalisia ominaisuuksia, mikä helpottaa sen käsiteltävyyttä tai parantaa sen yleistä laatua. Tärkeät tekijät vahvistamisessa ovat täyteaineiden hiukkasten koko ja spesifinen alue, kemiallinen koostumus sekä niiden pinta, niiden mahdollisuus muodostaa ketjuja ja agglomeraatteja ja polymeerin sisällä olevien hiukkasten dispersio aste. Vuorovaikutus täyteaineiden tai vahvistavien aineiden ja polymeerien välillä vaikuttaa materiaalin seuraaviin fysikaalisiin ominaisuuksiin (Štepek 1983, 70,76):

- Elastisuusmoduuli (vahvistusaineet vaikuttavat enemmän kuin täyteaineet)
- Vetolujuus (vahvistusaineet lisäävät sitä; täyteaineet vähentävät)
- Iskulujuus (vahvistusaineet voivat lisätä tai vähentää, mutta täyteaineet vähentävät)
- HDT-lämpötila (täyteaineet ja vahvistavat aineet parantavat, mutta vahvistusaineiden vaikutus on suurempi)
- Kutistuminen (täyteaineet ja vahvistavat aineet vähentävät)

Työn ensimmäisessä vaiheessa surrogaateiksi valikoitui teoreettisen taustatyön myötä alumiinisilikaatti, kalsiumstearaatti, riisitärkkelys, mikrokiteinen selluloosa, kalsiumkarbonaatti sekä silika. Työssä käytettyjen surrogaattilaatujen ominaisuuksia on esitelty alla olevassa taulukossa 2.

Taulukko 2. Surrogaattien ominaisuudet (käyttöturvallisuustiedotteet).

Surrogaatti	Alumiinisili- kaatti	Kalsiumstea- raatti	Riisitärkkelys	Mikrokiteinen sel- luloosa	Kalsiumkarbo- naatti	Silika
Ulkonäkö	Valkoinen jauhe	Valkoinen jauhe	Erittäin valkoi- nen jauhe	Valkoinen jauhe	Valkoinen jauhe	Valkoinen jauhe
Tiheys (g/cm³)	2,4	1,08	1,15	noin 1,6	2,3-2,8	2
Tyypillinen par- tikkelikoko (µm)	5-10	noin 10	2-8	noin 50	noin 2,5	noin 1,5
Sulamispiste (°C)		noin 160	noin 240-260		>800	1710
Hajoamisläm- pötila (°C)	>1500	246		200	>600	
pH		7-9 (20 °C, 2,2 mg/l)	noin 5,5		8,5-9,5 (20 °C, 100 g/l)	6,5-7,5
Vesiliukoisuus		noin 3,07 mg/l (20 °C)			0,014 g/l (20 °C, 1,013 hPa)	

3.1 Alumiinisilikaatti

Silikaatit ovat yhdisteitä, jotka koostuvat piidioksidista (SiO₂) ja emäksisistä oksideista. Ne voivat muodostaa erilaisia 1, 2 ja 3-ulotteisia rakenteita muun muassa ketjuja ja verkkoja. (GuoChang, YongQuan, JingLin, ShaoBo 2009, 50.)

Hydratoitu alumiinisilikaatti tai kaoliini on laajalti käytetty lamellitäyteaine, jonka ominaispaino on 2,6 (Seymour 2006, 61.) Alumiinisilikaatti (Al₂Si₂O₇•2H₂O) ei liukene veteen eikä se sovellu epäorgaanisille aineille. Harvinainen alumiinisilikaattilaatu on luonnossa väritön tai valkoinen mulliitti, jolla on ortorombinen kiderakenne. Tyypillisesti se muodostuu keinoitekoisesti korkeissa lämpötiloissa ja alhaisessa paineessa esimerkiksi ihmisen valmistamassa keramiikassa. Mulliitin ominaisuuksiin kuuluu alhainen lämmönjohtokyky ja lämpölaajeneminen sekä erinomainen ryömyvastus ja lujuus. Lisäksi mulliitilla on erinomainen stabiilius ankarissakin olosuhteissa. (Ebnesajjad 2013, 286.) Alumiinisilikaattia voidaan käyttää täyteaineena muun muassa paperissa, kumissa ja maaleissa.

3.2 Kalsiumstearaatti

Kalsiumstearaatti ($C_{36}H_{70}CaO_4$) on steariini- ja hartsipohjaisten rasvahappojen kalsiumsuolojen seos, jota käytetään muovimateriaalien käsittelyssä pehmittimenä ja liimana tai lääketieteessä emulgointiaineena, voiteluaineena ja jäykisteenä. Se on koostumukseltaan hienoa valkoista jauhetta, joka tuntuu silkkiseltä koskettaessa. Kalsiumstearaatti on erittäin vakaata korkeissa lämpötiloissa ja sitä käytetään jopa elintarvikelisäaineena, E470. Se on lisäksi erittäin vedenkestävää ja sillä on vettä hylkivä ominaisuus. Kalsiumstearaatti on sekä myrkytön että bioyhteensopiva ja siten sovellettavissa lääketieteellisiin materiaaleihin. (Panin, Kornienko, Nguyen, Poltaranin 2015, 491.)

3.3 Riisitärkkelys

Riisitärkkelys on yksi tärkeimmistä luonnollisista biohajoavista polymeereistä. Luonnonkuitujen sisällyttämisellä vahvistusaineena polymeerimatriiseihin on monia etuja kuten edullinen hinta, uusiutuvuus, korkeat mekaaniset ominaisuudet sekä biohajoavuus. (Shoja, Mohammadi-Roshandeh, Hemmati, Zandi, Farizeh 2019, 715.) Riisitärkkelys imee jonkin verran itseensä kosteutta. Riisitärkkelys ja sen pääkomponentit, amyloosi ja amylopektiini, ovat biopolymeerejä, jotka ovat houkuttelevia raaka-aineita käytettäväksi muun muassa erilaisissa pakkausmateriaaleissa (Bourtoom, Chinnan 2007, 1634.)

3.4 Mikrokiteinen selluloosa

Selluloosakuitujen ominaisuuksiin kuuluvat niiden runsaus, alhainen tiheys, minimaaliset terveyshaitat, bioperäinen alkuperä sekä biohajoavuus. Yksi käytetyimmistä vahvistavista täyteaineista on niihin kuuluva mikrokiteinen selluloosa (MCC). MCC on hydrofiilinen, joten sillä on heikko yhteensopivuus ja dispergoituvuus hydrofobisten matriisien kanssa. MCC-hiukkaset silikonimatriiseissa edistävät sen mekaanisia ominaisuuksia ja antimikrobista aktiivisuutta. Silikonikomposiittien vetolujuus ja venymä lisääntyvät MCC-pitoisuuden noustessa. (Deng, Binauld, Mangiante, Frances, Charlot, Bernard, Zhou, Fleury 2016, 1-2.) Mikrokiteinen selluloosa imee jonkin verran itseensä kosteutta.

3.5 Kalsiumkarbonaatti

Kalsiumkarbonaattia on käytetty täyteaineena vuosisatojen ajan. Sen hiukkaskoot luonnollisena ja synteettisenä täyteaineena vaihtelevat 1-6 μm välillä. (Seymour 2006, 60.) Muovien täyteaineena käytetty CaCO_3 valmistetaan kalkkikivestä, liidusta tai marmorista, jota löytyy maankuoren ylemmistä kerroksista noin 15 kilometrin syvyydestä. Liitu puolestaan on pehmeä, mikrokiteinen sedimenttikivi, joka muodostuu meren mikrofossiileista. Myös kalkkikivi on biologista alkuperää, mutta se on kovempaa ja tiheämpää kuin liitu. Luonnollisen kalsiumkarbonaatin (GCC) lisäksi tunnetaan kemiallisesti tuotettu muoto, joka tunnetaan saostettuna kalsiumkarbonaattina (PCC). Muovien täyteaineena kalsiumkarbonaatin hyötyjä ovat kutistumisen vähentyminen ja pintakäsittelyn paraneminen. Lisäarvoa tuottavana täyteaineena se voi toimia myös pintaominaisuuksien muokkaajana, jalostusapuaineena ja kovettajana. (Khanna, Xanthos 2010, 312.) Kalsiumkarbonaatti myös imee jonkin verran itseensä kosteutta.

3.6 Silika

Hydratut hienojakoiset silikat koostuvat kvasipallomaisten hiukkasten aggregaateista, jotka on fuusioitu yhteen. Täyteaineita, jotka sisältävät pintasilanoliryhmiä, käytetään silikonielastomeerin vahvistamiseen. Epoksihartsien moduuli, puristuslujuus, vetolujuus ja sitkeys lisääntyvät, kun näihin polymeereihin lisätään silikaa. (Seymour 2006, 61.) Silika eli piidioksidi (SiO_2) on veteen ja happoihin liukenematon ja se liukenee hyvin heikosti emäksiin. Sitä käytetään monenlaisissa sovelluksissa, kuten lasin, keramiikan ja hioma-aineiden valmistuksessa sekä veden suodatuksessa. Se on myös yleinen lisäaine elintarvikkeiden valmistuksessa ja hammashoidon suunhoitosovelluksissa. (Silikan käyttö-turvallisuustiedote.)

Pyrogeenistä silikaa käytetään täyteaineena tai virtauksen säätelyyn parantamaan jauhemaisten aineiden juoksevuutta lisäaineena monissa tuotteissa. Sitä valmistetaan kuumentamalla piitetrakloridia vedyn ja hapen ilmakehässä sekä ohjelmoidulla silikan lämpöpelkistimellä ja hapettamisella. Pyrogeenistä silikaa käytetään lisäämään nestemäisten hartsien viskositeettia ja tiksotropiaa eli lepojähmeyttä. (Seymour 2006, 61.)

3.7 Sinkkistearaatti

Sinkkistearaatti on valkoista, hydrofobista jauhetta, jolla on sille ominainen haju. Se ei liukene veteen, etyylialkoholiin eikä dietyylieetteriin, mutta happoihin sinkkistearaatti liukenee. Sulamispistealue on 118-128 °C. (Käyttöturvallisuustiedote, ThermoFisher Scientific.) Sinkkistearaatti on erittäin vakaata korkeissa lämpötiloissa ja se on erittäin tehokas irroitusaine. Lisäksi se toimii aktivaattorina vulkanoinnissa, koska sinkillä on edistävää vaikutus rikin reaktioon polyolefiinin kanssa. Sinkkistearaattia käytetään voiteluaineena, sakeuttamisaineena ja kosmetiikan nestemäisten ja öljyisten elementtien pitämiseen yhdessä. Se parantaa myös tuotteen lopullista ulkonäköä. Kuten muitakin stearaatteja, myös sinkkistearaattia käytetään paljon erilaisissa sovelluksissa muoviteollisuudessa. Sitä käytetään muun muassa voitelu- ja stabilointiaineena PVC:n tuotannossa, pigmenttidispersointiaineena sekä iskunlasisovelluksissa. (Mateos S.L. 2017.)

3.8 Magnesiumstearaatti

Magnesiumstearaatti on yleisimmin käytetty kasviperäinen voiteluaine, joka sisältää kaksi rasvahapon ekvivalenttia (yleensä palmitiinihappo ja steariinihappo) ja varautuneen magnesiumin. Sitä käytetään lääketeollisuuden sovelluksissa 0,2-5 %:n pitoisuudessa, yleisimmin 0,5 %. Magnesiumstearaatti on valkoista, erittäin hienoa ja kevyttä jauhetta, joka tuntuu käteen rasvaiselta. Käytännössä magnesiumstearaatti ei liukene veteen eikä etanoliin. (Eyjolfsson 2014, 5.) Se on myös suhteellisen halpaa, kemiallisesti vakaata ja sillä on voiteluominaisuus. (Hiremath, Nuguru, Agrahari 2019, 263.) Magnesiumstearaatin sulamispistealue on 130-140 °C. (Käyttöturvallisuustiedote, ThermoFisher Scientific.)

4 TESTIMASSOJEN VALMISTUS

Tässä luvussa käsitellään työn laboratorio-osuutta. Työn kokeellisen osuuden ensimmäisessä vaiheessa valmistettiin kuusi erilaista elastomeeri-surrogaattimassaa ja arvioitiin surrogaattien yhteensopivuutta elastomeerin kanssa sekä niiden vaikutusta testimassoihin ja niistä valmistettujen näytteiden ominaisuuksiin. Työn seuraavat vaiheet oli tarkoitus suunnitella näistä saatavien tulosten perusteella. Toisessa vaiheessa valmistettiin viisi erilaista elastomeeri-surrogaattimassaa ja kolmannessa vaiheessa kolme eripitoista elastomeeri-alumiinisilikaattimassaa ensimmäisestä vaiheesta saatujen tulosten perusteella.

4.1 Ensimmäisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen valmistus

Elastomeeri-surrogaattimassojen valmistusvaiheessa tutkittiin alkuun kuuden eri lisäaineen mekaanista sekoittamista silikonielastomeeriin eri lisäainepitoisuuksilla. Alumiinisilikaatin, kalsiumstearaatin, riisitärkkelyksen, mikrokiteisen selluloosan ja kalsiumkarbonaatin määrää lähdettiin testaamaan 50 painoprosentilla, kun taas silikaa 20 painoprosentilla. Jokaista elastomeeri-surrogaattimassaa valmistettiin noin 100 g.

Aluksi elastomeeri ja surrogaatti punnittiin, minkä jälkeen silikonielastomeeri laitettiin sekoittumaan sekoittimeen. Elastomeerin sekoitukseen käytettiin HAAKE Rheocord 9000-laitteistoa. Tämän jälkeen surrogaatti lisättiin hiljalleen silikonielastomeeriin ja sekoitettiin yhtenäiseksi massaksi. Lopuksi jokaisen massan lämpötila mitattiin, jotta pystyttiin tarkkailemaan ettei massan lämpötila ollut noussut liikaa sekoituksen aikana. Mikäli lämpötila nousi liikaa, se saattaisi käynnistää ristosilloitusreaktion liian aikaisin. Työssä tehtiin kunkin elastomeeri-surrogaattimassan kohdalla kaksi sekoitusta ja sekoituksen jälkeen massojen saanto punnittiin ja massat yhdistettiin ristiinsekoittamalla 20 kertaa 2-telasekoittimella, jotta ne saatiin homogeenisiksi. Sekoitusnopeus oli kaikissa sama 20 rpm ja 2-telasekoittimessa 5 rpm eikä jäähdytystä tarvittu. Sekoitusaika, massan loppulämpötila ja saanto vaihtelivat ja nämä on esitetty alla olevassa taulukossa 3. Sekoitusaika vaihteli riippuen siitä, kuinka nopeasti surrogaatti sekoittui silikonielastomeeriin. Saanto jäi alle 50 gramman johtuen siitä, että kaikkea massaa ei ollut mahdollista irrottaa sekoitimesta.

Taulukko 3. Elastomeeri-surrogaattimassojen valmistus.

