

Isotermisen mikrokalorimetrin käyttö
kondensaatiokovetteisen silikonin
ristisilloittumiskinetiikan tutkimuksessa

Pro gradu -tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Fysiikka
Joulukuu 2018
LuK Mikael Viitala
Tarkastajat:
Prof. Jarno Salonen
FT Tero Jalkanen

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

Viitala, Mikael: Isotermisen mikrokalo­rimetrin käyttö kondensaatiokovetteisen silikonin ristosilloittumiskinetiikan tutkimuksessa

Pro gradu -tutkielma, 46 s.
Fysiikka
Joulukuu 2018

Termoanalyttisiä tutkimusmenetelmiä käytetään laajalti materiaalitutkimuksessa. Termoanalyysin avulla voidaan mitata tarkasti kemiallisia ja fysikaalisia reaktioita ja sillä voidaan määrittää reaktioiden suuruutta tai seurata muodonmuutoksia. Nykyaikaisella tekniikalla saadaan hyödynnettyä termodynamiikan laaja teoria, koska mittalaitteista osataan valmistaa tarkkoja. Termodynaamisiin ilmiöihin vaikuttaa ympäristö ja mittajärjestely voimakkaasti, miksi niiden mittaus monesti voi olla haastava tehdä toistettavasti.

Yksi mittatapa on isoterminen mikrokalo­rimetria (IMC). Siinä mitataan lämpövuota isotermisessä ympäristössä. Etuliite mikro tulee siitä, että laite mittaa mikrowatteja ajan funktiona. Isoterminen tarkoittaa termodynamiikassa ympäristöä, jossa lämpötila pidetään vakiona koko prosessin ajan. IMC on vähän käytetty molekyylien kinetiikan tutkimiseen, vaan sitä on käytetty muihin tutkimuskohteisiin. Tässä työssä tarkastellaan IMC:n soveltuvuutta kondensaatiokovetteisen silikonin ristosilloittumisen tutkimuksessa.

Ristosilloittuminen kondensaatiokovetteisesti tarkoittaa kosteuden vaikutuksesta aiheutuvaa ristosilloittumisreaktiota. Tällöin tutkittavasta silikonista poistuu etikkahappoa ja jättää jälkeensä Si-O-Si sillan. Työssä tutkittiin tämän reaktion määrää massahäviön ja IMC:n avulla. Massahäviöksi on ilmoitettu valmistajan aikaisempien tutkimusten mukaan 4 % ja tässä tutkimuksessa häviöksi saatiin 3,4 %. IMC:n kanssa tehtiin testejä seitsemällä eri kosteusprosentilla ja selvitettiin kosteuden relaatiota havaittuun energiamäärään.

Tutkittavan materiaalin huomattiin käyttäytyvän porrasmaisesti kosteuden funktiona, vaikka voisi olettaa sen olevan lineaarinen. Tämä voi johtua siitä, että veden diffuusio tietyillä kosteusrajoilla ei pääse tunkeutumaan näytteeseen tarpeeksi tehokkaasti ja pinnalla reagointipinta-ala on jo käytössä. Reaktion nopeutta tarkasteltiin konversiokäyrällä, mistä huomattiin reaktion nopeuden olevan kaikilla kosteuksilla melko sama. Ajetulla kosteudella ei havaittu suurta muutosta reaktion nopeuteen, vaan muutosta havaittiin vain saadun signaalin määrässä.

Yleisesti IMC soveltui kinetiikan tutkimiseen tämän työn laajuudessa. Kokeet ovat pitkiä ja koska IMC mittaa mikrowattiluokan reaktioita on näytteen valmistuksella suuri rooli kokeen tuloksissa. Jos IMC:tä käytettäisiin täysin toistettavasti useamassa mittapisteessä, saataisiin tutkittavan näytteen käyttäytymisestä hyvä kuva.

Asiasanat: IMC, ristosilloittuminen, kalorimetria, kinetiikka, termodynamiikka

Sisältö

Johdanto	1
1 Materiaalit ja mittausmenetelmät	2
1.1 Silikonit ja elastomeerit	2
1.2 Ristisilloittuminen	4
1.3 Termodynamiikka	5
1.3.1 Lämpöopin hyödyntäminen	5
1.3.2 Termodynamiikka	6
1.4 Kalorimetria	9
1.5 Kalorimetria tieteessä	11
1.5.1 IMC	11
1.6 IMC tutkimusmenetelmänä	16
1.7 Kaasuperfuusikalorimetria	16
1.8 Tulosten analysointitapoja	17
1.8.1 Empiirinen sovitus	17
1.8.2 Kineettinen mallinnus	18
1.8.3 Suora laskeminen ja kemometria	19
2 Mittaukset	21
2.1 Koejärjestely	23
3 Tulokset	25
3.1 Sarvet, kyvetit ja massahäviö	25
3.2 Näytteiden mittaukset	27
3.3 Mittausten vertailu referenssinäytteeseen	31
3.4 Tulosten vertailu	34
3.5 Kinetiikka	38

4	Pohdinta ja omat päätelmät	40
5	Yhteenveto	42
	Viitteet	43

Johdanto

Termoanalytiikasta on monta eri sovellusta, mutta ne kaikki antavat paljon tietoa aineen kemiallisesta tilasta sekä ominaisuuksista. Kaikki muutos tarvitsee energiaa ja siksi energioiden seuraaminen kertoo paljon aineen käyttäytymisestä [1]. Nykyaikaisilla mittalaitteilla ja elektroniikalla voidaan mitata hyvin tarkkoja lämpöjä ja energiavuotoja, minkä vuoksi teorioista on ollut mahdollista rakentaa tarkkoja mittalaitteita. Termoanalytiikan etuna ovat sen laajat käyttökohteet ja tieteenä sen sovellusmahdollisuudet kohdistuvat moniin tieteen aloihin [2].

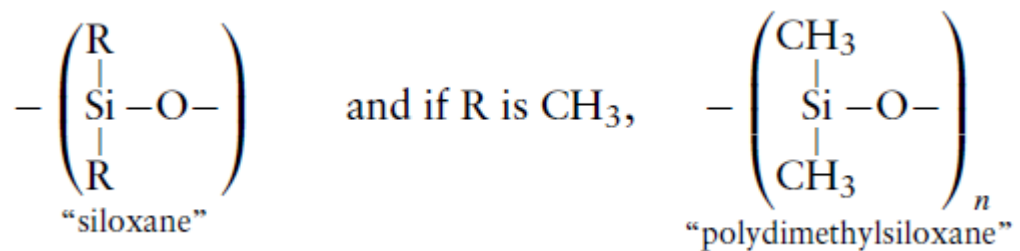
Termoanalytiikassa on monta alahaaraa ja mittaustapaa riippuen mitattavasta kohteesta. Näitä ovat esimerkiksi differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria (DSC), termogravimetrinen analyysi (TGA) ja IMC. DSC hallitsee suurta osaa termoanalytiikasta vaikkakin kaikki tutkimusmenetelmät ovat laajassa käytössä. Varsinkin ristosilloittumiskinetiikassa DSC on selvästi käytetyin muoto. Ristosilloittumisessa aineen kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet muuttuvat, kun jonkin ulkopuolisen tekijän vaikutuksesta aineessa alkaa tapahtua kemiallisia reaktioita, joiden seurauksena aineen rakenne muuttuu.

IMC:tä on käytetty tieteellisissä tutkimuksissa jo pitkään. Se soveltuu laajaan tutkimusalaan, mutta silikonien tutkimiseen ja ristosilloittumiseen IMC on vähemmän käytetty. Tässä työssä on tarkoitus selvittää soveltuuko IMC ristosilloittumisen tutkimiseen ja antaako se riittävää informaatiota ristosilloittumiskinetiikasta. Työssä selvitetään ristosilloittumisreaktion aikana havaitun entalpian muutoksen suuruus, voidaanko sitä verrata muihin silikoneihin, sekä tarkastellaan ristosilloittumisreaktion nopeutta eri kosteuksilla.