	Alumiinisili- kaatti (50:50)		Kalsiumstea- raatti (50:50)		Riisitärke- lys (50:50)		Mikrokiteinen selluloosa (50:50)		Kalsiumkarbo- naatti (50:50)		Silika (20:80)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Sekoi- tuskerta												
Siliko- nielas- tomeeri (g)	25,00	25,03	25,02	25,02	25,05	25,08	25,01	25,05	25,05	25,07	40,06	40,04
Surro- gaatti (g)	25,00	25,04	25,04	25,05	25,05	25,01	25,06	25,06	25,04	25,06	10,05	10,06
Sekoi- tusaika (min)	15	15	15	15	10	10	12	12	10	10	10	10
Massan lämpö- tila (°C)	23,8	24,9	24,9	27,5	25,9	26,5	26,0	26,8	25,6	25,8	26,5	26,9
Saanto (g)	46,51	49,26	47,53	49,18	49,37	49,67	48,08	49,76	48,40	48,73	49,53	50,08
Koko- nais- saanto (g)	95,81		96,29		98,75		97,41		97,15		99,67	

4.2 Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen valmistus

Ensimmäisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassoista saatujen tulosten perusteella voitiin todeta, että kalsiumstearaatti ja kalsiumkarbonaatti ovat potentiaalisia surrogaatteja, mutta ne ovat liian tahmeita (Taulukko 6). Tämän takia työn toisessa vaiheessa tutkittiin kalsiumstearaatin ja kalsiumkarbonaatin kuivaamista ennen massojen sekoittamista. Kuivaamisella pyrittiin vähentämään etenkin kalsiumkarbonaattiin mahdollisesti imeytynyttä kosteutta ja tutkimaan kuivaamisen vaikutusta massoista valmistettujen näytteiden tahmeuteen. Seuraavassa vaiheessa testattiin kalsiumstearaatin lisäksi sinkkistearaattia ja magnesiumstearaattia siinä toivossa, että nämä eri metallistearaatit olisivat vähemmän tahmeita. Viidenneksi surrogaatiksi seuraavaan vaiheeseen valikoitui silika. Silikassa ongelmana oli siihen muodostuneet agglomeraatit, joten toisessa

vaiheessa oli tarkoitus tutkia, saataisiinko ne pois syöttämällä silikaa hitaammin ja sekoittamalla lopullista massaa kauemmin.

Surrogaattien pitoisuudet pidettiin samana eli kalsiumstearaattia ja kalsiumkarbonaattia sekoitettiin silikonielastomeeriin 50 painoprosenttia ja silikaa 20 painoprosenttia. Sinkkistearaattia ja magnesiumstearaattia lähdettiin kokeilemaan myös 50 painoprosentilla. Ennen massojen sekoittamista kalsiumstearaattia ja kalsiumkarbonaattia punnittiin molempia 25 g ja kuivattiin ne yön yli (18 tuntia) vakuumiunissa 105 °C ja 50 mbar. Tämän jälkeen jokaista elastomeeri-surrogaattimassaa valmistettiin yhteensä 50 g kuten edellä olevassa luvussa 4.1 on kuvattu sekoitusnopeuden ollessa 20 rpm. Kahta erillistä sekoitusta ei kuitenkaan tarvittu, sillä sekoittimen kapasiteetti riitti 50 g massan sekoittamiseen. Sekoitusaika, massan loppulämpötila ja saanto vaihtelivat ja nämä on esitetty alla olevassa taulukossa 4. Muista surrogaateista poiketen silikaa sekoitettiin 20 minuuttia, jotta ensimmäisen vaiheen sekoituksessa muodostuneista suurista hiukkasista päästäisiin eroon.

Taulukko 4. Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen valmistus.

	Kalsiumstearaatti (50:50)	Sinkkistearaatti (50:50)	Magnesiumstearaatti (50:50)	Kalsiumkarbonaatti (50:50)	Silika (20:80)	Pintakäsitelty silika (20:80)
Silikonielastomeeri (g)	25,01	25,02	25,02	25,09	40,04	40,03
Surrogaatti (g)	24,15	25,02	25,00	24,89	10,03	10,05
Sekoitusaika (min)	10	10	10	10	20	10
Massan lämpötila (°C)	25,6	25,7	24,7	24,6	25,6	27,8
Saanto (g)	47,32	47,42	48,50	48,42	49,51	48,85

Elastomeeri-silikamassaan jäi edelleen agglomeraatteja huolellisesta sekoittamisesta huolimatta eikä massasta saatu tasaista, mikä johtui todennäköisesti käytetyn silikan laadusta. Silika oli isompaa partikkelikokoa ja pinnoittamatonta, minkä vuoksi se ei sekoittunut silikonielastomeeriin kunnolla. Tämän takia testattiin pintakäsiteltyä silikaa, joka sekoittui heti tasaisesti ja massa vaikutti erinomaiselta. Pintakäsitellyn silikan keskimääräinen partikkelikoko (noin 16 nm) oli kuitenkin selvästi pienempi pinnoittamattomaan laatuun verrattuna. Elastomeeri-kalsiumstearaattimassa ja elastomeeri-

kalsiumkarbonaattimassa vaikuttivat kuivauksesta huolimatta edelleen hieman tahmeilta. Elastomeeri-sinkkistearaattiseosta ja elastomeeri-magnesiumstearaattiseosta ei kuivattu, sillä kahden aiemmin mainitun surrogaatin kuivauksella ei todettu olevan merkittävää vaikutusta tahmeuteen.

4.3 Kolmannen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattimassojen valmistus

Ensimmäisen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattiseoksen tulokset ovat hyvin lupaavia (luku 6 Tulokset), mutta vetolujuus ja vetomoduuli ovat lääkeainenäytteen vastaavia suurempia. Tämän takia päätettiin testata alumiinisilikaattia alemmilla pitoisuuksilla ja tehdä niistä uudet vetokokeet. Alumiinisilikaattia lähdettiin testaamaan pitoisuuksilla 20 %, 30 % ja 40 %. Seokset valmistettiin samoin kuin ensimmäisen vaiheen alumiinisilikaatti-elastomeeriseos (50:50) sekoitusnopeuden ollessa 20 rpm. Massoja valmistettiin kuitenkin vain 50 grammaa, joten kahta erillistä sekoitusta ei tarvittu. Alla esitetyssä taulukossa 5 on elastomeeri-alumiinisilikaattimassojen valmistus.

Taulukko 5. Elastomeeri-alumiinisilikaattimassojen valmistus.

	Alumiinisilikaatti (80:20)	Alumiinisilikaatti (70:30)	Alumiinisilikaatti (60:40)
Silikonielastomeeri (g)	40,06	35,05	30,02
Alumiinisilikaatti (g)	10,03	15,06	20,01
Sekoitus aika (min)	10	10	10
Massan lämpötila (°C)	23,5	23,6	24,9
Saanto (g)	48,51	48,69	48,26

Massa oli sitä tahmeampi, mitä vähemmän siinä oli alumiinisilikaattia. Elastomeeri-alumiinisilikaattiseos (60:40) ei ollut ollenkaan tahmea, kun taas elastomeeri-alumiinisilikaattiseos (80:20) oli. Tähän vaikutti todennäköisesti se, että silikonielastomeeri on jo itsessään hieman tahmeaa, joten mitä vähemmän surrogaattia, sitä tahmeampi seos. Jotta kuitenkin elastomeeri-alumiinisilikaattiseos olisi vetolujuuden ja vetomoduulin osalta lähempänä lääkeaineen vastaavia ominaisuuksia, on aiheellista jatkaa 50-painoprosenttia alemmalla pitoisuudella esimerkiksi 40 % alumiinisilikaatilla.

5 TESTIMASSOJEN ANALYSOINTI

Elastomeeri-surrogaattimassojen valmistuksen jälkeen analysoitiin testimassojen viskositeetit ja vulkanisaatiot sekä määritettiin massojen mekaaniset ominaisuudet tekstuuri-analysaattorilla. Lisäksi tehtiin jokaiselle massalle vetokoe ja määritettiin niiden tiheys. Referenssinä käytettiin elastomeeri-lääkeainemassaa.

5.1 Viskositeetti

Elastomeerinäytteiden viskositeetit mitattiin rotaatioreometrillä käyttäen seuraavia parametreja:

Valmisteluvaihe

- Värähtelyamplitudi: $\pm 5^\circ$
- Taajuus: 0,5 Hz
- Lämpötila: 50 °C
- Aika: 2 min

Taajuuden pyyhkäisy

- Värähtelyamplitudi: $\pm 0,5^\circ$
- Taajuus: 0,1, 0,2 ja 20 Hz
- Lämpötila: 50 °C

Jokaisesta elastomeeri-surrogaattimassasta tehtiin kaksi rinnakkaista mittausta ja kunkin testiin punnittiin 5,6 grammaa näytettä. Lisäksi käytettiin referenssinä elastomeeri-lääkeainemassaa. Yksittäiset tulokset sekä niistä laskettu keskiarvo eri taajuuksille on raportoituna liitteessä 1.

5.2 Vulkanisaatio

Vulkanoivien elastomeerimateriaalien reologiset ominaisuudet ja kovettumisominaisuudet määritetään käyttämällä liikkuvaa reometriä (MDR, Moving Die Rheometer). Rotaatioreometri mittaa kuminäytteen jäykkyyden muutosta. Siinä näyte puristetaan kahden kuumennetun levyn väliin, näytteeseen kohdistetaan oskilloiva liike ja reometri mittaa

kumin liikettä vastustavaa voimaa eli vääntömomenttia, joka esitetään ajan funktiona. Elastinen moduuli S' eli vääntömomentti kasvaa elastomeerin ristosilloittuessa, myös viskoosi moduuli S'' mitataan. Tuloksena saadaan käyrä, joka on ajan ja kovettumattoman elastomeerin ominaisuuksien funktio.

Mittauksessa käytettiin seuraavia parametreja:

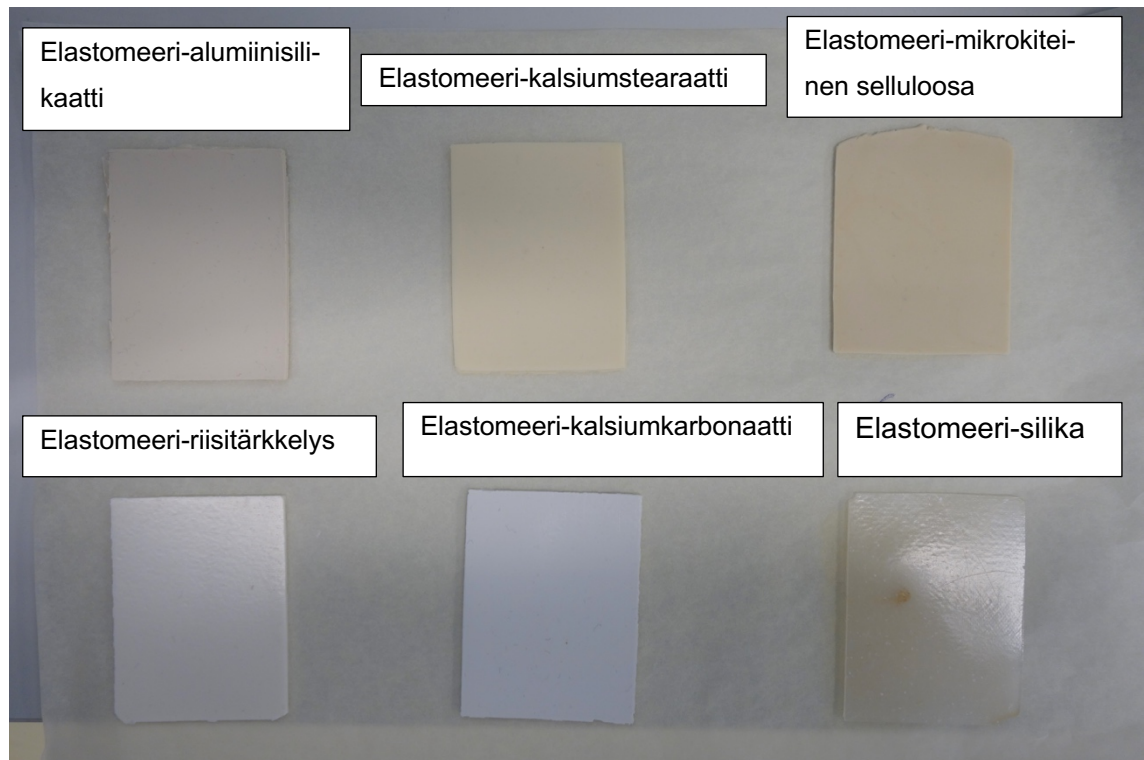
- Värähtelyn amplitudi: $\pm 0,5^\circ$
- Värähtelyn taajuus: 1,66 Hz
- Lämpötila: 115 °C
- Testausaika: vähintään 5 min

Jokaiselle elastomeeri-surrogaattimassalle tehtiin kaksi rinnakkaista mittausta ja kuhunkin testiin punnittiin 20 grammaa näytettä, joka pehmitettiin 2-telasekoittimella. Yksittäisen näytteen paino oli 5,5 grammaa. Lisäksi käytettiin referenssinä elastomeeri-lääkeainemassaa. Tulokset on raportoitu liitteessä 1.

5.3 Kalvojen prässäys vetokoetesteihin

Jokaisesta elastomeeri-surrogaattimassasta valmistettiin prässäämällä hydraulipuristimella noin 2 mm paksuinen kalvo. Muottina käytettiin 82 x 62 x 2 mm kokoista muottia ja tarvittavien seosten määrät laskettiin seuraavalla kaavalla $m = p \times 8,2 \text{ cm} \times 6,2 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$, jossa tiheys on aina kunkin materiaalin laskennallinen tiheys. Kalvot prässättiin hydraulipuristimella 3 minuuttia, 115 °C ja 200 bar. Sen jälkeen prässätyt kalvot laitettiin jälkikovettumaan lämpökaappiin 150 °C:een kahdeksi tunniksi. Poikkeuksena elastomeeri-sinkkistearaattiseos ja elastomeeri-magnesiumstearaattiseos, jotka laitettiin jälkikovettumaan lämpökaappiin 120 °C:een kahdeksi ja puoleksi tunniksi johtuen surrogaattien alhaisemmista sulamispisteistä. Kaikki elastomeeri-surrogaattimassat ristosilloittuivat hyvin.

Elastomeeri-surrogaattikalvojen väreissä on eroa, mutta lisäämällä titaanidioksidia masojen sekoitusvaiheessa, niistä saataisiin todennäköisesti kaikista valkoisia, joka on lääkeainereferenssin väri. Elastomeeri-silikamassaan jäi suurempia hiukkasia mukaan, joka todennäköisesti johtui partikkelien yhteenliittymisestä suuremmiksi hiukkasiksi. Alla kuvassa 5 on ensimmäisen vaiheen prässätyt ja jälkikovetetut elastomeeri-surrogaattikalvot.



Kuva 5. Prässätyt ja jälkikovetetut elastomeeri-surrogaattikalvot.

Jälkikovetetuista levyistä stansattiin vetokoekappaleita käyttäen mallina sopivaa koiranluumuottia (ISO 37-2). Vetokoetestit suoritettiin neljälle rinnakkaiselle näytteelle vetonopeudella 500 mm/min. Vetolujuus, venymä ja 200 % moduulin yksittäistulokset sekä keskiarvo jokaiselle näytteelle on raportoituna tulokset-osiossa ja liitteessä 3.

Elastomeeri-surrogaattimassojen pintaominaisuuksia analysoitiin visuaalisesti ja lisäksi massan tahmeutta arvioitiin käsin kategorisoimalla massan tahmeus kolmeen eri luokkaan: ei tahmea, tahmea ja erittäin tahmea. Alla on koottuna taulukkoon 6 tahmeusanalyysin tulokset.

Taulukko 6. Tahmeusanalyysi elastomeeri-surrogaattimassoista.

Surrogaatti	Ei tahmea	Tahmea	Erittäin tahmea
Alumiinisilikaatti	x		
Kalsiumstearaatti			x
Riisitärkkelys	x		
Mikrokiteinen sel- luloosa	x		
Kalsiumkarbo- naatti		x	
Silika	x		
Lääkeaine	x		

Myös toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassoille tehtiin tahmeusanalyysi. Tavoitteena oli tutkia, voisiko kalsiumstearaatin ja kalsiumkarbonaatin kuivaamisella vähentää niiden tahmeutta. Kuivaus auttoi hieman, mutta ei merkittävästi, sillä massat olivat edelleen tahmeita. Kuivattuna kalsiumstearaatin tahmeus muuttui eniten erittäin tahmeasta hieman tahmeaan, kun taas kuivattuna kalsiumkarbonaatti pysyi samanlaisena. Kalsiumkarbonaattimassasta valmistettu näyte oli kuivattuna tahmeampaa kuin kalsiumstearaattimassasta valmistettu näyte. Koska kuivauksella ei ollut merkittävää vaikutusta surrogaattimassoista valmistettujen näytteiden tahmeuteen, sinkkistearaattia ja magnesiumstearaattia ei kuivattu. Elastomeeri-sinkkistearaattiseos oli erittäin tahmea ja kaikista surrogaatteista selkeästi tahmein. Elastomeeri-magnesiumstearaattiseos oli myös tahmeaa. Alla on koottuna taulukkoon 7 tahmeusanalyysin tulokset.

Taulukko 7. Tahmeusanalyysi toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassoista.

Surrogaatti	Ei tahmea	Tahmea	Erittäin tahmea
Silika	x		
Kuivattu kal- siumstearaatti		x	
Kuivattu kalsium- karbonaatti		x	
Sinkkistearaatti			x
Magnesiumstea- raatti		x	

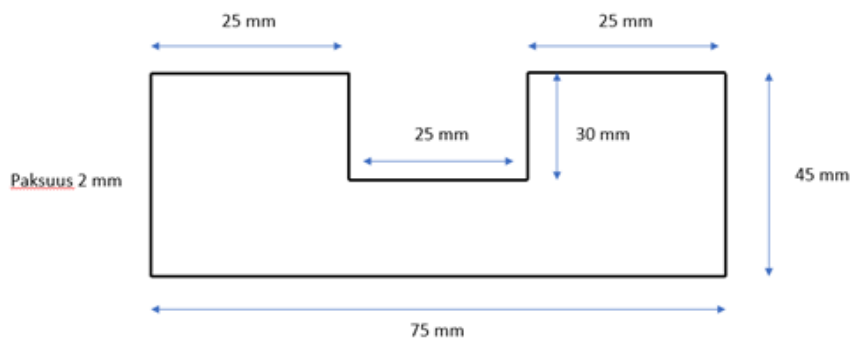
Kolmannessa vaiheessa valmistetuille elastomeeri-alumiinisilikaattimassoille tehtiin myös tahmeusanalyysi. Tahmeusanalyysissä huomattiin, että mitä vähemmän alumiinisilikaattia oli, sitä tahmeampi massa. 20 % alumiinisilikaattia sisältävä massa oli tahmeaa, 30 % hieman tahmeaa ja 40 % alumiinisilikaattia sisältävä massa ei ollut ollenkaan tahmea. Tähän vaikutti todennäköisesti se, että silikonielastomeeri on jo itsessään hieman tahmeaa, joten mitä vähemmän surrogaattia, sitä tahmeampi seos. Alla on koottuna taulukkoon 8 tahmeusanalyysin tulokset.

Taulukko 8. Tahmeusanalyysi kolmannen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattimassoista.

Surrogaatti	Ei tahmea	Tahmea	Erittäin tahmea
20 % alumiinisili- kaatti		x	
30 % alumiinisili- kaatti		x	
40 % alumiinisili- kaatti	x		

5.4 Tekstuurianalysointilaite

Tekstuurianalysointilaitteella mitattiin surrogaattimassojen ja referenssin mekaanisia ominaisuuksia. Mittausta varten valmistettiin muotit (Kuva 6), joihin massat prässättiin hydraulipuristimella. Tällä kertaa prässäämiseen ei käytetty lämpöä, sillä tarkoitus oli mitata silloittamattoman massan venyttämiseen vaadittavaa voimaa ja venymää.



Kuva 6. Tekstuurianalysointilaitteen muotti.

Prässäykseen tarvittavien massojen määrät laskettiin kaavasta $m = p \times 3,0 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm} \times 0,15 \text{ cm}$ ja jokaista elastomeeri-surrogaattimassaa tehtiin 2 rinnakkaisista näytteistä. Näytteitä prässättiin pari minuuttia paineessa 200 bar. Tämän jälkeen suoritettiin testit Stable Micro Systemsin tekstuurianalysointilaitteella jokaiselle näytteelle, missä mitattiin elastomeeri-surrogaattimassojen maksimaalinen voima eli resistanssi venyvyydelle sekä etäisyys murtopisteeseen eli materiaalin venyvyys. Mittauksissa käytettiin Kieffer extensibility rig -mittapäätä, joka vetää näytettä ylöspäin, minkä seurauksena venymis- ja vetolujuusominaisuudet mitataan venyttämiseen vaadittavalle voimalle ja etäisyydelle. Tulokset-osiossa on raportoituna testistä saadut tulokset.

5.5 Tiheyden määrittäminen

Jokaisesta ensimmäisessä sekä toisessa vaiheessa valmistetusta elastomeeri-surrogaattimassasta määritettiin näytteiden ominaispaino ja tiheys punnitsemalla analyysivaakalla näytteet ilmassa ja vedessä, jonka lämpötila oli 20,5 °C. Laskelmat perustuvat

Arkhimedeen periaatteeseen. Tiheyden määrittämisen tulokset on raportoitu Tulokset-osiossa.

6 TULOKSET

Tässä luvussa käsitellään opinnäytetyön tuloksia. Ensimmäisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassoista analysoitiin viskositeetti ja vulkanisaatio, tehtiin vetokokeet ja määritettiin silloittamattoman massan mekaanisia ominaisuuksia tekstuuri-analysointilaitteella. Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassoista analysoitiin viskositeetti ja vulkanisaatio sekä tehtiin vetokokeet. Kolmannen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattimassoista tehtiin vetokokeet. Lisäksi määritettiin jokaisen elastomeeri-surrogaattimassan tiheys.

6.1 Viskositeetti ja vulkanisaatio

Kuuden surrogaattimassan ja referenssimassan viskositeetit mitattiin rotaatioreometrillä. Yksittäiset tulokset sekä niistä laskettu keskiarvo taajuuksille 0,1 Hz, 2,0 Hz ja 20 Hz on esitetty liitteessä 1. Elastomeereille ja niistä valmistetuille massoille raportoidaan tavallisesti 2 Hz:n taajuudella mitattu viskositeetti, joten siihen keskityttiin siksi myös tässä työssä. Työn kannalta keskeisimmät tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 9 ja kuvaajana kuvassa 7.

Tuloksista havaittiin, että elastomeeri-alumiinisilikaattimassan (8022 Pas.) ja elastomeeri-kalsiumkarbonaattimassan (5367 Pas.) viskositeetit olivat lähimpänä referenssin (6433 Pas.) viskositeettia. Suurin viskositeetti oli elastomeeri-riisitärkkelysmassalla (12163 Pas.) sekä elastomeeri-mikrokiteinen selluloosamassalla (15572 Pas.), joten niiden prosessoitavuus eroaisi todennäköisesti eniten referenssiin verrattuna.

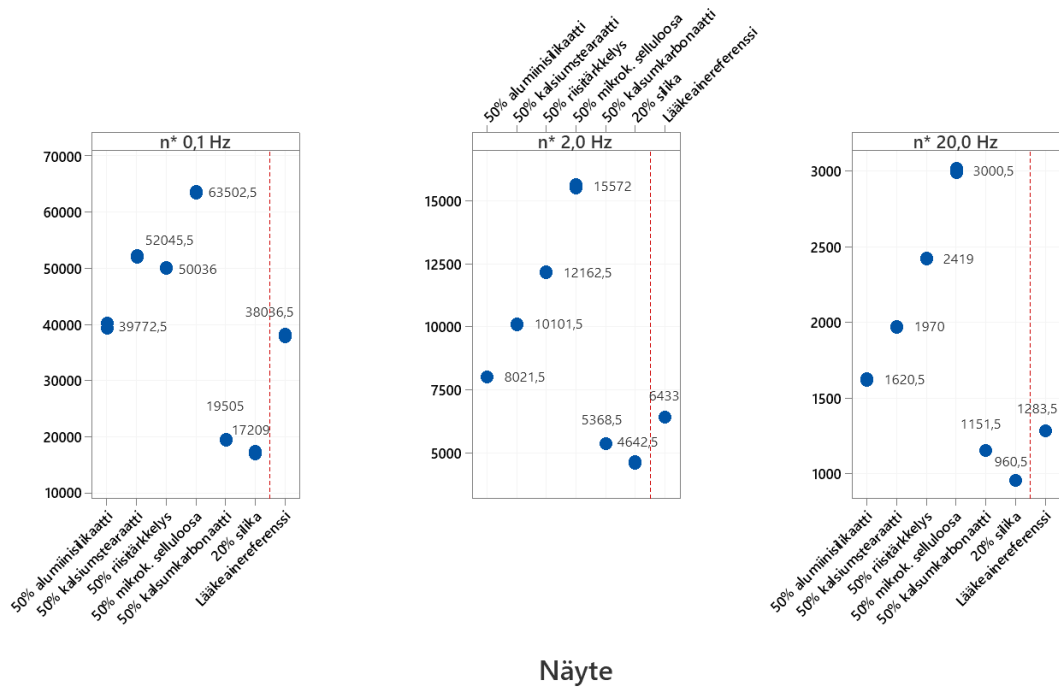
Massojen vulkanisaatiot mitattiin myös reometrillä ja tulokset on esitetty liitteessä 1. Työn kannalta keskeisimmät tulokset (ts_2 , Max $S'(MH)$ ja 90 % Cure S') on esitetty alla olevassa taulukossa 9 ja kuvassa 8. Tuloksista nähdään, että elastomeeri-riisitärkkelysmassa (0,43 min) ja elastomeeri-mikrokiteinen selluloosamassa (0,40 min) saavuttavat ts_2 -arvon nopeiten. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että samojen massojen Max $S'(MH)$ -arvot (14,36 dNm ja 17,61 dNm) ovat selvästi muiden näytteen arvoja suuremmat, joten vääntövoima nousee myös nopeasti kaksi yksikköä minimiarvosta. Muissa elastomeeri-surrogaattimassoissa maksimivääntövoima vaihtelee välillä 4,32-6,09 dNm ja lääkeainereferenssille se on 8,49 dNm. Elastomeeri-kalsiumstearaattimassan (0,63 min) ja elastomeeri-silikamassan (0,60 min) ts_2 -arvot ovat suurimmat, mikä viittaa siihen, että silloitusreaktio saattaa käynnistyä muita näytteitä hitaammin. Kaikilla elastomeeri-

surrogaattimassoilla vääntövoima saavuttaa kuitenkin 90 % maksimista hieman nopeammin kuin havaitaan referenssin kohdalla (1,29 min).

Taulukko 9. Viskositeetti ja vulkanisaatio tulokset.

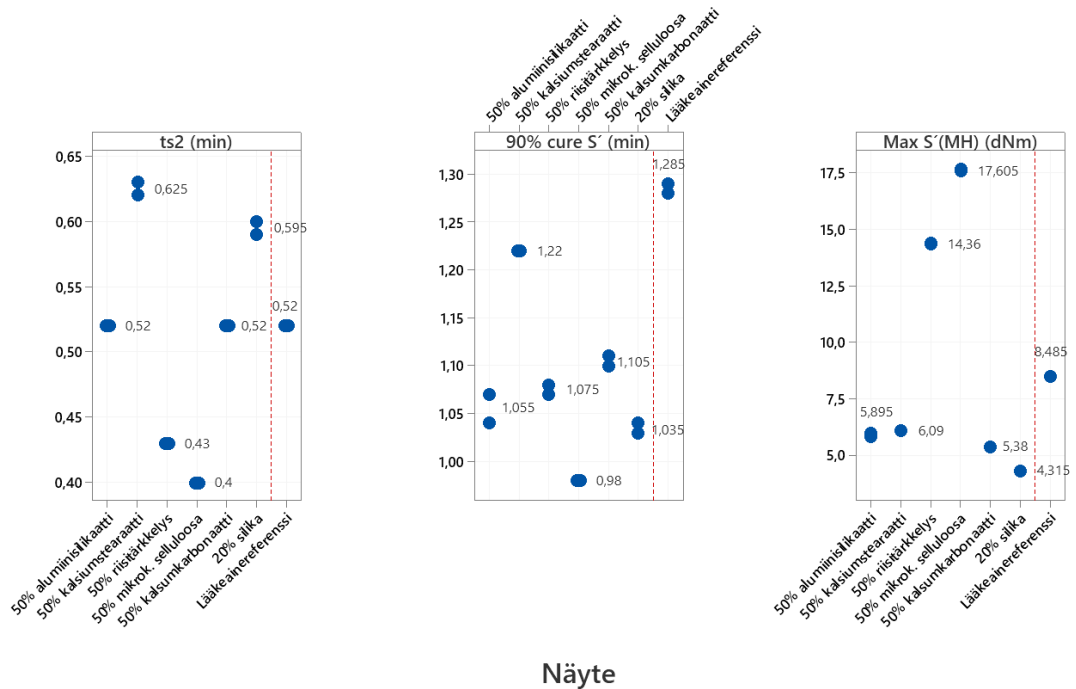
	Elastomeeri-alumiinisilikaatti		Kalsiumstearaatti		Riisitärkkelys		Mikrokiteinen selluloosa		Kalsiumkarbonaatti		Silika		Lääkeaine	
Viskositeetti	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2
2,0 Hz	8020	8023	10102	10101	12190	12135	15648	15496	5375	5362	4617	4668	6446	6420
Vulkanisaatio														
ts2	0,52	0,52	0,62	0,63	0,43	0,43	0,4	0,4	0,52	0,52	0,6	0,59	0,52	0,52
S' Max S' (MH)	5,82	5,97	6,1	6,08	14,39	14,33	17,57	17,64	5,37	5,39	4,31	4,32	8,5	8,47
Time 90 % cure S'	1,07	1,04	1,22	1,22	1,07	1,08	0,98	0,98	1,11	1,1	1,04	1,03	1,29	1,28

Individual Value Plot of n* 0,1 Hz; n* 2,0 Hz; n* 20,0 Hz



Kuva 7. Viskositeettitestin tulokset.