1 Materiaalit ja mittausmenetelmät

1.1 Silikonit ja elastomeerit

Silikonien runko koostuu pii-happi sidoksista. Silikonit ovat synteettisiä polymeerejä, joka tarkoittaa, että ne ovat keinotekoisesti valmistettu. Tähän silikonien runkoon tyypillisesti on kiinnittynyt metyyliryhmiä, mutta myös muita orgaanisia ryhmiä voi esiintyä. Metyyliryhmä koostuu yhdestä hiiliatomista ja kolmesta vetyatomista. Sidokset ovat lineaarisia, eivätkä syklisiä. Silikoneissa yleensä on keskiarvollisesti yksi piiatomi, yksi happiatomi ja kaksi metyyliryhmää. Havainnollistava kuva silikonien runkorakenteesta on esitetty kuvassa 1 [3](s.80). Silikonit liittyvät toisiinsa kovalenttisillä yksinkertaisilla sidoksilla, eli ne jakavat keskenään vain yhden elektroniparin [4].

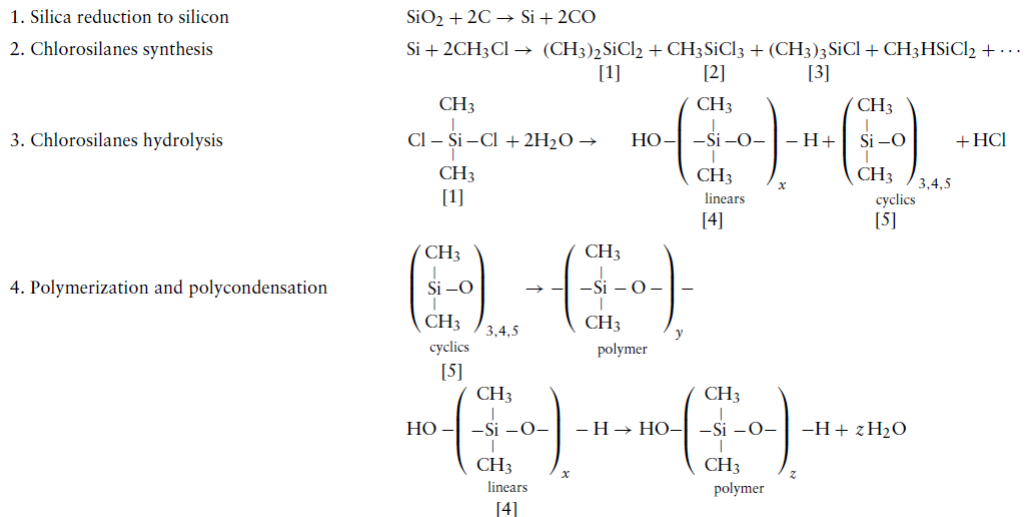


Kuva 1: Silikonirungon rakenne. Kuvassa näkee, mistä atomeista silikonirunko koostuu ja minkälaisia sidoksia atomit muodostavat [3](s.80).

Silikoneja käytetään paljon teollisuudessa, mutta lääketeollisuudessa niiden käyttökelpoisuus liittyy niiden yhteensopivuuteen kehon kanssa [3](s.80). Silikonien synteesi tapahtuu neljässä vaiheessa, jotka on esitetty kuvassa 2. Pii muodostaa pidempiä sidoksia kuin hiilet, johtuen piin elektronegatiivisuudesta. Elektronegatiivisuudella tarkoitetaan aineen kykyä vetää elektroneja puoleensa [5]. Kun piin elektronegatiivisuus on $\chi^{\text{Si}} \approx 1,80$ ja hiilen $\chi^{\text{C}} \approx 2,55$, tarkoittaa tämä, että pii muodostaa polaarisen pidemmän sidoksen kuin hiili [6]. Aineiden elektronegatiivisuus ker-

too sidoksen vahvuudesta ja näin ollen Si-O ($\chi^O \approx 3,44$) sidos on hyvin vahva sidos. Polaarinen sidos on kovalenttisen sidoksen muoto, jossa elektronit eivät ole jakautuneet tasaisesti. Tämän seurauksena molekyyli muodostaa positiivisen ja negatiivisen pään, joka houkuttelee muita varautuneita dipolisidoksia [5]. Vaikka Si-O sidos onkin vahva, se on myös hyvin polaarinen ja ilman suojausta se houkuttelisi muitakin sidoksia itseensä [5]. Silikonin tapauksessa kuitenkin metyyliisidokset suojaavat Si-O sidosta ja pitävät sen vahvana.

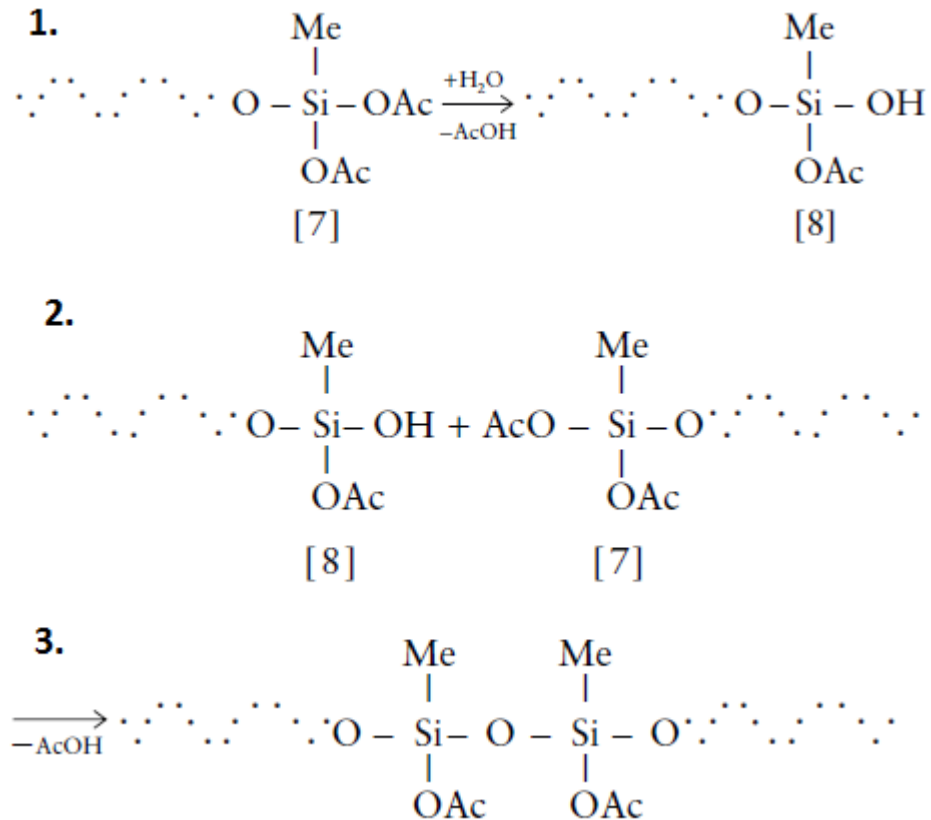
Elastomeerit koostuvat tyypillisesti pitkistä polymeeriketjuista. Elastomeereille on ominaista se, että niillä on sellaisia kemiallisia sidoksia, joilla on ominaista palautua alkuperäiseen muotoonsa kun jännittävä voima poistetaan. Tämä ominaisuus materiaalille on elastisuus ja tästä tulee nimitys elastomeeri. Elastomeerien molekyyliketjut ovat yleensä satunnaisesti järjestäytyneet ja ovat jokseenkin kippuralla. Kun materiaalia venytetään, polymeeriketjut suoristuvat ja tämän ansiosta materiaali venyy. Voiman lähtiessä molekyyliketjut palautuvat takaisin alkuperäiseen satunnaiseen järjestykseensä ja materiaali palautuu alkuperäiseen muotoonsa [7].



Kuva 2: Silikonin synteesin neljä päävaihetta esitettynä kuvina [3](s.82).

1.2 Ristisilloittuminen

Ristisilloittumisella on monta nimeä. Tieteellisissä julkaisuissa käytetään esimerkiksi termejä ”cross-linking”, ”vulcanisation” ja ”curing reaction”. Tutkittavan aineen ristisilloittuminen käynnistyy ilmakehässä olevan veden tiivistyessä materiaalin pinnalle (cross-linking by condensation). Ristisilloittumisella tarkoitetaan polymeerien yhdistymistä toisiinsa kovalenttisillä sidoksilla ja muodostamalla pitkiä polymeeriketjuja. Polymeeriketjujen muodostuminen muuttaa materiaalin rakennetta ja ominaisuuksia. Polymeeriketjut tekevät materiaalista kovemman ja polymeerit eivät enää voi liukua toistensa lomista vaan muodostavat kovan verkoston [8].