Individual Value Plot of ts2 (min); 90% cure S' (min); Max S'(MH) (dNm)

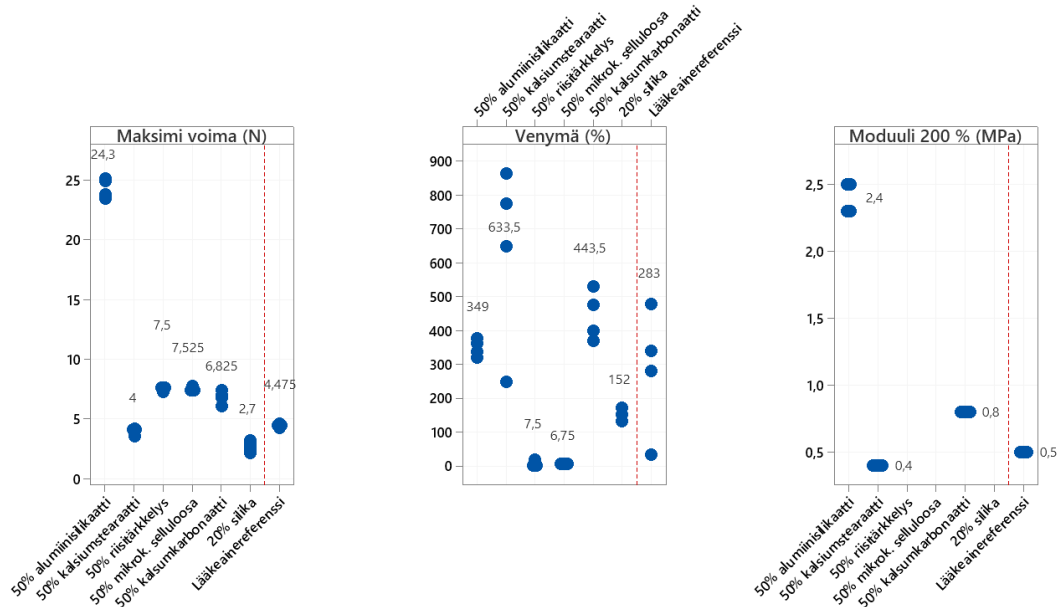


Kuva 8. Vulkanisaatiotestin tulokset.

6.2 Vetokoe

Vetokokeista saatiin tuloksiksi materiaalin vetolujuus, venymä ja 200 % moduulin yksittäistulokset sekä keskiarvo jokaiselle näytteelle. Tulokset on esitetty alla olevassa kuvassa 9. Tuloksista nähdään, että elastomeeri-alumiinisilikaattimassoista valmistettujen näytteiden maksimi voima on suurin 24,3 N, kun taas elastomeeri-silikamassoista valmistettujen näytteiden pienin vain 2,7 N. Selkeästi pienin venymä alle 10 % on elastomeeri-mikrokiteinen selluloosamassalla ja elastomeeri-riisitärkkelysmassalla eli nämä massat vaikuttavat kaikista hauraimmilla venyttäessä, minkä vuoksi näiden surrogaattien testaamista ei ole päätetty jatkaa. Lääkeainereferenssin venymä on 283 %, joten lähimpänä tätä ovat alumiinisilikaatti (349 %), silika (152 %) ja kalsiumkarbonaatti (443,5 %). Moduuli 200 % kuvaa massoista valmistettujen näytteiden jäykkyyttä ja tuloksien perusteella elastomeeri-alumiinisilikaattimassasta valmistettu näyte on selkeästi lujinta ja jäykintä. Sen vetomoduuli on huomattavasti suurempi noin viisinkertainen lääkeainereferenssiin verrattuna. Elastomeeri-riisitärkkelys- ja elastomeeri-mikrokiteinen selluloosamassoista valmistettujen näytteiden venymä oli niin alhainen, ettei 200 % moduuliarvot olleet mitattavissa.

Individual Value Plot of Maksimi voim; Venymä (%); Moduuli 200



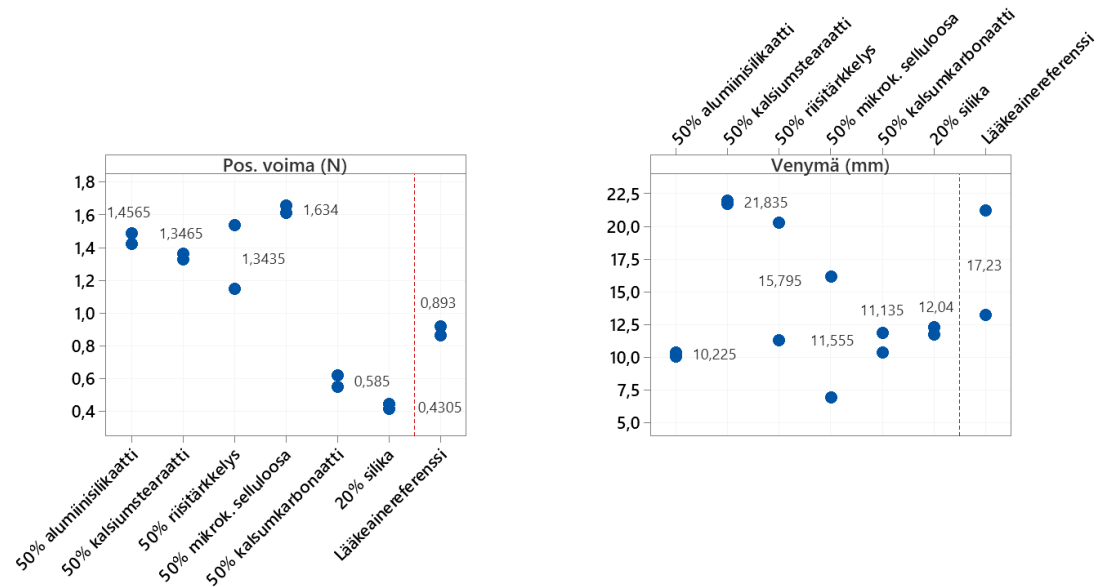
Näyte

Kuva 9. Vetokoetulokset.

6.3 Tekstuurianalysaattori

Tekstuurianalysaattorilta saatiin tuloksiksi materiaalin positiivinen voima ja venymä sekä kuvaajat, jotka on esitettyinä liitteessä 2. Mekaaniset ominaisuudet on esitetty alla olevassa kuvassa 10. Tuloksista nähdään, että elastomeeri-kalsiumkarbonaattimassan (0,59 N) ja elastomeeri-silikamassan (0,43 N) venymiseen vaadittava voimavaste on pienempi referenssiin (0,89 N) verrattuna, kun taas muissa elastomeeri-surrogaattimassoissa voima vaihtelee 1,34-1,63 N välillä. Näytteet venyvät ennen murtumista puolestaan 10,2-21,8 mm. Tekstuurianalysaattoritestauksessa ristosilloittamattomien näytteiden välille ei muodostu vastaavia eroja kuin vetokoetestauksessa (elastomeeri-alumiinisilikaattimassa 24,3 N ja elastomeeri-silikamassa 2,7 N), joten jatkossa mekaanisia ominaisuuksia on perusteltua verrata vain vetokoetulosten perusteella, sillä ensisijaisena tarkoituksena on löytää mahdollisimman vastaava korvike ristosilloitetulle lääkeaine-elastomeeriletkulle.

Individual Value Plot of Pos. voima (N); Venymä (mm)



Näyte

Kuva 10. Tekstuurianalysaattorin tulokset.

6.4 Tiheysmäärittäminen

Jokaisesta elastomeeri-surrogaattimassasta määritettiin näytteiden ominaispaino ja tiheys punnitsemalla näytteet ilmassa ja nesteessä, jonka tiheys on tiedossa esimerkiksi vedessä tai etanolissa. Laskelmat perustuvat Arkhimedeeseen periaatteeseen.

Näytteet kuivattiin yön yli eksikaattorissa ja jokaisesta erästä mitattiin kaksi rinnakkaista näytettä. Näistä raportoitiin tulosten keskiarvo. Rinnakkaisista mittauksista raportoitiin vain tiheyden keskiarvo olemassa olevan käytännön mukaisesti. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 10.

Taulukko 10. Tiheysmäärittelyn tulokset.

Materiaali	Tiheys (g/cm ³)
Elastomeeri-alumiinisilikaattiseos (50:50)	1,42
Elastomeeri-kalsiumstearaattiseos (50:50)	1,01
Elastomeeri-riisitärkkelysseo (50:50)	1,17
Elastomeeri-mikrokiteinen selluloosaseos (50:50)	1,19
Elastomeeri-kalsiumkarbonaattiseos (50:50)	1,43
Elastomeeri-silikaseos (80:20)	1,08
Elastomeeri-sinkkistearaattiseos (50:50)	1,04
Elastomeeri-magnesiumstearaattiseos (50:50)	Alle 1,0
Lääkeainereferenssi	1,07

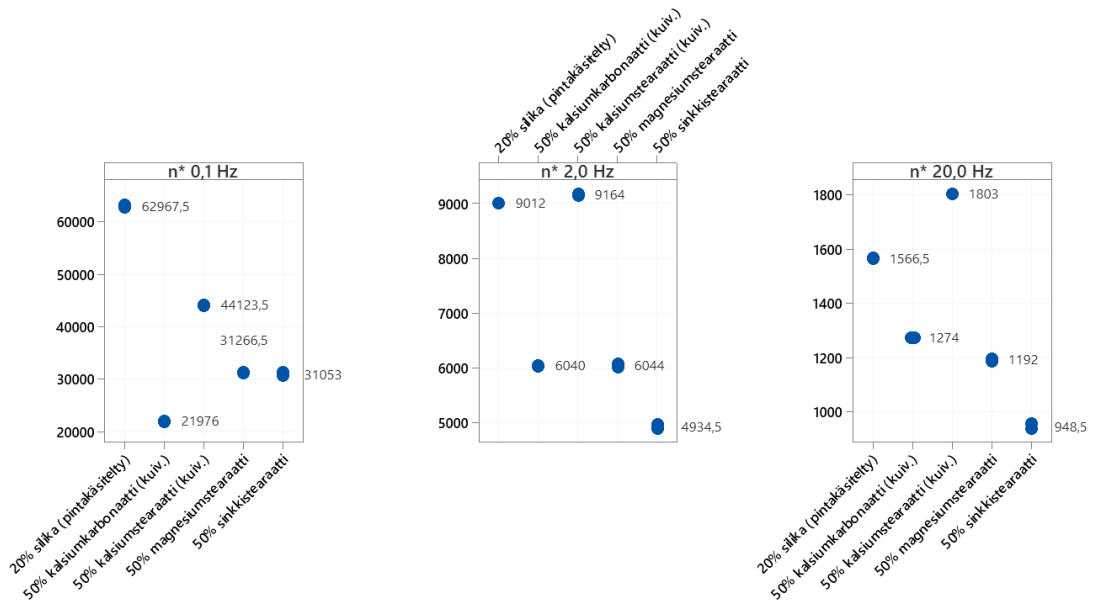
Tuloksista nähdään, että lähimpänä lääkeainereferenssin 1,07 g/cm³ tiheyttä on elastomeeri-silikaseoksen tiheys 1,08 g/cm³. Kun taas kauimpana elastomeeri-kalsiumkarbonaattiseoksen tiheys, joka on 1,43 g/cm³. Kaikkien elastomeeri-surrogaattimassojen tiheydet ovat kuitenkin suhteellisen lähellä toisiaan ja sijoittuvat välille 1,01-1,43 g/cm³ lukuun ottamatta elastomeeri-magnesiumstearaattiseosta. Tiheyksien perusteella kaikki seokset ovat soveltuvia jatkotestaukseen.

6.5 Toisen vaiheen viskositeetti ja vulkanisaatio

Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassoista eli kalsiumstearaattista, kalsiumkarbonaattista, silikasta, sinkkistearaattista ja magnesiumstearaattista testattiin viskositeetit, vulkanisaatiot. Tulokset on esitetty alla olevissa kuvissa 11 ja 12.

Tuloksista havaittiin, että elastomeeri-magnesiumstearaattimassan (6044 Pas.) ja elastomeeri-kalsiumkarbonaattimassan (6040 Pas.) viskositeetit olivat lähimpänä referenssin (6433 Pas.) viskositeettia. Elastomeeri-silikamassan viskositeetti (9012 Pas.) oli selvästi suurempi kuin ensimmäisessä vaiheessa pinnoittamattomasta ja suuremman partikkelikoon silikalaadusta valmistetun elastomeeri-silikamassan viskositeetti (4643 Pas.). Kuivaamisella ei ollut erityisen suurta vaikutusta elastomeeri-kalsiumkarbonaatti- ja elastomeeri-kalsiumstearaattimassojen viskositeetteihin mitattuna 2,0 Hz taajuudella. Toisen vaiheen viskositeettitulokset on esitetty kuvassa 11.

Individual Value Plot of n* 0,1 Hz; n* 2,0 Hz; n* 20,0 Hz

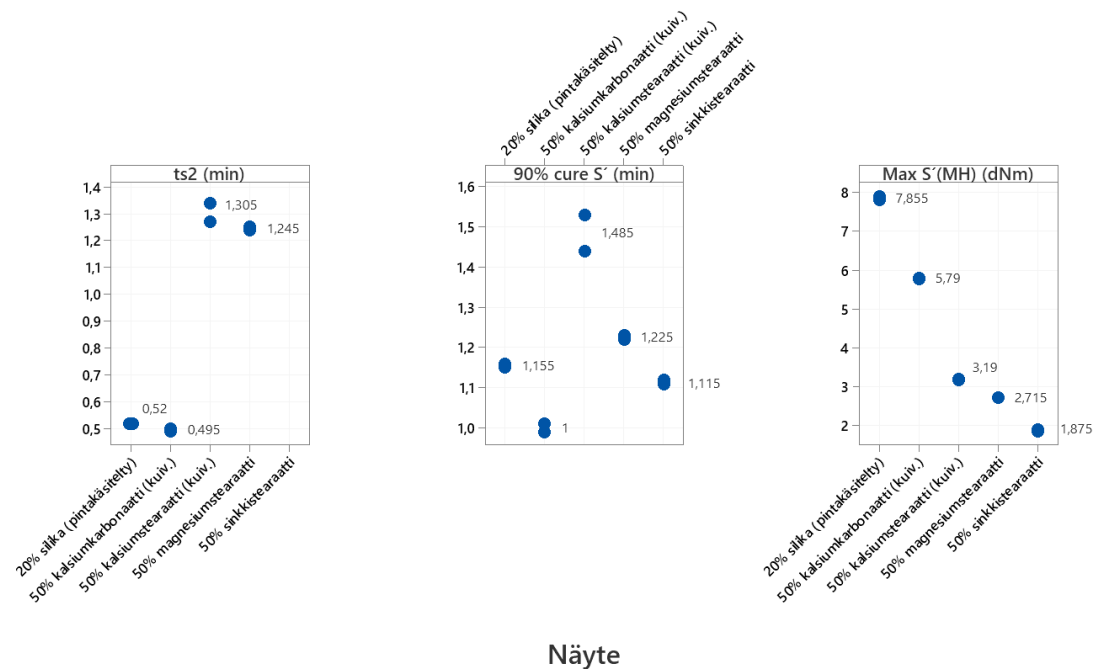


Näyte

Kuva 11. Toisen vaiheen viskositeettitestin tulokset.

Työn kannalta keskeisimmät massojen vulkanisaatio tulokset (ts_2 , $Max S'(MH)$ ja 90 % Cure S') on esitettyinä alla olevassa kuvassa 12. Tuloksista nähdään, että elastomeeri-kalsiumkarbonaattimassa (0,50 min) ja elastomeeri-silikamassa (0,52 min) saavuttavat ts_2 -arvon nopeiten. Elastomeeri-kalsiumstearaattimassan (1,31 min) ja elastomeeri-magnesiumstearaattimassan ts_2 -arvot ovat suurimmat, mikä viittaa siihen, että silloituserakto käynnistyy hitaammin. Suurimmalla osalla elastomeeri-surrogaattimassoista vääntövoima saavuttaa 90 % maksimista hieman nopeammin kuin havaitaan lääkeainereferenssin kohdalla (1,29 min). Poikkeuksena elastomeeri-kalsiumstearaattimassa, joka saavuttaa sen 1,49 min kohdalla. Pienin maksimivääntövoima on elastomeeri-sinkkistearaattimassalla (1,88 dNm) ja elastomeeri-magnesiumstearaattimassalla (2,71 dNm). Suurin maksimivääntövoima on puolestaan elastomeeri-silikamassalla (7,86 dNm), joka on myös lähimpänä lääkeainereferenssin maksimivääntövoimaa 8,49 dNm. Elastomeeri-sinkkistearaattimassasta sekä elastomeeri-magnesiumstearaattimassasta mitattujen $Max S'(MH)$ -arvojen perusteella niiden ristosiloitussaste jää muita näytteitä matalammaksi, mikä saattaa selittää osaltaan myös suurempaa tahmeutta varsinkin elastomeeri-sinkkistearaattimassoista valmistettujen näytteiden kohdalla (Kuva 7).

Individual Value Plot of ts2 (min); 90% cure S' (min; Max S' (MH) (dNm)



Näyte

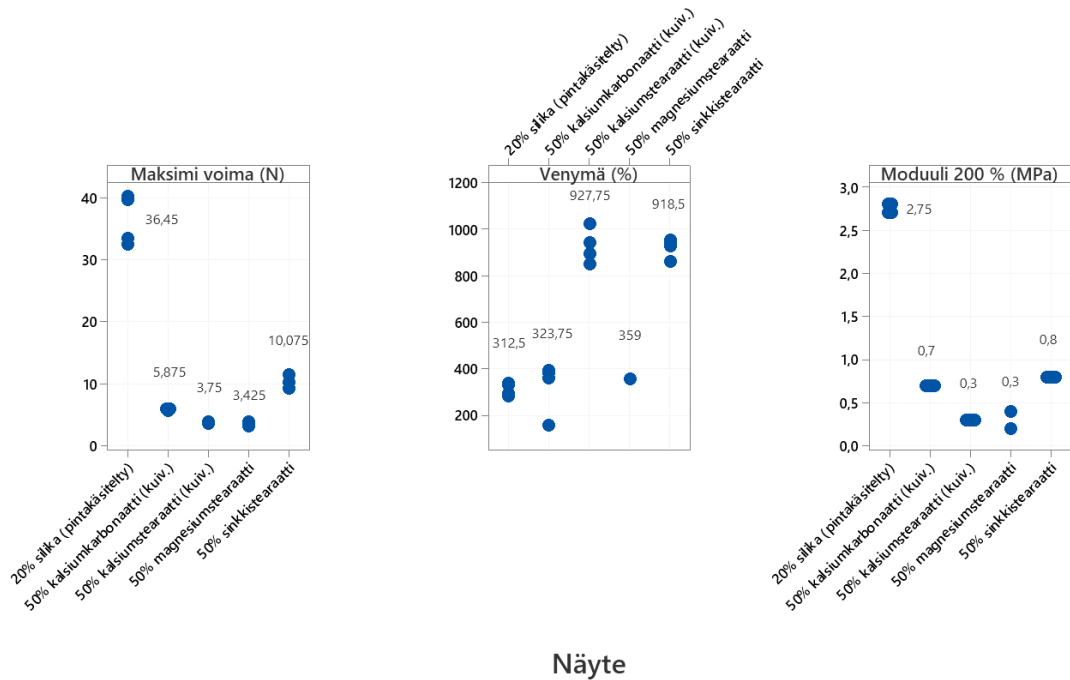
Kuva 12. Toisen vaiheen vulkanisaatiotestien tulokset.

6.6 Toisen ja kolmannen vaiheen vetokoe

Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassoista valmistetuista näytteistä tehtiin vetokokeet, joista saatiin tuloksiksi materiaalin vetolujuus, venymä ja 200 % moduulin yksittäistulokset sekä keskiarvo jokaiselle näytteelle (Liite 5 ja 6). Toisessa vaiheessa testattiin pintakäsiteltyä silikaa, kuivatuna kalsiumkarbonaattia sekä kalsiumstearaattia ja erilaisia metallistearaatteja, magnesium- ja sinkkistearaattia. Tulokset ovat esitettynä alla olevassa kuvassa 13. Tuloksista nähdään, että elastomeeri-silikamassan maksimi voima 36,5 N on selkeästi suurin kaikista elastomeeri-surrogaattimassoista. Pintakäsitelty silika on aiemmin testattuun silikalaatuun verrattuna helpompi saada sekoittumaan tasaiseksi, mutta massasta valmistettujen näytteiden lujuus ja jäykkyys kasvavat liian suuriksi verrattuna lääkeainereferenssiin. Pintakäsitellyllä silikalla on pinnoittamatonta silikalaatua huomattavasti pienempi keskimääräinen partikkelikoko, mikä lisää sen lujittavaa ja vahvistavaa vaikutusta. Lähimpänä lääkeainereferenssin 4,5 N maksimi voimaa on kuivatun kalsiumstearaatin maksimi voima 3,8 N. Kaikkien elastomeeri-surrogaattimassoista valmistettujen näytteiden venymät ovat selkeästi lääkeainereferenssin venymää 283 % suurempia. Lähimpänä tätä on kuitenkin elastomeeri-silikamassan venymä 313 %.

Lääkeainereferenssin vetomoduuli on 0,5 MPa ja tulosten perusteella toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen vetomoduulit ovat lähellä tätä lukuun ottamatta elastomeeri-silikamassaa, jonka vetomoduuli on 2,8 MPa.

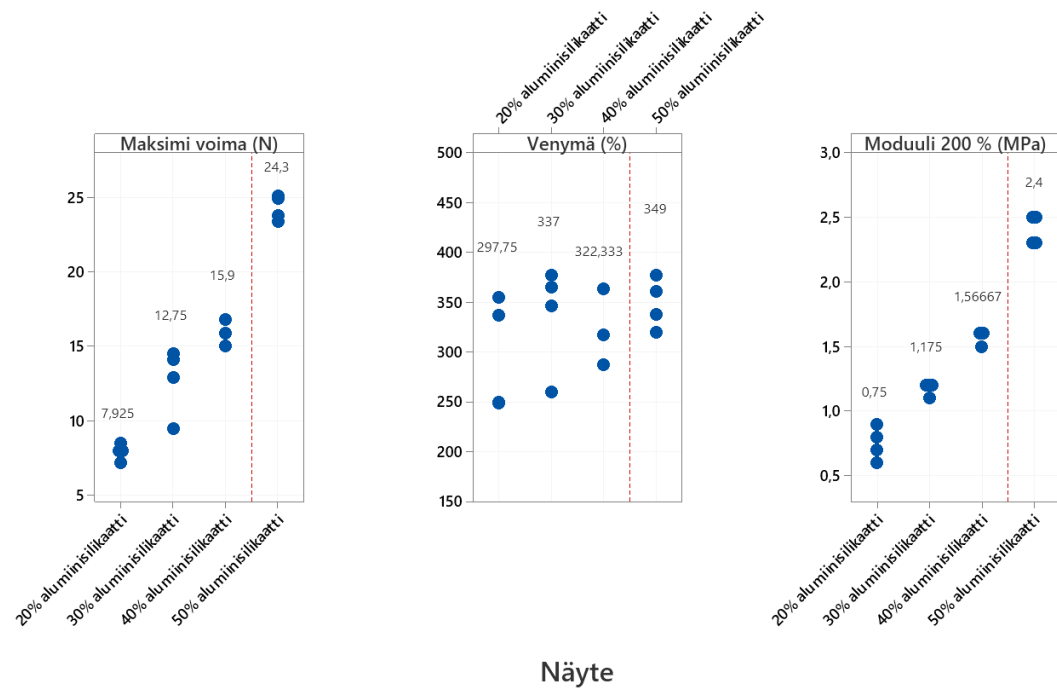
Individual Value Plot of Maksimi voim; Venymä (%); Moduuli 200



Kuva 13. Toisen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen vetokoetulokset.

Kolmannessa vaiheessa testattiin alumiinisilikaattia eri pitoisuuksilla. Alumiinisilikaatti todettiin aiempien tulosten perusteella kaikista surrogaateista potentiaalisimmaksi, mutta ensimmäisten vetokoetulosten perusteella 50 % alumiinisilikaatti on huomattavasti jäykempää ja lujempaa kuin lääkeainereferenssi, minkä vuoksi päätettiin testata alhaisempia alumiinisilikaatin pitoisuuksia. Tulokset on esitetty alla olevassa kuvassa 14. Tuloksista nähdään, että maksimi voima, venymä sekä 200 % moduuli laskevat, kun pitoisuus laskee. Lähimpänä lääkeainereferenssin vastaavia vetokoetuloksia on 20 % alumiinisilikaattia sisältävän elastomeeri-alumiinisilikaattimassan tulokset. Tahmeusanalyysissä (Taulukko 8) kuitenkin todettiin, että 20 % alumiinisilikaattia sisältävä näyte on liian tahmeaa, joten testauksia kannattaa jatkaa 40 % pitoisuudella.

Individual Value Plot of Maksimi voim; Venymä (%); Moduuli 200



Kuva 14. Kolmannen vaiheen elastomeeri-surrogaattimassojen vetokoetulokset.

7 YHTEENVETO JA POHDINTA

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia erilaisia surrogaatteja, joilla lääkeaine-elastomeeriletkun sisältämä vaikuttava aine voitaisiin korvata siten, että surrogaattiseoksesta ekstrudoitujen letkujen ominaisuudet vastaavat mahdollisimman hyvin lääkeaine-elastomeeriseoksesta valmistettujen letkujen ominaisuuksia. Korvattavuutta tutkittiin valmistamalla erilaisia elastomeeri-surrogaattiseoksia ja analysoimalla niiden mekaanisia ominaisuuksia ja pintaominaisuuksia sekä vertailemalla niitä lääkeainereferenssin vastaviin ominaisuuksiin.

Opinnäytetyössä saadut tulokset osoittavat, että alumiinisilikaatti ja kalsiumstearaatti ovat lähimpänä mekaanisilta ominaisuuksiltaan sekä pintaominaisuuksiltaan lääkeainenäytteen vastaavia ominaisuuksia. Alumiinisilikaattia testattiin eri pitoisuuksilla ja niistä potentiaalisin on 40 % alumiinisilikaattia sisältävä näyte. Elastomeeri-alumiinisilikaattiseos (60:40) ei ollut tahmeaa, ja alentamalla alumiinisilikaatin pitoisuutta 40 %:iin alkuperäisestä 50 prosentista vetolujuus ja vetomoduuli saatiin lähemmäksi elastomeerilääkeaineseoksen vastaavia ominaisuuksia. Lisäksi elastomeeri-alumiinisilikaattimassan tiheys pienenee alumiinisilikaatin määrän laskiessa, jolloin päästään lähemmäksi lääkeainereferenssin tiheyttä. Elastomeeri-kalsiumstearaattimassa vastaa melko hyvin vulkanisaatiotestissä mitattavien parametrien ja vetolujuuden perusteella elastomeerilääkeainemassan ominaisuuksia. Elastomeeri-kalsiumstearaattimassasta valmistettu näyte oli lääkeainemassaa tahmeampi, mutta kalsiumstearaatin kuivaaminen ennen massojen sekoitusta vähensi elastomeeri-kalsiumstearaattimassasta valmistetun näytteen tahmeutta.

Seuraavaksi työtä jatketaan valitsemalla nämä pari potentiaalisinta elastomeeri-surrogaattimassaa ekstrudointiin, surrogaattiletkujen analysointiin sekä tuotantokoneiden testauksiin. Tämän opinnäytetyön tulosten perusteella elastomeeri-alumiinisilikaattiseoksen ja elastomeeri-kalsiumstearaattiseoksen kehittämistä kannattaa jatkaa ja ottaa ne mukaan tuotantokoneiden testauksiin, sillä niiden mekaaniset ominaisuudet sekä pintaominaisuudet ovat lähimpänä halutun lääkeainereferenssin ominaisuuksia. Mahdollisesti voidaan vielä jatkaa myös elastomeeri-alumiinisilikaattimassan ja elastomeeri-kalsiumstearaattimassan seossuhteiden optimoimista.

Opinnäytetyössä itsenäinen työskentely, kokeellisen osuuden suunnittelu ja toteutus sekä yhteistyö toimeksiantajan kanssa oli erittäin mielenkiintoista ja opettavaista ja tuki loistavasti ammatillista kasvuani.

LÄHTEET

- Al-Nesrawy S. Al-Maamori M. Jappor H. 2016. Effect of temperature on rheological properties of sbr compounds reinforced by some industrial scraps as a filler. Viitattu 13.6.2021.
- Bourtoom T. Chinnan M. 2007. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. Elsevier. Viitattu 7.6.2021.
- Deng S.; Binauld S.; Mangiante G.; Frances J.M.; Charlot A.; Bernard J.; Zhou X.; Fleury E. 2016. Microcrystalline cellulose as reinforcing agent in silicone elastomers. Elsevier. Viitattu 10.5.2021.
- Ebnesajjad S. Ebnesajjad C. 2013. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding. Elsevier Science & Technology Books. Viitattu 26.5.2021.
- Eyjolfsson R. 2014. Design and Manufacture of Pharmaceutical Tablets. Viitattu 5.7.2021.
- Gregersen E. 2020. Viscosity. <https://www.britannica.com/science/viscosity>. Viitattu 21.9.2021.
- Guo Q. 2016. Polymer Morphology: Principles, Characterization and Processing. Viitattu 17.6.2021.
- GuoChang J. YongQuan W. JingLin Y. ShaoBo Z. 2009. A study of Ion Cluster Theory of Molten Silicates and some Inorganic Substances. Ebook Central. Viitattu 26.5.201.
- Hiremath P. Nuguru K. Agrahari V. 2019. Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation. Viitattu 9.7.2021.
- Khanna Y.; Xanthos M. 2010. Functional Fillers for Plastics. Yrityksen tietokannan pdf. Viitattu 10.5.2021.
- Kuva 3. Polymer Science Learning Center. 2016. Silicones. <https://www.pslc.ws/mactest/silicone.htm> Viitattu 18.5.2021.
- Lacayo-Pineda J. 2015. Filler dispersion and Filler Networks. Viitattu 17.6.2021.
- Limbanichpakdee T. 2017. Synthetis and mechanical properties of elastomers made by sequential-IPNs. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01718214/document>. Viitattu 19.8.2021.
- Lin Y. 2003. Polymer Viscoelasticity: Basics, Molecular Theories And Experiments. Viitattu 23.6.2021.
- Mark J. Erman B. Roland M. 2013. The Science and Technology of Rubber. Viitattu 28.5.2021.
- Mateos S.L. 2017. Oleochemical products. <https://mateossl.es/contact/?lang=en> Viitattu 14.7.2021.
- Modjarrad K.; Ebnesajjad S. 2013. Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices. Elsevier Science & Technology Books.
- Mrówka M.; Woźniak A.; Prezyna S.; Sławski S. 2021. The Influence of Zinc Waste Filler on the Tribological and Mechanical Properties of Silicone-Based Composites. *Polymers*, 13, 585. <https://doi.org/10.3390/polym13040585>
- Nicholson J. 2006. Chemistry of Polymers. Viitattu 18.5.2021.
- Panin C.V.; Kornienko L.A.; Nguyen T.; Ivanova L.R.; Poltaranin M.A. 2015. The effect of adding calcium stearate on wear-resistance of ultra-high molecular weight polyethylene. Elsevier. Viitattu 10.5.2021.