Kuva 3: Kondensaatiokovetteinen ristisilloittuminen esitettynä kolmena vaiheena [3](s.82).

Tässä tutkimuksessa käytettävän materiaalin ristisilloittuminen on kuvattu kuvassa 3. Polymeerien ristisilloittuminen alkaa, kun niihin kohdistetaan esimerkiksi

si lämpöä tai muiden aineiden lisäämisen seurauksena (esim. suola) [9]. Tässä tapauksessa tutkittavan materiaalin ristosilloittuminen alkaa, kun se on kosketuksissa ilmassa olevan kosteuden kanssa. Kosteus aiheuttaa ristosilloittumisreaktion. Polymeeriketjujen päihin on asetettu asetyylioksidi ($((\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O})$), joka estää sidosten muodostumisen kuivissa olosuhteissa. Tutkittavassa materiaalissa on paljon polysiloksaania, minkä johdosta todennäköisyys kahden polymeeriketjun muodostaa sidoksen saman polysiloksaanin kanssa on pieni. Materiaali on nestemäinen, ennen kuin se reagoi kosteuden kanssa, minkä vuoksi se on pakattu purkkeihin, jotka ovat ilmatiiviitä. Reunat on vuorattu tinaoktoaatti katalyytillä, jotta materiaali ei reagoisi purkin kanssa [3].

Ensimmäisessä kohdassa (kuva 3) on esitetty kahden polysiloksaanin rakennekaava. Polysiloksaaniketjun (kuva 3, kohta 7) päässä on asetyylioksidi, joka estää ilman kosteutta reagoimisen. Kun reaktioon tuodaan kosteutta, alkaa asetyylioksidi reagoida veden kanssa. Asetyyli muodostaa sidoksen vedessä olevan vedyn kanssa. Tämän jälkeen sivutuote etikkahappo poistuu reaktiosta ja happi toimii sidoksena kahden piimolekyylin yhdistymisessä toisiinsa ja näin polymeeriketjut ovat yhdistyneet. Tätä jatkuu kaikkialla, mihin kosteus pääsee tunkeutumaan ja lopputuloksena on hyvin pitkiä polymeeriketjuja. Kosteus etenee materiaalissa diffuusion avulla ulkopuolelta sisälle ja siksi koko kappale ristosilloittuu tietyn ajan päästä. Näitä materiaaleja sanotaan yhden aineosan RTV-tiivistysaineiksi. Todellisuudessa tiivistymiseen tarvitaan myös vettä. Lyhenne RTV tulee sanoista huoneenlämmön vulkanisoituminen (Room Temperature Vulkanization) [3] (s.84).

1.3 Termodynamiikka

1.3.1 Lämpöopin hyödyntäminen

Aineilla on ominaisuus pyrkiä mahdollisimman pieneen energiatilaan ja mahdollisimman stabiiliin asemaan. Tämän vuoksi jotkin aineet muuttavat kemiallisia tai

fysikaalisia ominaisuuksia pyrkiäkseen kohti tätä tilaa [10](s.1). Näitä muutoksia on vaikea mitata. Erityisesti lääketieteen kannalta on tärkeä tutkia aineiden muutosta niin kuin ne muuttuisivat tavallisissa varasto-olosuhteissa. Aineille on monenlaisia mittalaitteita, kuten röntgendiffraktioon, spektroskopiaan tai mikroskopiaan perustuvia menetelmiä. Monien mittalaitteiden ongelma on mittausherkeytyminen. Ei tiedetä varmaksi onko tapahtunut muutos niin pieni, ettei sitä havaita, vai onko niin, ettei mitään muutosta ole tapahtunut [10](s.2).

Kalorimetria mittaa lämpövirran suuruutta näytteen ja sen ympäristön välillä, eli entalpian muutosta. Lämpövirta on käyttökelpoinen mittasuure, koska aina kun aineessa kemiallinen tai fysikaalinen tila muuttuu, muuttuu myös lämpövirta. Kalorimetrillä näytettä mitattaessa näytettä ei tarvitse käsitellä mitenkään. Ainoa vaatimus on sen riittävän pieni koko, että näyte mahtuu mitta-astiaan ja lisäksi, että reaktiossa vapautuu riittävästi lämpöä, jotta se voidaan mitata. Kalorimetria jaetaan pääsääntöisesti kahteen osa-alueeseen, isotermiseen kalorimetriaan ja differentiaaliseen pyyhkäisykalorimetriaan (DSC). DSC:ssa kammion lämpötilaa nostetaan jatkuvasti, kun taas IMC:ssa näyte on vakio­lämpötilassa ja mittaus suoritetaan ajan funktiona [10](s.3).

1.3.2 Termodynamiikka

Kalorimetriassa mittaukset perustuvat termodynamiikkaan. Tässä kappaleessa esitellään termodynamiikan pääsääntöjä ja niiden hyödyntämistä kalorimetriassa. Sitä ennen määritellään keskeisiä käsitteitä.

Termodynamiikassa prosessi määritellään sen mukaan, miten energia ja lämpö pääsevät liikkumaan ja lisäksi tehdäänkö systeemiin työtä, vai tekeekö systeemi työtä ympäristöönsä. Termodynamiikan prosesseissa tarkastellaan systeemiä aina tutkittavan kappaleen näkökulmasta, ei ympäristön näkökulmasta [11]. Tarkasteltava systeemi määritellään sen mukaan, voiko systeemi vaihtaa energiaa ja mate-

riaa reunojensa yli. Jos voi, niin systeemin sanotaan olevan avoin. Jos systeemi voi vaihtaa vain energiaa, sanotaan systeemin olevan suljettu. Jos mitään vaihtoa ei tapahdu, niin systeemin sanotaan olevan eristetty. Termodynamiikan nollannen pääsäännön mukaan eristetyssä systeemissä olevat eri lämpöiset kappaleet asettuvat lopuksi samaan lämpötilaan.

Termodynaamisen prosessin sanotaan olevan endoterminen ($H > 0$), jos se on lämpöä sitova eli vastaanottaa energiaa ympäristöstään. Jos taas prosessi luovuttaa energiaa ympäristöönsä, sanotaan systeemin olevan eksoterminen ($H < 0$) [12]. Systeemin energian vaihtoa voidaan kuvata sisäisellä energialla U tai entalpialla H . Sisäinen energia kuvaa prosessin energian määrää. Sitä ei voida määrittää yksinään, mutta sen muutosta voidaan kuvata [13]. Siksi sisäisen energian määrittäykset ovat ΔU muodossa. Entalpia kuvaa myös systeemin sisäistä energiaa, mutta se useasti määritellään ulkoisten tekijöiden kautta [14].

Seuraavaksi määritellään termodynamiikan muutosta, jotta ymmärretään siinä tapahtuvia muutoksia. Kuten edellä mainittiin entalpian muutos kuvaa systeemin lämmön muutosta. Näin ollen entalpian muutos on

$$dH = dq_p, \quad (1)$$

missä q_p kuvaa systeemin lämmön muutosta vakioaineessa ja dH kuvaa entalpian muutosta. Entalpia (kuten sisäinen energia) on ekstensiivinen suure, eli se riippuu ainemäärästä. Vertailuna voi ottaa lämpötilan, joka on intensiivinen suure, joka ei siis riipu ainemäärästä. Entalpia on hyvin käyttökelpoinen termodynamiikan mittauksissa, koska lähes kaikissa tapauksissa kalorimetriset mittaukset suoritetaan vakioaineessa ja tässä tapauksessa siis normaalissa ilmanpaineessa. Entalpian muutosta voidaan kuvata myös sisäenergian avulla relaatiolla

$$H = U + pV,$$

missä U kuvastaa sisäenergiaa. Sisäenergian määritelmä tulee termodynamiikan ensimmäisestä pääsäännöstä, jonka mukaan systeemin sisäinen energia pysyy vakiona,

ellei siihen tehdä työtä tai lisätä lämpöä. Matemaattisesti tämän voi esittää

$$\Delta U = Q + W,$$

missä Q kuvaa systeemiin lisättyä tai siitä otettua lämpö määrää ja W kuvaa systeemille tehtyä/systeemin tekemää työtä. Samaa matemaattista esitystä voi soveltaa derivaatan avulla ilmaisemaan näiden suureiden muutosta kaavalla

$$dU = dQ + dW.$$

Tavallisesti systeemin työ voi olla monessa muodossa. Siitä johtuen se on laskujen vuoksi eritelty tilavuutta vastaan tekeväksi työksi ja muuksi työksi. Näin voimme muokata työn muotoon

$$dW = dW_{laajeneminen} + dW_{muu}.$$

Systeemi voidaan myös asettaa vakio tilavuuteen suljettuun tilaan, jolloin voidaan olettaa, ettei systeemiin tehdä ylimääräistä työtä. Tällöin sisäenergian muutosta kuvataan vain lämmön muutoksella

$$dU = dq_v, \tag{2}$$

jossa q_v kuvaa lämpöä vakio tilavuudessa. Jos taas systeemi on vapaa tekemään työtä tilavuutta vastaan, ei voida olettaa muuttujan $dW_{laajeneminen}$ olevan nolla. Tällöin sisäinen energia on pienempi kuin siirtyvä lämpö. Systeemin muutos on yhtä suuri kuin entalpian muutos, mistä päästään kaavaan (1).