Seymour, R. B. 2006. The Role of Fillers and Reinforcements in Plastics Technology. Taylor & Francis. Viitattu 7.5.2021 <https://doi.org/10.1080/03602557608063110>

Shoja M.; Mohammadi-Roshandeh J.; Hemmati F.; Zandi A.; Farizeh T. 2019. Plasticized starch-based biocomposites containing modified rice straw fillers with thermoplastics, thermoset-like and thermoset chemical structures. Elsevier. Viitattu 10.5.2021.

Silikan käyttöturvallisuustiedote. <https://www.fishersci.se/shop/products/silicon-iv-oxide-powder-1-5-micron-99-9/11313886>. Viitattu 30.6.2021.

Simtec. 2021. Viscosity of Silicone Rubber. <https://www.simtec-silicone.com/viscosity-of-silicone-rubber/>. Viitattu 30.6.2021.

Štepek J. 1983. Additives for Plastics. Reinforcing Fillers, Reinforcing Agents, and Coupling Agents. Chapter 4. Yrityksen tietokannan pdf. Viitattu 16.5.2021.

Zafar M. 2019. Properties of dental biomaterials. Viitattu 4.6.2021.

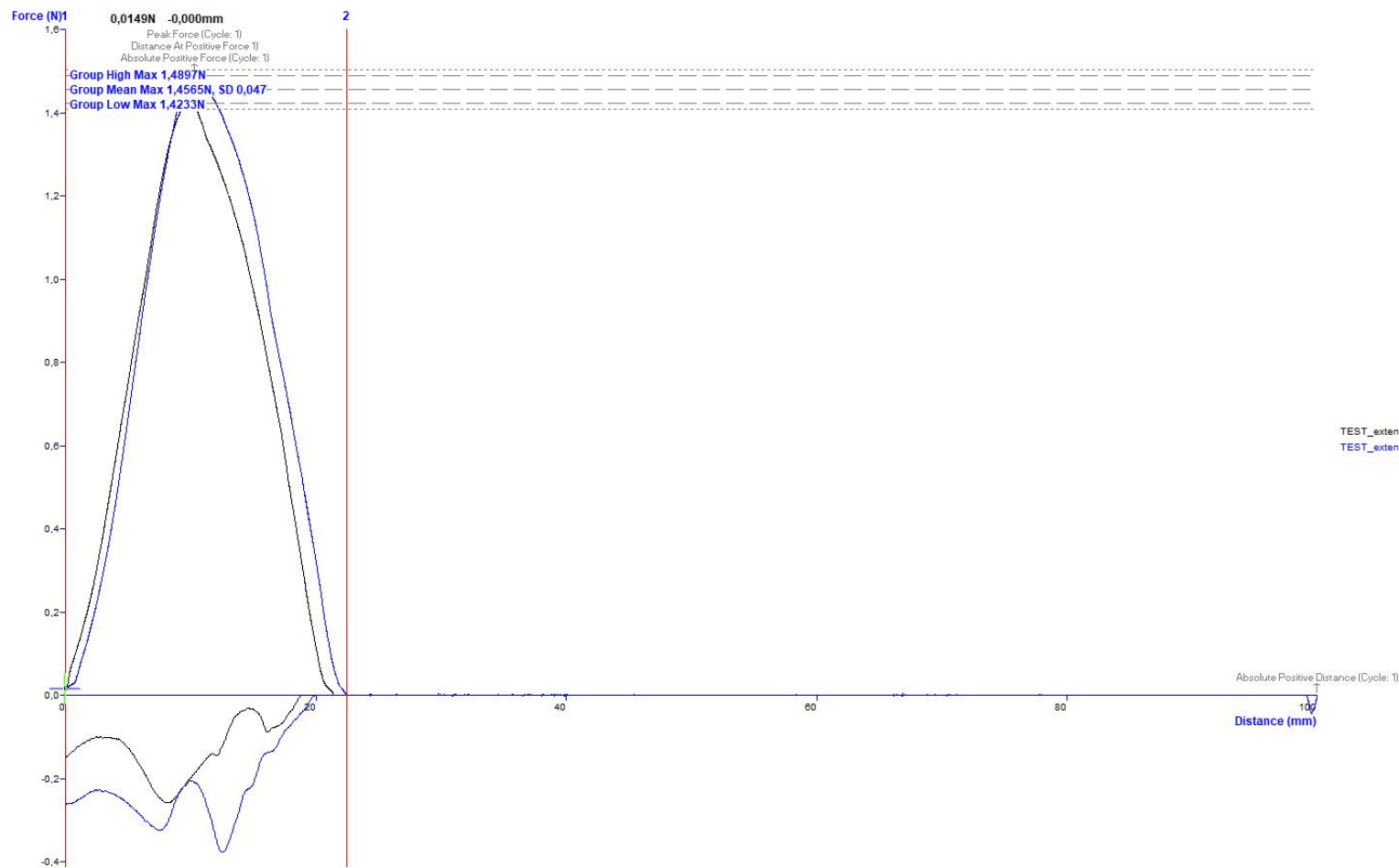
Viskositeetti ja vulkanisaatio tulokset

	Elastomeeri-alumiinisilikaatti		Elastomeeri-kalsiumstearaatti		Elastomeeri-riisitärkkelys		Elastomeeri-mikrokiteinen selluloosa		Elastomeeri-kalsiumkarbonaatti		Elastomeeri-silika		Elastomeeri-lääkeainekomponentti	
	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2
n* 0,1 Hz	40213	39332	51915	52176	50107	49965	63387	63618	19634	19376	16931	17487	37818	38255
n* 2,0 Hz	8020	8023	10102	10101	12190	12135	15648	15496	5375	5362	4617	4668	6446	6420
n* 20,0 Hz	1615	1626	1969	1971	2422	2416	3014	2987	1153	1150	959	962	1283	1284
ka	16616	16327	21329	21416	21573	21505	27350	27367	8721	8629	7502	7706	15182	15320
S'@Min S'(ML)	0,78	0,81	0,88	0,88	1,50	1,53	1,92	1,91	0,44	0,44	0,38	0,38	0,94	0,95
S'@Max S'(MH)	5,82	5,97	6,10	6,08	14,39	14,33	17,57	17,64	5,37	5,39	4,31	4,32	8,50	8,47
Time@10% cure S'	0,38	0,38	0,46	0,46	0,40	0,40	0,39	0,39	0,37	0,37	0,41	0,40	0,41	0,41
Time@50% cure S'	0,58	0,58	0,70	0,70	0,59	0,60	0,57	0,56	0,57	0,58	0,60	0,59	0,67	0,67
Time@90% cure S'	1,07	1,04	1,22	1,22	1,07	1,08	0,98	0,98	1,11	1,10	1,04	1,03	1,29	1,28
S' Rate@Max(S' Rate)	10,80	11,19	9,62	9,62	28,93	27,24	38,05	38,61	10,40	10,53	9,03	9,15	12,52	12,54
Time@Max(S' Rate)	0,45	0,45	0,56	0,56	0,49	0,50	0,47	0,47	0,43	0,44	0,50	0,49	0,52	0,52
S'@10% cure S'	1,29	1,33	1,40	1,40	2,79	2,81	3,48	3,48	0,93	0,93	0,77	0,77	1,70	1,70
S'@50% cure S'	3,30	3,39	3,49	3,48	7,95	7,93	9,74	9,77	2,91	2,91	2,34	2,35	4,72	4,71
S'@90% cure S'	5,32	5,46	5,58	5,56	13,10	13,05	16,00	16,06	4,88	4,89	3,92	3,93	7,74	7,72
S"@Min(S")	0,95	0,97	1,15	1,15	1,45	1,51	1,64	1,67	0,30	0,31	0,04	0,04	1,22	1,23
S"@Max(S")	1,03	1,04	1,78	1,78	1,94	2,00	2,10	2,19	0,50	0,50	0,38	0,38	2,24	2,26
Time@2% cure S'	0,30	0,31	0,36	0,36	0,30	0,30	0,30	0,31	0,29	0,30	0,32	0,32	0,29	0,29
Avg Temp@2% cure S'	114,00	114,00	114,20	114,30	113,90	113,80	114,00	113,90	114,10	114,10	114,30	114,30	114,00	114,00
Max S' - Min S'	5,04	5,16	5,23	5,20	12,89	12,80	15,65	15,73	4,93	4,95	3,93	3,94	7,55	7,52
S'@100% cure S'	5,82	5,97	6,10	6,08	14,39	14,33	17,57	17,64	5,37	5,39	4,31	4,32	8,50	8,47
Time@100% cure S'	2,03	1,81	2,15	2,11	2,16	2,22	1,78	1,67	2,54	2,32	2,00	2,02	2,56	2,72
ts2	0,52	0,52	0,62	0,63	0,43	0,43	0,40	0,40	0,52	0,52	0,60	0,59	0,52	0,52

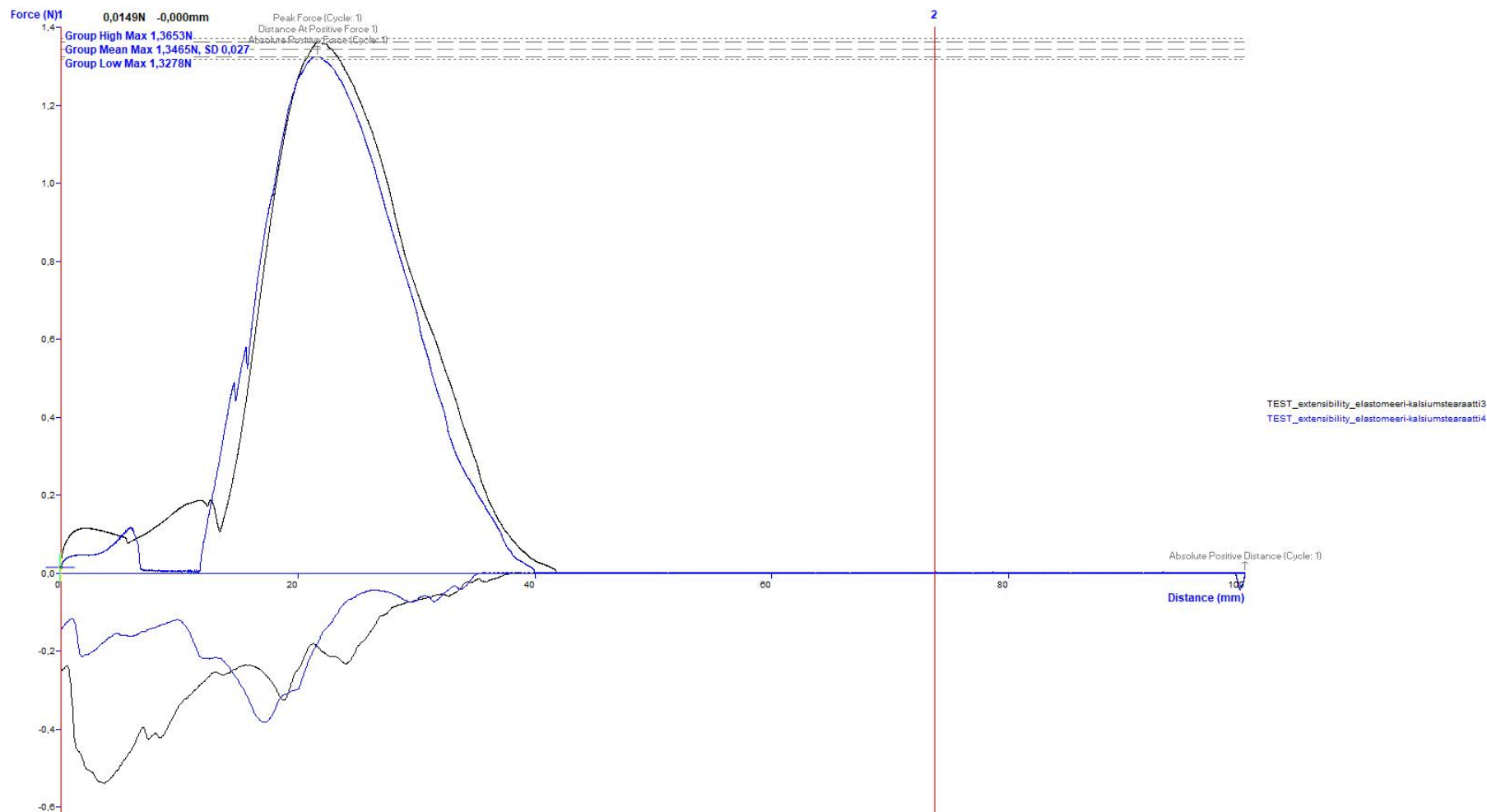
Toisen vaiheen viskositeetti ja vulkanisaatio tulokset

VISKOSITEETTI												
	0,1 Hz (Pas)			2,0 Hz (Pas)			20,0 Hz (Pas)					
	1	2	Keskiarvo	1	2	Keskiarvo	1	2	Keskiarvo			
Elastomeeri-kalsiumstearaatti	44071	44176	44124	9150	9178	9164	1802	1804	1803			
Elastomeeri-sinkkistearaatti	31368	30738	31053	4971	4898	4935	957	940	949			
Elastomeeri-magnesiumstearaatti	31322	31211	31267	6078	6010	6044	1197	1187	1192			
Elastomeeri-kalsiumkarbonaatti	21901	22051	21976	6033	6047	6040	1274	1274	1274			
Elastomeeri-silika	62686	63249	62968	9006	9018	9012	1566	1567	1567			
VULKANOITUMINEN												
	ts2 (min)			90 % Cure (min)			Max S' (dNm)			Max S' Rate (dNm/min)		
	1	2	Keskiarvo	1	2	Keskiarvo	1	2	Keskiarvo	1	2	Keskiarvo
Elastomeeri-kalsiumstearaatti	1,34	1,27	1,31	1,53	1,44	1,49	3,18	3,20	3,19	3,67	3,91	3,79
Elastomeeri-sinkkistearaatti	-	-	-	1,12	1,11	1,12	1,89	1,86	1,88	2,98	2,96	2,97
Elastomeeri-magnesiumstearaatti	1,25	1,24	1,25	1,22	1,23	1,23	2,71	2,72	2,72	4,29	4,29	4,29
Elastomeeri-kalsiumkarbonaatti	0,50	0,49	0,50	1,01	0,99	1,00	5,80	5,78	5,79	12,37	12,61	12,49
Elastomeeri-silika	0,52	0,52	0,52	1,16	1,15	1,16	7,81	7,90	7,86	13,34	13,63	13,49

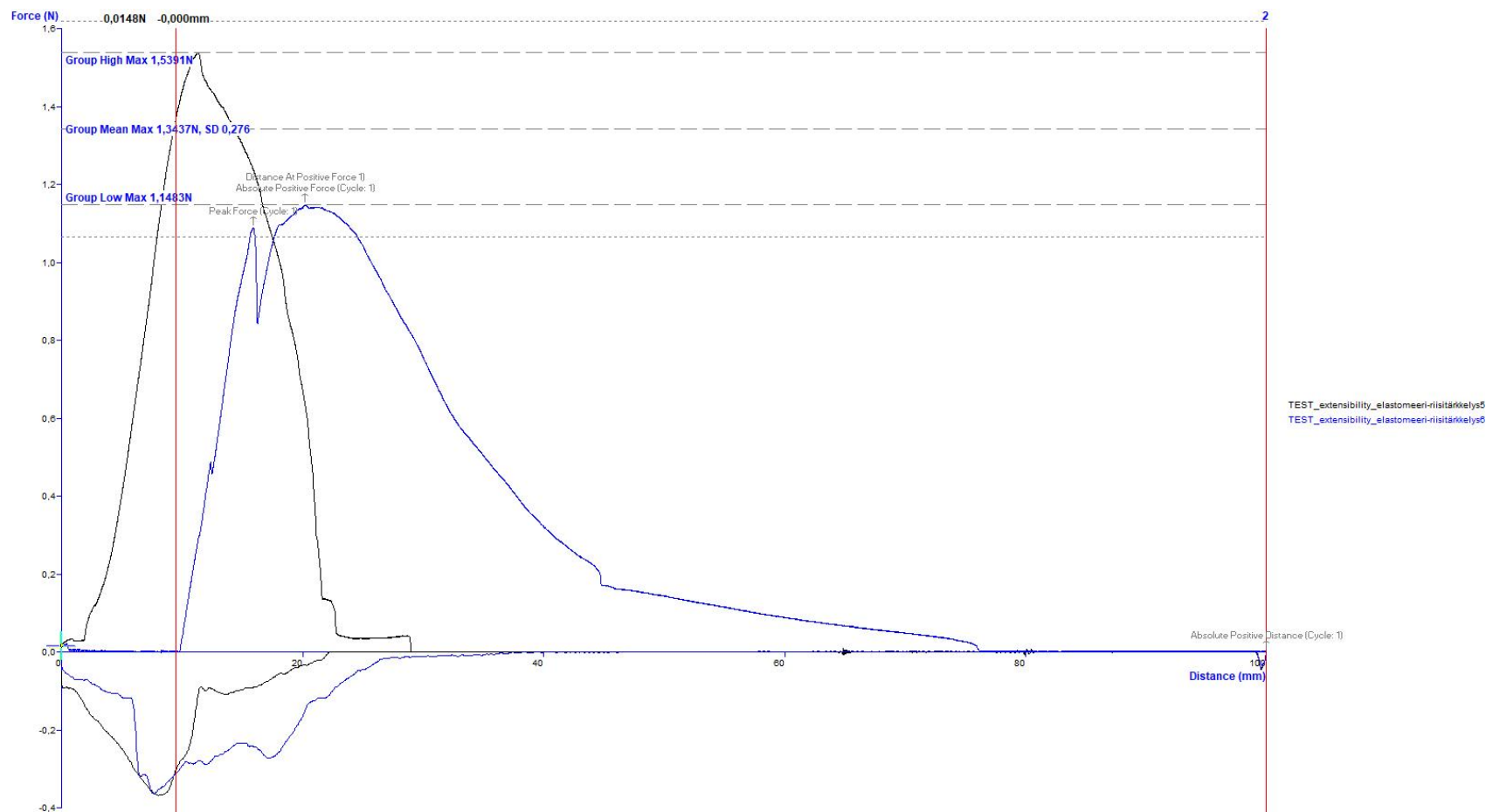
Elastomeeri-alumiinisilikaattimassan tekstuurianalysaattorin kuvaaja



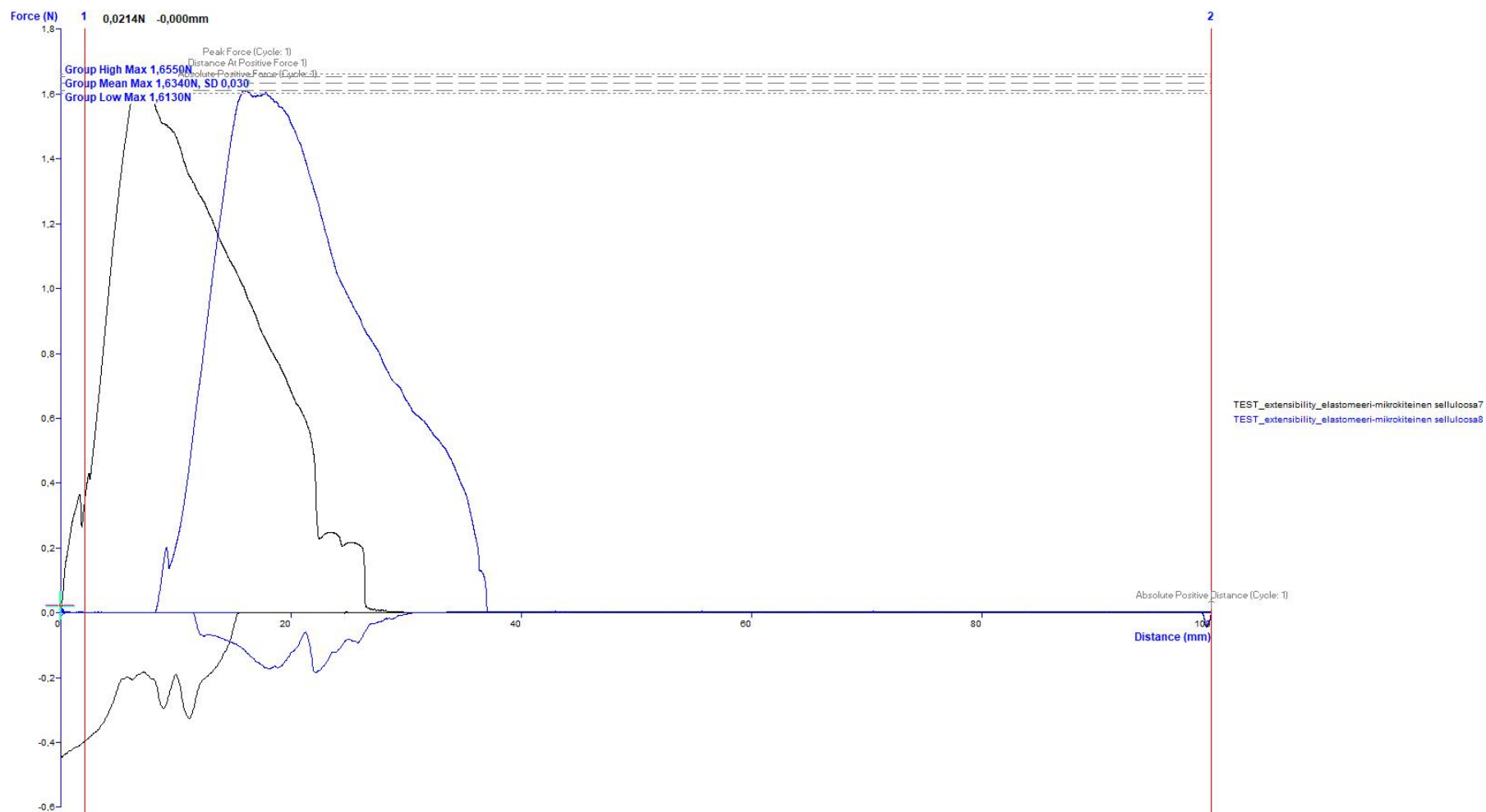
Elastomeeri-kalsiumstearaattimassan tekstuurianalysaattorin kuvaaja



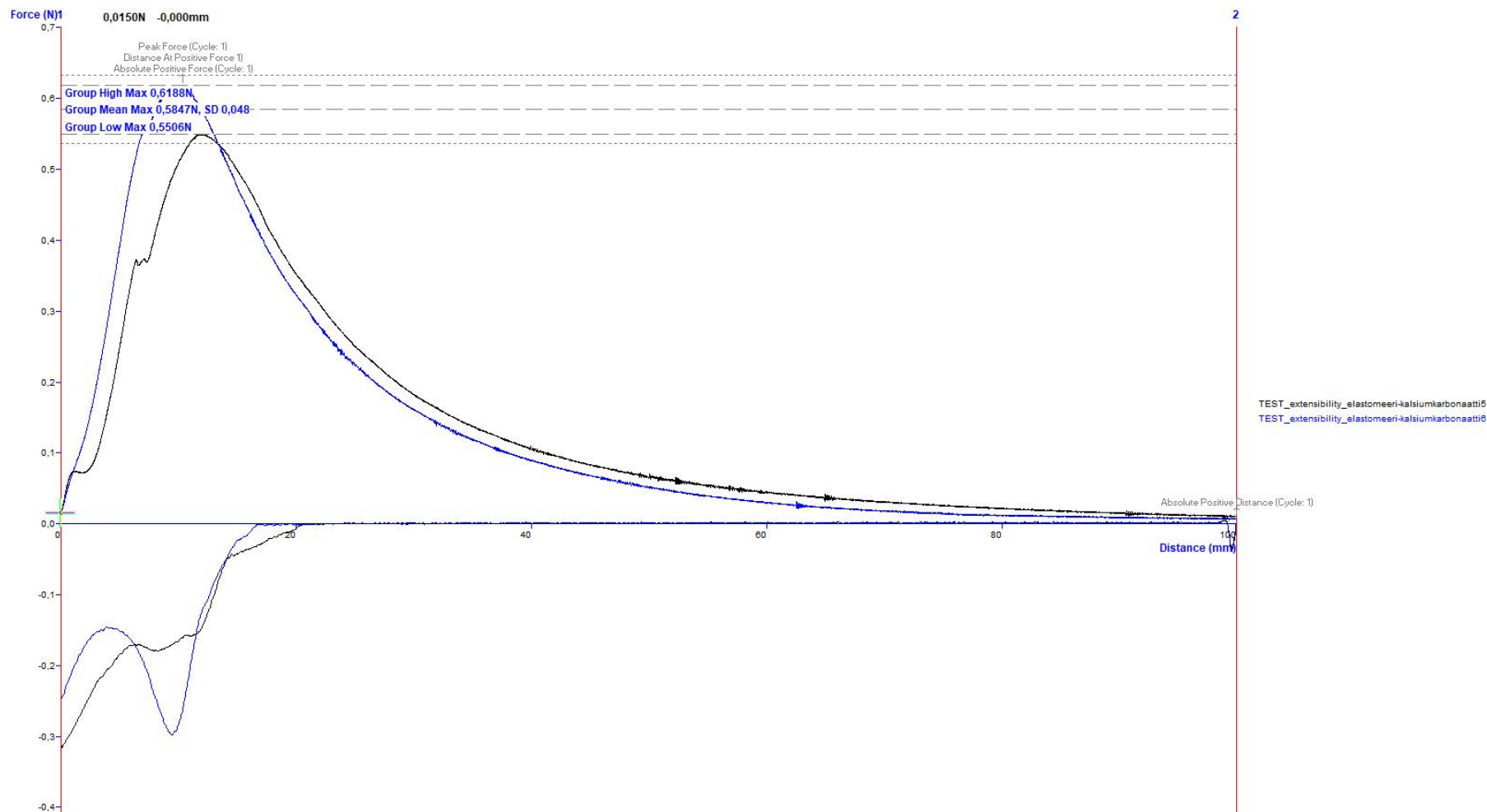
Elastomeeri-riisitärkkelysmassan tekstuurianalysaattorin kuvaaja



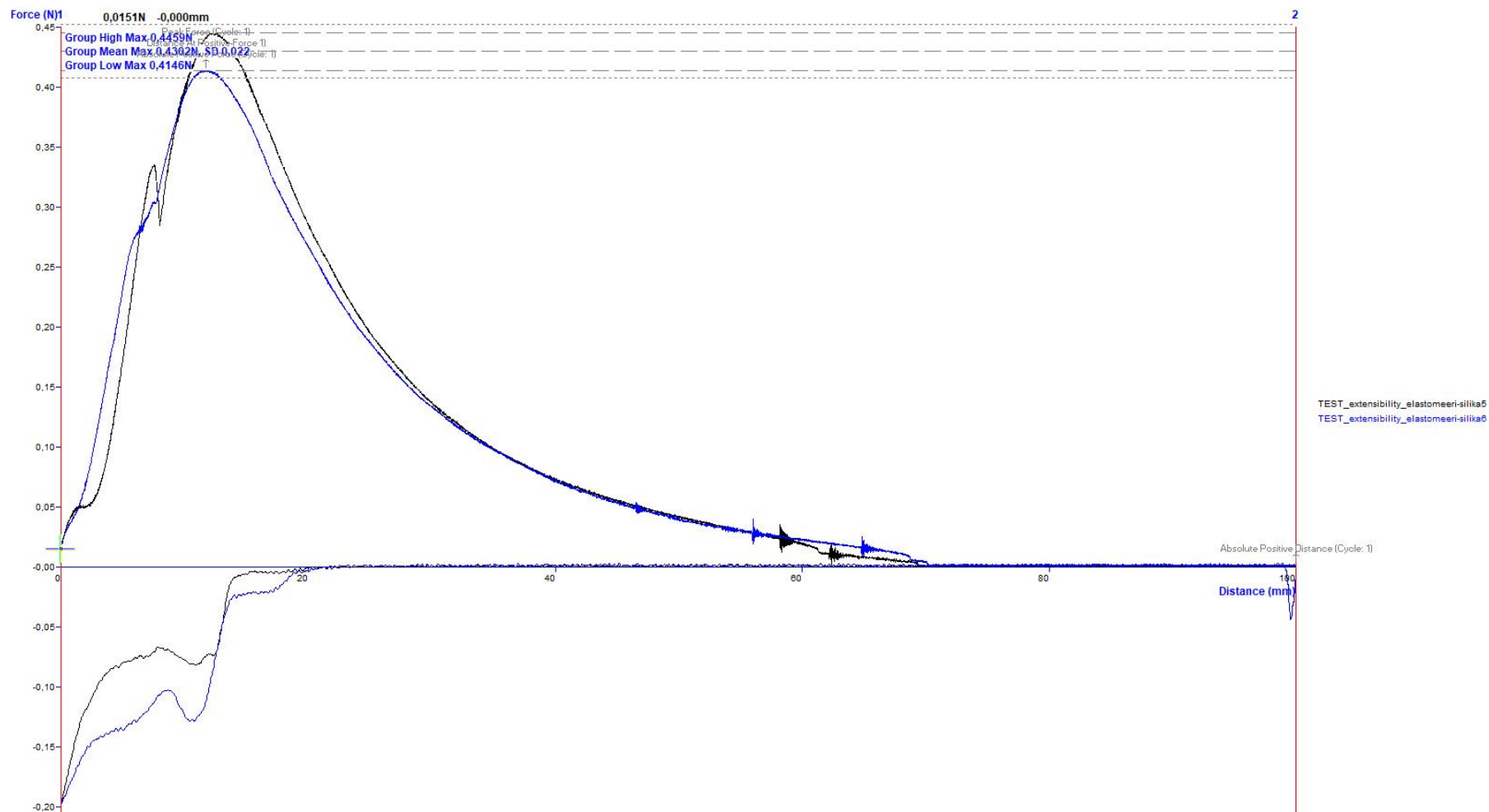
Elastomeeri-mikrokiteinen selluloosamassan tekstuurianalysaattorin kuvaaja