Termodynamiikan toinen ja kolmas pääsääntö liittyvät entropiaan. Entropia kuvaa systeemin epäjärjestyksen tilaa. Toisen pääsäännön mukaan eristetyn systeemin entropia kasvaa, koska systeemi pyrkii kohti todennäköisintä tilaa, missä vapaa energia on pienimmillään. Kolmannen pääsäännön mukaan täydellisen kiteen entropia on 0. Tämä pääsääntö tarkoittaa sitä, että aina lämpötilan kasvaessa kappaleen entropiakkin kasvaa. [10].

Termodynamiikassa aineiden termisiä ominaisuuksia voidaan mitata lämpökapasiteetin avulla. Lämpökapasiteetti on määritelty, että se on lämpömäärä, joka tarvitaan lämmittämään 1 g verran ainetta 1 °C verran. Jokaisella aineella on siis oma lämpökapasiteettinsa. Tietämällä käytetty lämpömäärä, lämpötila ja massa, voidaan taulukoiden avulla määrittää mikä aine tai aineyhdiste on kyseessä [15]. Lämpö on liikettä ja vain energiaa lisäämällä voidaan saada enemmän liikettä. Tämän vuoksi lämpökapasiteetti ei ikinä voi olla negatiivinen. Monet kalorimetrit hyödyntävät juuri tätä tietoa ja niillä voidaan mitata lämpötilan tai energian muutosta, jotta tutkittava aine voidaan määritellä.

1.4 Kalorimetria

Kalorimetria on laaja määritelmä ja siksi siitä on olemassa monenlaisia ja monen nimisiä mittalaitteita. Termien etuliitteet (nano, mikro) monesti viittaavat joko mitattavan lämpövirran suuruuteen, tai mitattavien aineiden suuruuteen. Etuliitteistä huolimatta kalorimetrit voidaan jakaa kategorioihin kalibraation suorittamisesta riippuen ja muihin kategorioihin mittaustavasta riippuen. Kuitenkin kaikkia tekniikoita yhdistää se, että lämpöä voidaan mitata vain kolmella eri tavalla, jotka on esitetty taulukossa I [10]. Näistä käyttötavoista tarkastelemme viimeistä tarkemmin.

Adiabaattisen kalorimetrian ongelma on se, ettei systeemi voi olla koskaan täysin adiabaattinen ja lämpöä pääsee siirtymään, joka häiritsee mittaustuloksia. Kalorimetriassa täytyy suorittaa aina vähintään kaksi mittausta. Toinen mittaus tehdään näytteen kanssa ja toinen ilman. Näin saadaan kalibroituja mittalaitteisto ja saadaan selville paljonko muut olosuhteet vaikuttavat mittauksiin, esimerkiksi laitteiston seinien tai mitta-astian vaikutus. Siksi kalorimetrejä on yksikapselisia ja kaksikapselisia. Kaksikapselisessa kalorimetrissa toinen kapseli on näytteelle ja toinen vertailulle. Tässä työssä ei tarvitse vertailua suorittaa erikseen, koska vertailumit-

Taulukko I: Kalorimetrian mittaustavat ja siihen liittyvä tekniikka

Mittaustapa	Selitys
Tehokompensaatiokalorimetria	Kalorimetria mittaa tehon määrää, joka vaaditaan pitämään isotermiset olosuhteet kalorimetrissa
Adiabaattinen kalorimetria	Kalorimetria mittaa reaktiosta vapautuvan lämmön mittaamalla kalorimetrin lämpötilan nousun tai laskun
Lämmönjohtavuuskalorimetria	Kalorimetri pitää systeemin vakiolämpötilassa, mutta mittaa vapautuneen lämmön johtamalla sen pois systeemistä ja vertaamalla sitä referenssilämpötilaan

taus tehdään jokaisessa mittauksessa samalla kuin näyte mitataan. Yksikapselisessa kalorimetrissa referenssimittaus täytyy suorittaa erikseen [10].

Adiabaattinen kalorimetria on tarkka mittaamaan muutaman tunnin prosesseja, mutta koska lämpövuotoa on vaikea arvioida, ei sillä voida luotettavasti tehdä mittauksia pitkillä aikaväleillä. Lääkekehityksessä tehtävät säilyvyysmittaukset eivät siksi sovi adiabaattiselle mittaukselle, koska lääkealan yritysten maksimirajat tuotteen hajoamiselle ovat 5 % luokkaa [16]. Kun lääkkeet voivat olla monta vuotta hyllyssä, niin edellä mainitussa muutamassa tunnissa tapahtuvan reaktion suuruus on pieni. Tämän johdosta sitä ei pystytä tällä menetelmällä havaitsemaan. Siksi farmasiassa käytetään pääsääntöisesti joko lämpövuodon tai tehon mittausta mittaamaan pitkäaikaisia prosesseja. Tehon mittaaminen vakio-olosuhteissa ei ole niin herkkä pienille lämpövaihteluille ja on enemmänkin tarkoitettu prosessien mittaamiseen, jossa

energiaa vapautuu enemmän. Tämän vuoksi tässä teoksessa käsittelemme IMC:tä tarkemmin, koska se hyödyntää lämmönjohtavuuskalorimetriaa ja tämä menetelmä sopii näytteen mittaamiseen parhaiten [10] (s.16-17).

1.5 Kalorimetria tieteessä

Kalorimetriaa käytetään tieteessä laajalti. Perusoletuksena on, että mitataan lämpöä ja yleisemmin vielä reaktioiden lämpöä. Varsinkin mittamenetelmien ja tarkemman elektroniikan ansiosta voimme jo tutkia todella pieniä reaktioita käyttäen kalorimetriaa [17]. Kalorimetria on ollut yksi tutkimusväline ristisilloittumisen mittaamisessa. Tutkimuksen tueksi voidaan ottaa enemmän kuin yksi mittaumenetelmä, kuten esimerkiksi Liu *et al.* tutkimuksessa on mitattu DSC, TGA ja FTIR samassa tutkimuksessa [18]. TGA:lla tarkoitetaan termogravimetristä analyysiä (thermogravimetric analysis), jossa näytteen massaa mitataan ajan funktiona samalla kun mittakammion lämpötilaa muutetaan. TGA:ta käytetään juuri lääketeollisuudessa paljon polymeerien tutkimiseen [19].