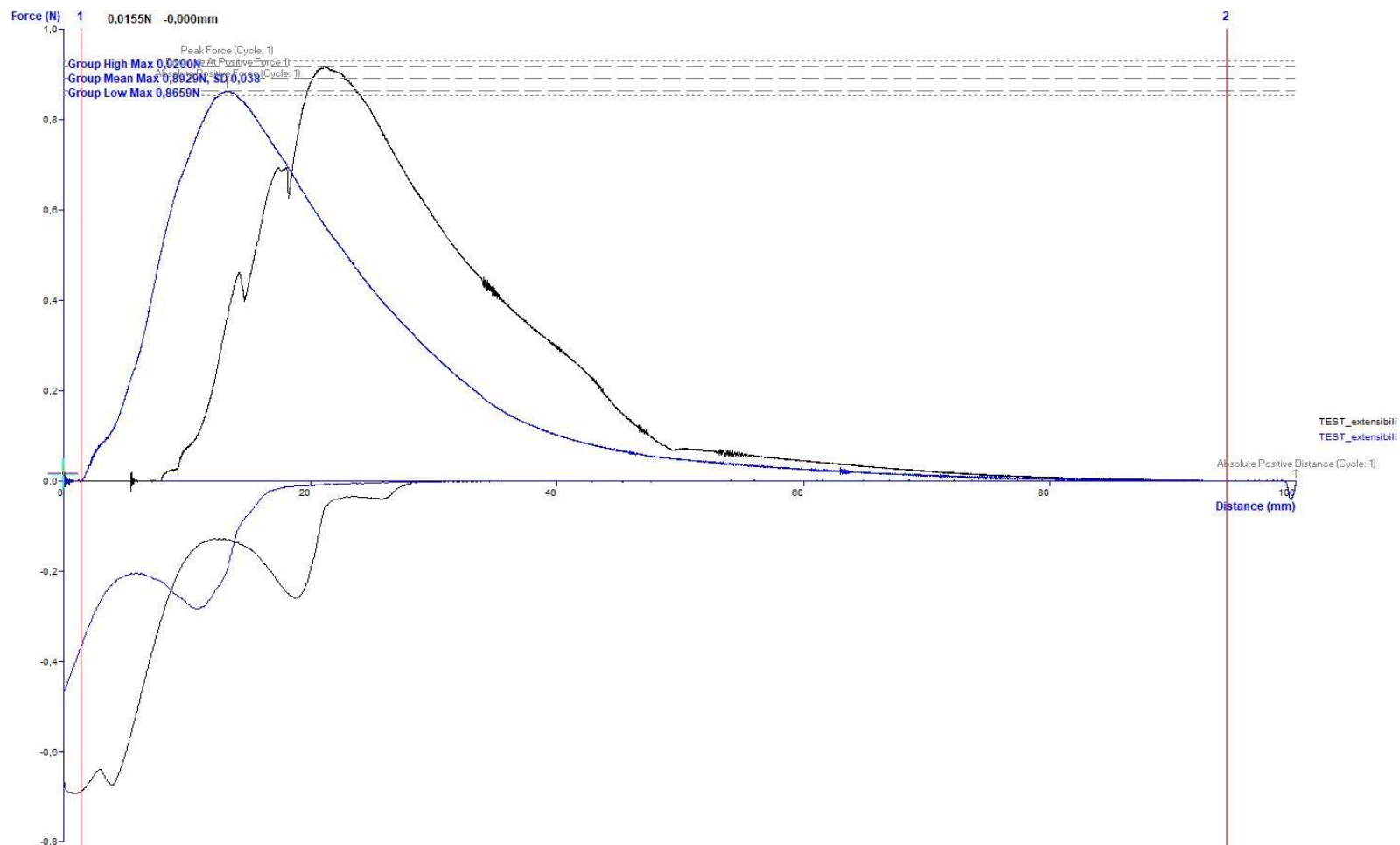
Elastomeeri-kalsiumkarbonaattimassan tekstuurianalysaattorin kuvaaja



Elastomeeri-silikamassan tekstuurianalysaattorin kuvaaja



Referenssin tekstuurianalysointin kuvaaja



Elastomeeri-alumiinisilikaattiseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	25,1	3,2	3,2	361	360	2,5	1,94
2	24,9	3,3	3,3	377	375	2,5	1,89
3	23,4	3,0	3,0	320	319	2,3	1,94
4	23,8	3,1	3,1	338	337	2,3	1,92
Mediaani	24,4	3,2	3,2	350	349	2,4	1,93
Keskiarvo	24,3	3,2	3,2	349	348	2,4	1,92
Keskihajonta	0,8	0,1	0,1	25	25	0,1	0,02
RSD %	3,5	4,1	4,1	7	7	4	1,23
Minimi	23,4	3	3,0	320	319	2,3	1,89
Maksimi	25,1	3,3	3,3	377	375	2,5	1,94

Elastomeeri-kalsiumstearaattiseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	4,1	0,5	0,0	775	629	0,4	2,14
2	4,1	0,5	0,0	648	653	0,4	2,11
3	4,2	0,5	0,0	863	726	0,4	2,12
4	3,6	0,4	0,0	248	62	0,4	2,11
Mediaani	4,1	0,5	0,0	712	641	0,4	2,12
Keskiarvo	4,0	0,5	0,0	634	518	0,4	2,12
Keskihajonta	0,3	0	0,0	271	307	0	0,01
RSD %	6,7	6,5	-452,4	43	59	3,5	0,67
Minimi	3,6	0,4	0,0	248	62	0,4	2,11
Maksimi	4,2	0,5	0,0	863	726	0,4	2,14

Elastomeeri-riisitärkkelysseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	7,3	0,9	0,0	19	44	-	2,01
2	7,6	0,9	0,0	1	48	-	2,01
3	7,5	0,9	0,0	9	46	-	2,02
4	7,6	0,9	0,0	1	51	-	2,01
Mediaani	7,6	0,9	0,0	5	47	-	2,01
Keskiarvo	7,5	0,9	0,0	7	47	-	2,01
Keskihajonta	0,1	0,0	0,0	9	3	-	0,01
RSD %	1,8	1,8	-2,4	114	6	-	0,25
Minimi	7,3	0,9	0,0	1	44	-	2,01
Maksimi	7,6	0,9	0,0	19	51	-	2,02

Elastomeeri-mikrokiteinen selluloosaseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	7,5	1,0	0,0	7	21	-	1,93
2	7,4	1,0	0,0	7	24	-	1,92
3	7,4	1,0	0,0	6	25	-	1,92
4	7,8	1,0	0,0	7	28	-	1,92
Mediaani	7,5	1,0	0,0	7	24	-	1,92
Keskiarvo	7,5	1,0	0,0	7	24	-	1,92
Keskihajonta	0,2	0,0	0,0	0	3	-	0,01
RSD %	2,5	2,5	-1,8	8	12	-	0,26
Minimi	7,4	1	0,0	6	21	-	1,92
Maksimi	7,8	1	0,0	7	28	-	1,93

Elastomeeri-kalsiumkarbonaattiseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	6,8	0,9	0,0	476	374	0,8	1,9
2	7,4	1,0	0,0	530	456	0,8	1,9
3	7,0	0,9	0,0	399	399	0,8	1,9
4	6,1	0,8	0,0	369	257	0,8	1,91
Mediaani	6,9	0,9	0,0	437	386	0,8	1,9
Keskiarvo	6,8	0,9	0,0	443	371	0,8	1,9
Keskihajonta	0,5	0,1	0,0	73	83	0	0,01
RSD %	7,6	7,8	59,3	16	22	0,7	0,26
Minimi	6,1	0,8	0,0	369	257	0,8	1,9
Maksimi	7,4	1,0	0,0	530	456	0,8	1,91

Elastomeeri-silikaseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	3,2	0,4	0,0	172	95	-	1,87
2	2,5	0,3	0,0	152	70	-	1,86
3	2,9	0,4	0,0	151	85	-	1,87
4	2,2	0,3	0,0	133	51	-	1,86
Mediaani	2,7	0,4	0,0	152	78	-	1,86
Keskiarvo	2,7	0,4	0,0	152	76	-	1,86
Keskihajonta	0,4	0,1	0,0	16	19	-	0,01
RSD %	15,5	15,2	6,6	10	25	-	0,31
Minimi	2,2	0,3	0,0	133	51	-	1,86
Maksimi	3,2	0,4	0,0	172	95	-	1,87

Lääkeainereferenssin vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	4,5	0,6	0,0	477	95	0,5	1,95
2	4,6	0,6	0,0	339	99	0,5	1,94
3	4,3	0,6	0,0	35	138	-	1,93
4	4,5	0,6	0,0	281	90	0,5	1,93
Mediaani	4,5	0,6	0,0	310	97	0,5	1,94
Keskiarvo	4,5	0,6	0,0	283	105	0,5	1,94
Keskihajonta	0,1	0,0	0,0	185	22	0	0,01
RSD %	2,6	2,5	102,8	65	21	1,8	0,49
Minimi	4,3	0,6	0,0	35	90	0,5	1,93
Maksimi	4,6	0,6	0,0	477	138	0,5	1,95

Toisen vaiheen elastomeeri-kalsiumstearaattiseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	3,6	0,5	0	942	911	0,3	1,96
2	3,9	0,5	0	1025	865	0,3	1,97
3	3,5	0,4	0	893	851	0,3	1,96
4	4,0	0,5	0	851	808	0,3	1,98
Mediaani	3,8	0,5	0	918	858	0,3	1,96
Keskiarvo	3,8	0,5	0	928	859	0,3	1,97
Keskihajonta	0,2	0	0	75	42	0	0,01
RSD %	6,5	6	79,2	8	5	11,2	0,49
Minimi	3,5	0,4	0	851	808	0,3	1,96
Maksimi	4,0	0,5	0	1025	911	0,3	1,98

Toisen vaiheen elastomeeri-sinkkistearaattiseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	9,3	1,2	0	935	777	0,8	1,97
2	10,3	1,3	0	926	814	0,8	1,99
3	9,2	1,1	0	860	716	0,8	2
4	11,5	1,4	0	953	826	0,8	2
Mediaani	9,8	1,2	0	930	795	0,8	2
Keskiarvo	10,1	1,3	0	918	783	0,8	1,99
Keskihajonta	1,1	0,1	0	41	49	0	0,01
RSD %	10,8	10,5	37,9	4	6	3,2	0,71
Minimi	9,2	1,1	0	860	716	0,8	1,97
Maksimi	11,5	1,4	0	953	826	0,8	2

Toisen vaiheen elastomeeri-magnesiumstearaattiseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	3,5	0,4	0	359	43	0,2	2,00
2	3,2	0,4	0	0	112	0,4	1,97
3	3,1	0,4	0	22	42	-	1,96
4	3,9	0,5	0	0	47	-	2,02
Mediaani	3,3	0,4	0	11	45	0,3	1,98
Keskiarvo	3,4	0,4	0	95	61	0,3	1,99
Keskihajonta	0,4	0	0	176	34	0,2	0,03
RSD %	11	9,6	176,7	185	56	55,3	1,39
Minimi	3,1	0,4	0	0	42	0,2	1,96
Maksimi	3,9	0,5	0	359	112	0,4	2,02

Toisen vaiheen elastomeeri-kalsiumkarbonaattiseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	5,7	0,8	0	382	368	0,7	1,91
2	5,8	0,8	0	360	358	0,7	1,91
3	6,0	0,8	0	160	385	0,7	1,91
4	6,0	0,8	0	393	412	0,7	1,91
Mediaani	5,9	0,8	0	371	376	0,7	1,91
Keskiarvo	5,9	0,8	0	324	381	0,7	1,91
Keskihajonta	0,2	0	0	110	23	0	0
RSD %	2,7	2,7	22,4	34	6	1,6	0
Minimi	5,7	0,8	0	160	358	0,7	1,91
Maksimi	6,0	0,8	0	393	412	0,7	1,91

Toisen vaiheen elastomeeri-silikaseoksen vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	40,2	5,3	5,3	340	340	2,7	1,9
2	32,5	4,3	4,3	285	285	2,8	1,89
3	39,6	5,2	5,2	330	330	2,8	1,9
4	33,5	4,4	4,4	295	295	2,7	1,9
Mediaani	36,6	4,8	4,8	312	312	2,7	1,9
Keskiarvo	36,5	4,8	4,8	312	312	2,7	1,9
Keskihajonta	4,0	0,5	0,5	27	27	0,1	0
RSD %	11,0	10,8	10,8	9	9	2	0,26
Minimi	32,5	4,3	4,3	285	285	2,7	1,89
Maksimi	40,2	5,3	5,3	340	340	2,8	1,9

Kolmannen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattiseoksen (80:20) vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	8,0	1,1	0	249	251	0,9	1,83
2	8,0	1,1	0	250	267	0,8	1,82
3	8,5	1,2	0	337	311	0,7	1,85
4	7,2	1,0	0	355	291	0,6	1,87
Mediaani	8,0	1,1	0	293	279	0,8	1,84
Keskiarvo	7,9	1,1	0	298	280	0,7	1,84
Keskihajonta	0,5	0,1	0	56	26	0,1	0,02
RSD %	6,8	7,3	32,4	19	9	13,7	1,2
Minimi	7,2	1,0	0	249	251	0,6	1,82
Maksimi	8,5	1,2	0	355	311	0,9	1,87

Kolmannen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattiseoksen (70:30) vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	14,5	1,9	0	365	327	1,2	1,87
2	12,9	1,7	0	346	291	1,2	1,87
3	9,5	1,3	0	260	218	1,2	1,86
4	14,1	1,9	0	377	336	1,1	1,86
Mediaani	13,5	1,8	0	356	309	1,2	1,86
Keskiarvo	12,8	1,7	0	337	293	1,2	1,86
Keskihajonta	2,2	0,3	0	53	53	0	0,01
RSD %	17,6	17,5	-18,9	16	18	3,1	0,31
Minimi	9,5	1,3	0	260	218	1,1	1,86
Maksimi	14,5	1,9	0	377	336	1,2	1,87

Kolmannen vaiheen elastomeeri-alumiinisilikaattiseoksen (60:40) vetokoe

	Maximum Load	Tensile strength	Tensile stress at Break	Elongation	Strain at maximum stress	Modulus 200 %	Thickness
	(N)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(mm)
1	15,9	2,1	2,1	287	287	1,6	1,88
2	16,8	2,2	2,2	317	317	1,5	1,88
X3	13,5	1,8	0,0	-2	-1	-	1,88
4	15,0	2,0	0,0	363	268	1,6	1,88
Mediaani	15,9	2,1	2,1	317	287	1,6	1,88
Keskiarvo	15,9	2,1	1,5	322	291	1,6	1,88
Keskihajonta	0,9	0,1	1,2	39	25	0	0
RSD %	5,9	5,9	85,5	12	9	1,2	0
Minimi	15,0	2,0	0	287	268	1,5	1,88
Maksimi	16,8	2,2	2,2	363	317	1,6	1,88