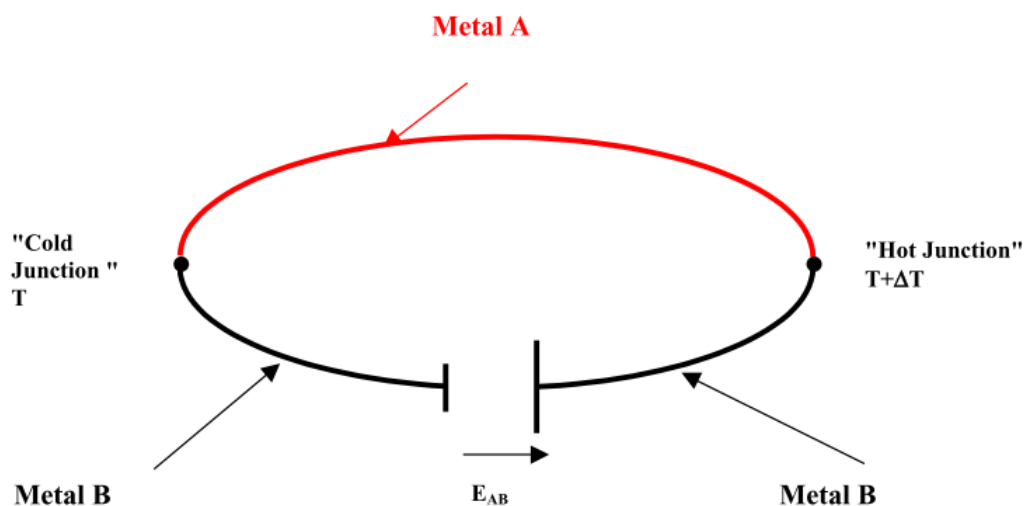
Tutkimuksia löytyy, missä ristisilloittumisreaktiota on mitattu monilla termoanalyttisillä mittaumenetelmillä. Yleisesti kuitenkin DSC ja TGA on ollut pääpainona termoanalyysissa. Tämä johtuu osalta siitä, että näillä tutkimusmenetelmillä voidaan selittää ja tutkia tarkasti tutkimusreaktion muutosta [20]. Tässäkin tutkimuksessa massahäviö täytyy määritellä erikseen, koska IMC mittaa vain tutkittavaa entalpian muutosta.

1.5.1 IMC

IMC lyhenne tulee sanoista isothermal microcalorimetry eli isoterminen mikrokalorimetria. Kalorimetria kertoo lämpöä mittaavasta mittaustekniikasta. Isoterminen on lämpöopin termi, joka tarkoittaa että silloin prosessin lämpötila on vakio. Mikrokalorimetria kertoo mittaustarkkuudesta. Mittalaite mittaa $\mu\text{J}/\text{s}$ tarkkuudella eli tehoa

vastaavia muutoksia. IMC:llä yleensä mitataan pitkiä prosesseja kuten kemiallista hajoamista tai kiteytymistä. Tässä tutkimuksessa IMC:tä käytetään ristisilloittumisen mittaamiseen.

IMC:ssä lämmön johtamista mitataan samalla kun olosuhteet pidetään isoteremisessä tilassa eli vakiolämpötilassa. Lämmön johtumista mitataan termoelementtiketjujen avulla. Nimensä mukaan se koostuu sarjaan liitettyistä termoelementeistä. Termoelementti koostuu kahdesta metallijohtimesta, jotka ovat eri materiaalia (Kuva 4). Toinen johtimien yhtymäkohta on eri lämpötilassa kuin toinen. Päiden välille muodostuu potentiaaliero, joka on riippuvainen päiden välisestä lämpötilaerosta ja käytettävästä materiaalista. Tätä kutsutaan Seebeckin ilmiöksi [21].



Kuva 4: Havainnollistava kuva termoparin toiminnasta [21].

Lämpövirran mittaamiseen käytetään termoelementtiketjun muodostamaa potentiaaliero. Jokainen termopari muodostaa oman potentiaalieronsa, joiden summa on kokonaisjännite U . Tämä kerrotaan vielä verrannollisuuskertoimen ε avulla, joka määritetään kokeellisesti. Mittaukset suoritetaan ajan funktiona ja saadun signaalin

voimakkuus voidaan ilmaista

$$P_R = \frac{dq}{dt} = \varepsilon U.$$

Termoelementin muodostama jännite-eron suuruus todettiin olevan riippuvainen lämpötilaerosta. T_0 kuvaa vertailulämpötilaa mitta-astiassa ja T kuvaa uutta lämpötilaa (suurempi tai pienempi). Lisäksi Seebeckin ilmiöön liittyy Seebeckin hyötysuhde. Hyötysuhde kertoo termoparin herkkyydestä eli millaisen potentiaali-muutoksen lämpötilan muutos saa aikaan. Näin potentiaaliero yhdelle termoparille voidaan kirjoittaa muotoon

$$U = g\Delta T = g(T - T_0).$$

Termopareilla on omat hyötysuhteensa (g) ja sen yksikkö on V/K. Eli mitä suurempi on hyötysuhde, sen herkempi termopari on lämpötilavaihteluille. Saman huomaa jos kirjoittaa edellisen yhtälön muotoon

$$T = \frac{U}{g} + T_0.$$

Saatu lämpövuoto Q saadaan yhtälöitä muokkaamalla muotoon

$$Q = \varepsilon \int U dt.$$

Tätä lämpövuota verrataan vertailutilaan. Jos näytteestä vapautuu lämpöä, se aiheuttaa positiivisen potentiaalimuutoksen näytteen puolella, mutta samaan aikaan se aiheuttaa negatiivisen potentiaalimuutoksen vertailupuolella. Positiivisen ja negatiivisen lämpövuodon merkitseminen riippuu siitä, miltä kannalta tilannetta tarkastellaan. Yleisesti kuitenkin eksotermiset tapahtumat merkitään positiiviseksi.

Ideaalisissa systeemissä voitaisiin olettaa, että systeemissä ei olisi viivettä lämpötilan muutoksen ja havaitun virran välillä. Kuitenkin kaikissa reaalisyteemeissä on aina jonkinlainen viive riippuen mm. elektroniikasta tai energian siirtymisestä. Tätä

viivettä kutsutaan dynaamiseksi vasteajaksi. Vasteajan arvioimiseksi tarvitsee olla jonkinlainen tieto siitä, miten lämpötilan muutos muuttaa termoparien potentiaalia.

Lämmön vapautuminen näytteestä aiheuttaa mitta-astiassa myöskin lämpötilan nousun. Tämä mitattava nousu tarvitsee olla riittävän suuri, jotta se voidaan havaita ja riittävän pieni, että isotermiset olosuhteet voidaan säilyttää. Lämmön nousun suuruus riippuu mitta-astian ja näytteen lämpökapasiteetista. Laskuissa käytetään mitta-astialle ja näytteelle yhteistä keskiarvoista lämpökapasiteettia C . Lämpötilan muuttuessa näytteessä, lämpö alkaa virrata lämpötilagradientin suuntaan. Jos näytteestä vapautuu energiaa niin lämpö kulkeutuu näytteestä lämpönieluun ja lämmön määrä voidaan mitata lämpönielujen välistä. Mittauksessa tarvitsee myöskin olettaa lämmön kulkeutuvan lämpönieluun, jotta kalorimetrissa lämpötila pysyisi vakiona. Lämmön kulkeutumisen tehokkuutta kuvataan edellä mainitulla termillä g .

Käyttämällä kaksoiskalorimetria voidaan päästä mittaustuloksiin, missä ulkolämpötila ei vaikuta lämpövuohon. Silti mittauksissa lämpötila pidetään vakiona, koska se voi vaikuttaa muihin reaktionopeuteen vaikuttaviin tekijöihin. Lämmön siirtymisen riippuu kahdesta tapahtumasta: Lämpövuosta Φ (positiivisesta tai negatiivisesta) termoelementin läpi kohti ampullia ja lämpötilamuutoksesta ampullissa kemiallisen reaktion johdosta CdT/dt . Tätä voidaan tarkastella matemaattisesti yhtälöllä

$$\frac{dq}{dt} = \Phi + C \frac{dT}{dt}.$$

Koska Newtonin lain mukaan lämpösiirtymä on verrannollinen lämmön siirtoon ampullin ja jäähdityselementin välillä, voidaan sama yhtälö nyt kirjoittaa muotoon

$$\Phi = k\Delta T = k(T - T_0),$$

missä k kuvaa lämmön siirtymän hyötysuhdetta. Tämä lämpötasapainoyhtälö kuvaa tapausta, jossa meillä on vain yksi ampulli kalorimetrissa. Kuten yhtälöstäkin nähdään katsomalla termiä $(T - T_0)$, jäähdityselementissä tapahtuneet muutokset

(T_0) vaikuttavat lopputulokseen. Kuitenkin tässä työssä käytämme kaksoiskalorimetria, jossa on referenssiampulli mukana. Siksi sama yhtälö voidaan nyt kirjoittaa sekä mittapuolelle että referenssipuolelle. Näin saadaan yhtälöparit näytepuolelle N ja vertailupuolelle V .

$$\begin{aligned}\frac{dq_N}{dt} &= k_N(T_N - T_0) + C_N \frac{dT_N}{dt} \\ \frac{dq_V}{dt} &= k_V(T_V - T_0) + C_V \frac{dT_V}{dt}.\end{aligned}$$

Saaduista mittauksista täytyy vähentää referenssipuoli, jotta saadaan tietää näytteen aiheuttama lämpötilanmuutos. Näin ollen yhtälöt vähennetään toisistaan ja saadaan

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_N}{dt} - \frac{dq_V}{dt} = k_N(T_N - T_0) + C_N \frac{dT_N}{dt} - k_V(T_V - T_0) - C_V \frac{dT_V}{dt}.$$

Kokeessa ja teoriassa tehdään muutamia oletuksia. Jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia oletamme, että molemmat puolet ovat lähes identtiset. Siksi voimme kirjoittaa lämmön siirtymisen hyötysuhteen olevan molemmissa tapauksissa samat (3). Lisäksi ampullit ovat identtiset, joten lämpökapasiteetitkin voidaan olettaa samaksi (4). Referenssipuolelle ei tule näytettä, joten oletettavasti sieltä ei vapaudu myöskään lämpöä (5). Tämän vuoksi vertailulämpötilan oletetaan pysyvän samana eli $T_V = T_0$. Sama oletus pitää sisällään, ettei referenssipuolelta tule lämpövuotoa (6). Alla on esitetty matemaattisesti tehdyt oletukset.

$$k = k_N = k_V \tag{3}$$

$$C = C_N = C_V \tag{4}$$

$$T_V = T_0 \tag{5}$$

$$\frac{dq_V}{dt} = 0. \tag{6}$$

Näin sieventämällä päästään muotoon

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_N}{dt} = k(T_N - T_V) + C \frac{dT_N}{dt}.$$

Tästä huomataan, ettei mitattu lämpövuoto riipu enää jäähdityselementin lämpötilasta [10] (s.17-21).

1.6 IMC tutkimusmenetelmänä

Isoterminen mikrokaloimetri on ristisilloittumisreaktion tutkimuksessa harvoin käytetty. Referenssitutkimuksia IMC:llä löytyy muilta aloilta kuin ristisilloittumisreaktion alalla. Ristisilloittamistutkimukset ovat keskittyneet muihin termoanalyttisiin menetelmiin kuten DSC:hen. DSC:llä esimerkiksi on mitattu epoksisten puolivalmisteiden ristisilloittamista, jotka ovat siis epoksivahvistettuja lujituskudoksia [22][23].

IMC:tä on käytetty kemiallisten reaktioiden tutkimiseen. Joissain tutkimuksissa isotermistä kalorimetriaa on käytetty haihtumisen tai titraation mittaamiseen [24](s.381-384). IMC:n etuja tutkimusmenetelmänä oli tutkimuksessa korostettu, esimerkiksi yksi etu on mittauksen tarkkuus referenssinäytteeseen. Vertailuampullia käytettäessä tutkittavaa näytettä tarvitaan hyvin pieni määrä. Tipastakin näytettä saadaan riittävä signaali. Toinen hyöty oli se, että IMC:llä voidaan mitata nopeita kemiallisia reaktioita [22][24](s.381-384).

1.7 Kaasuperfuusikalorimetria

Tässä tutkielmassa mittauksissa käytetään kaasuperfuusiokalorimetria. Tämä tarkoittaa sitä, että kosteus ajetaan näytteeseen kaasun avulla. Kaasuperfuusikalorimetriassa käytetään kahta kaasukanavaa, joiden osapaineilla saadaan näytteeseen haluttu kosteusprosentti. Toinen kaasu pidetään täysin kuivana ja toinen kylläisenä. Riippuen mittauksessa oikea kosteus ajetaan näytteeseen. Kaasu voisi olla myös jo-

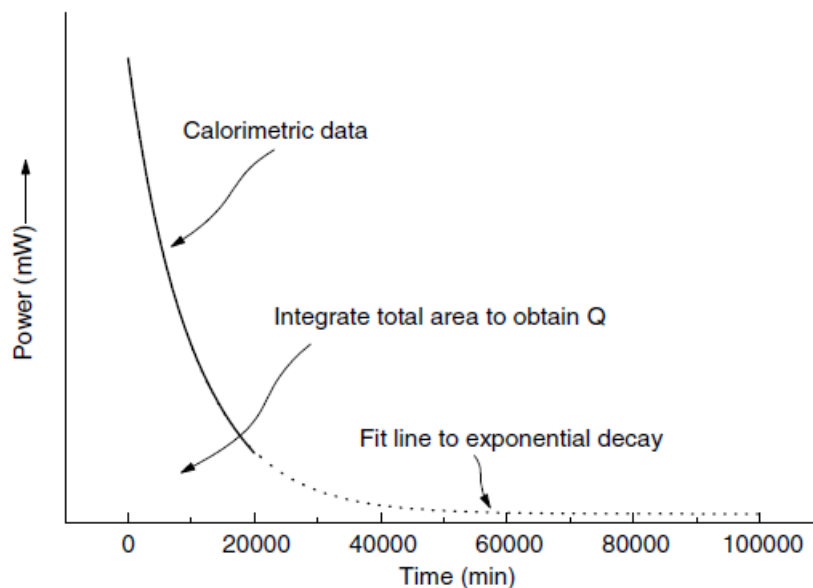
kin orgaaninen kaasu, mutta tässä työssä se on kostutettua tyypeä. Tämä kaasu ohjataan reagoimaan näytteen pinnan kanssa. Näyte pidetään kuivassa ympäristössä laitteiston avulla ennen kuin siihen ohjataan ennaltamääritetty kaasuseos. Kalorimetriassa kosteus voi aiheuttaa myös häiriöitä ollessaan kosketuksissa muidenkin kuin näytteen kanssa. Tämän vuoksi pitää mitata tyhjä vertailumittaus ilman näytettä, jotta tiedetään ampullien ja muiden rakenteiden vaikutus tulokseen [10](s.35-37).

1.8 Tulosten analysointitapoja

Kalorimetrian tulosten analysointiin on monta tapaa. Sopivimman tavan valintaan vaikuttaa, mitä mittausdatasta halutaan saada tietää. Tässä on esitelty neljä mahdollista tapaa.

1.8.1 Empiirinen sovitus

Empiirisen sovituksen tavoitteena ei ole yrittää selittää dataa tai keskittyä tutkittavaan näytteeseen. Siinä halutaan löytää dataa mahdollisimman hyvin kuvaava funktio, mistä on esitetty esimerkki kuvassa 5. Tietämällä funktio on mahdollista integroida mittausalue ja saada tietää prosessissa vapautuvan lämmön Q määrä. Näin voidaan myös jakaa mittaus osiin ja saada selville mikä osuus lämmöstä vapautuu milläkin ajanhetkellä. IMC mittauksissa tulokset monesti näyttävät eksponentiaalisesti laskevilta, joten yksi tapa tehdä olisi sovittaa dataan eksponentiaalisen laskun malli.



Kuva 5: Kuvassa on esitetty empiirisen sovituksen peruseriaate. Sovittamalla saadaan selville vapautunut lämpö ja voidaan arvioida loppukäyttäytymistä matemaattisesti, vaikka mittausdata olisikin puutteellinen [10](s.105-106).

1.8.2 Kineettinen mallinnus

Toinen vaihtoehto on systeemin kinetiikan tutkiminen. Tämä mallinnus vaatii jo tietämystä näytteestä ja näytteessä tapahtuvista reaktioista. Kineettisen mallinnus voidaan ilmaista niin, että saadaan selville tietyn reaktiotuotteen häviämisen määrä selville tai vastaavasti reaktion lopputuotteen määrä. Yksinkertaisuudessaan tämän voi ilmaista matemaattisesti muodossa

$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)^n,$$

missä dx/dt kuvaa reaktion määrää, k on reaktiovakio, A_0 on tietyn aineen alkuperäinen määrä ja x kuvaa paljonko ainetta on reaktioon mennyt ajan t jälkeen. n kuvaa reaktion järjestyslukua.

Jos reaktion on mennyt loppuun asti, eli kaikki reaktion ovat loppuneet, on

voimassa laki

$$Q = A_0 \Delta H.$$

Tämä tarkoittaa, että kaikki lämpö Q joka reaktiosta on vapautunut, täytyy olla sama kuin kokonaisentalpian muutos ΔH kerrottuna reaktiossa olevan ainemäärän kanssa A_0 . Tämän saman lain avulla voidaan kirjoittaa että

$$q = x \Delta H.$$

Tässä q on vapautunut lämpö ajanhetkellä t . Sijoittamalla nämä alkuperäiseen kaavaan, saadaan kalorimetrinen teho

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= \Phi = k(A_0 - x)^n \\ \Phi &= k \left(\frac{Q}{\Delta H} - \frac{q}{\Delta H} \right)^n \\ \Phi &= k \Delta H^{1-n} (Q - q). \end{aligned}$$

Tämä yhtälö voitaisiin myös integroida, mutta tässä muodossa reaktiosta saa paljon tietoa käyttämällä yllämainittuja lakeja [10](s.105-108).

1.8.3 Suora laskeminen ja kemometria

Suorassa laskemisessa käytetään samanlaisia kineettisiä malleja kuin edellisessäkin kohdassa. Tässä erona on, että yhtälöitä muokataan niin, että jokainen parametri voidaan laskea erikseen ilman tietämystä tutkittavasta näytteestä tai tapahtuvasta reaktiosta. Tämä mallinnus perustuu matemaattiseen mallinnukseen suoraan mittausdatasta. Laskettavina arvoina tässä tapauksessa ovat siis edellisen kohdan loppukaavan termit [10](s.152).

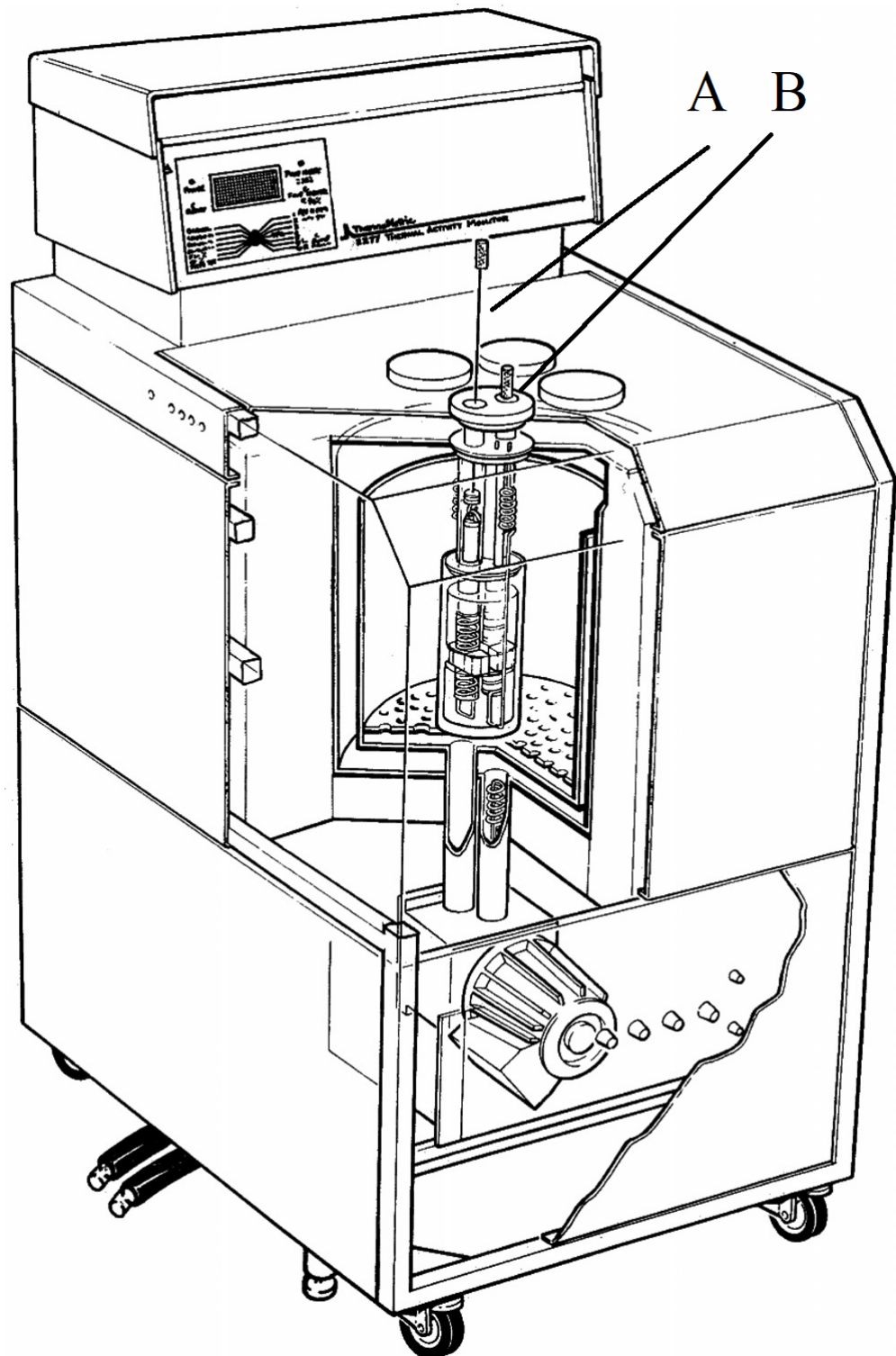
Kemometria pyrkii mallintamaan yhtäläisyyksiä mittausdatassa. Yleensä tähän mallinnukseen tarvitaan vähintään kolme parametria (teho, aika ja lämpötila). Kalorimetrimittauksissa datasta saadaan ainoastaan kaksi ensimmäistä termiä. Kuitenkin tehdyt mittaukset on suoritettu tietyssä lämpötilassa. Tätä voidaan muuttaa seuraaviin mittauksiin ja näitä tuloksia sovittamalla voidaan saada selville näytteen relaatio ulkoympäristöön. Myöskin saatua mittausdataa voidaan analysoida eri metodeilla ja tutkia niiden vaikutusta mittaustuloksiin [10](s.167-169).

2 Mittaukset

Mittaukset suoritetaan käyttäen Thermometric TAM 2277 IMC mittalaitetta. Mittalaitteessa on kaksi kanavaa, mittauskanava sekä referenssikanava (kuva 6). Mittaukset suoritetaan tutkittavalla kondensaatiokovetteisella silikonilla. Kokeessa tutkitaan ristosilloittumista käyttäen kosteusprosentteja 20 %, 40 %, 50 %, 60 %, 80 %. Lisäksi sarvella 1 tehdään mittaus kosteusprosentilla 30 % ja sarvella 2 kosteusprosentilla 45 %, jotta saadaan luotettavampaa tietoa kosteuden ja ristosilloittumisen relaatiosta. Kokeessa kostutus ja kuivausykli tapahtuu 12 tunnin välein. Kokeessa näytettä kostutetaan ja kuivataan 2 kertaa, minkä vuoksi yhden ajon kesto on yli 48 h. Lämpötila pysyy kaikissa mittauksissa samana ja se on 25 °C. Analysoinnissa keskitytään ristosilloittumisen nopeuteen, reaktiossa vapautuneen lämmön määrään sekä massahäviöön. Massahäviön mittaukset suoritettiin Mettler MT5 vaa'alla. Kokeet suoritetaan yhdellä materiaalierällä ja yhdellä referenssinäytteellä, joka ei ristosilloitu.

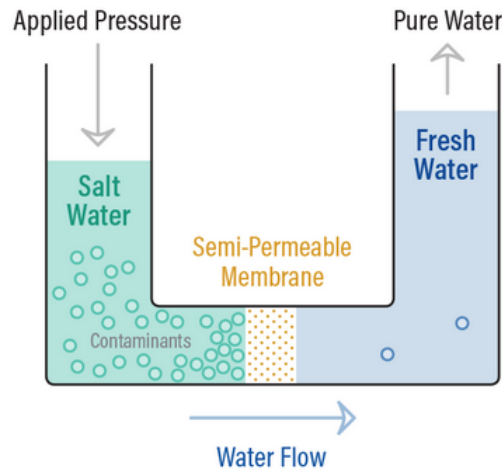
Kostutuksessa käytetään deionisoitua vettä, joka on jatkopuhdistettu RO-vedestä eli käänteisessä osmoosilla valmistetusta vedestä. Osmoosi on luonnon ilmiö, jolla esimerkiksi suolatasapaino tasoittuu. Jos kahden eri pitoisuuden omaavan liuoksen välissä on puoliläpäisevä kalvo, neste liikkuu kalvon läpi kohti suurempaa pitoisuutta tasoittaen liuosten pitoisuuden. Käänteisessä osmoosissa suurempipitoiselle puolelle annetaan painetta ja pakotetaan neste suodattumaan puoliläpäisevän kalvon läpi kohti pienempää pitoisuutta jättäen suolat ja muut epäpuhtauden kalvon toiselle puolelle. Kalvo on sellaista materiaalia, että se päästää vain vesimolekyylejä läpi, mutta ei epäpuhtauksia. Tätä ilmiötä on havainnollistettu kuvassa 7 [25].

Itse kalorimetri on kaasuperfuusiokalorimetri. Tämä tarkoittaa sitä, että kosteuden vieminen näytteelle tapahtuu kaasuvirtauksen avulla. Kaasu ohjataan ensin ensimmäisen kostuttimen läpi, jossa kaasu kyllästetään kuplittamalla se vedessä. Tämän jälkeen kaasu ohjataan toisen kostutuskammion läpi, jossa varmistetaan kaa-



Kuva 6: Havaintokuva kokeessa käytettävästä kalorimetristä. A ja B kuvissa kuvaavat mittauskanavaa ja vertailuampullia [10](s.18).

Reverse Osmosis



Kuva 7: Käänteisosmoosin havainnointikuva [25].

sun kylläisyys. Höyry on jo käytännössä kylläistä ensimmäisen kostuttimen jälkeen, mutta lopullinen kyllästyminen varmistetaan toisella kostuttimella. Kaasuna kokeessa on typpikaasua, jota pumpataan vakionopeudella mikä tässä tapauksessa on 100 ml/h.

2.1 Koejärjestely

Mittauksen työvaiheet tehtiin mahdollisimman samalla syklillä, jotta saataisiin vertailukelpoisia mittaustuloksia. Alla on esitelty mittauksen vaiheet luettelona.

1. Alustettiin mittaohjelma. Mittatietokoneelle asetettiin käytettävät kanavat ja valittiin kostutusta ohjaava aliohjelma koneelta. Ohjelma valittiin sen mukaan, mistä kosteusprosentista oli kyse ja kuinka pitkä sykli haluttiin. Kaikissa mittauksissa käytetään samaa 12 h-sykliä.

2. Mittauspäiväkirjaan kirjattiin tarvittavat tiedot. Näitä on mm. tallenteen nimi, näyte, käyttäjä ja aloitusajat. Tietoja täydennettiin myöhemmin näytteen al-

kuperäisellä ja mittauksen jälkeisellä massalla.

3. Tämän jälkeen valmistettiin näyte. Ensin vaaka nollattiin käyttäen tyhjää upokasta. Näyte valmistettiin käyttäen Perkin Elmerin valmistamaa 50 μ l alumiiniupokasta. Näytteistä halutaan saada mahdollisimman samankokoiset. Tämä toteutettiin käyttäen muovisyylinteriä, johon oli porattu upokkaan kokoinen reikä. Reikä oli sen verran syvä, että upokas saatiin jäämään siihen niin, että vain reunat olivat pinnan tasossa. Tämän ansiosta upokas voitiin täyttää silikonilla ja ylimääräiset silikonit voitiin vetää pois pinnan suuntaisesti isolla spatulalla. Näytteen valmistuksen jälkeen näyte punnittiin ja paino merkittiin mittauspäiväkirjaan.

4. Seuraavaksi näyte voidaan asettaa mittausampulliin. Tämän jälkeen kellon tasaminuutilla käynnistetään ohjelma keräämään nollassa. Mittaus saa olla käynnissä ja samalla vaihdetaan kostutusvesikammioiden vesi. Kammiot imetään kuiviksi käyttäen injektioruiskua ja vettä laitetaan kahteen kostutuskammioon 0,5 ml.

5. Tämän jälkeen mittausampulli lasketaan kalorimetriin. Mittausampullin laskeminen tapahtuu niin, että 8 min mittauksen aloituksen jälkeen sauvasta, jonka päässä mittausampulli sijaitsee, lasketaan 1/3 kalorimetriin. 10 min päästä lasketaan toinen 1/3 kalorimetriin ja vielä 10 min jälkeen lasketaan sarvi kokonaan kalorimetriin ja samaan aikaan lasketaan vertailuampulli, joka on siis tyhjä. Lämpötilan annetaan tasaantua 20 minuuttia, minkä jälkeen aloitetaan mittaus. Tämä aloitusaika kirjataan mittauspäiväkirjaan.

6. Mittauksen päätyttyä sauva otetaan pois kalorimetristä. Upokas näytteineen poistetaan ja punnitaan uudelleen, jotta voidaan laskea mittauksen jälkeinen keskiarvoinen massa. Tätä keskiarvoista massaa käytetään näytteiden massana analysoinnissa.

Mittausten väliaikoina puhdistetaan vaaka ja avustuslaitteet. Kokeessa käytetty silikoni ristosilloittuu eli kovettuu ajan kuluessa ja pesemällä ne aluksi pois käyttäen etanolia (99,5 %) voidaan varmistua etteivät likaiset mittavälineet vaikuta muihin mittauksiin.

3 Tulokset

3.1 Sarvet, kyvetit ja massahäviö

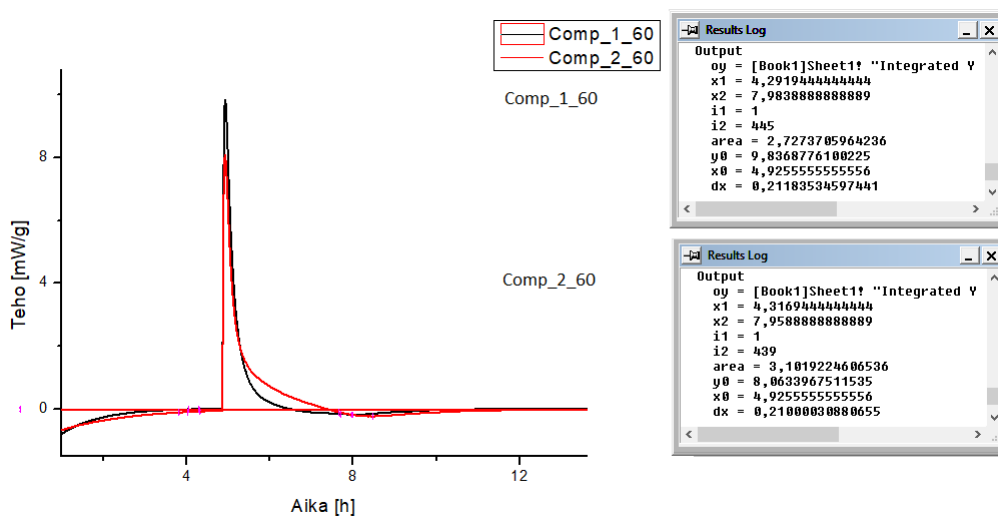
Mittaukset aloitettiin vertaamalla kalorimetrin sarvia 1 ja 2. Molempiin sarviin asetettiin polymeerinäyte ja kosteusprosentiksi 60 %. Tämän jälkeen mittaus ajettiin, jotta voidaan nähdä onko sarvien välillä eroja. Vertaus tehtiin integroimalla ensimmäisen kostutuspiikin saatu energia. Kuvan 8 asteikko on teho ajan funktiona. Integroimalla tämä saadaan muutettua jouleiksi, koska

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Ws.}$$

Tuloksista nähdään, että ero on 0,38 mW/g. Vaikkakin tulokset ovat lähellä toisiaan, niin huomataan että molemmat sarvet ovat yksilöitä. Mittaukset pyrittiin tekemään mahdollisimman toistettavasti, mutta jokainen mittaus on silti aina yksilöllinen. Mittaukset päätetään suorittaa kaikilla kosteusprosentteilla molemmissa sarvissa. Sarvien tuloksia voidaan verrata toisiinsa, jotta voidaan nähdä mahdolliset mittausvirheet ja poikkeavuudet. Kuitenkin molempien sarvien dataa käsitellään erikseen, koska sarvet ovat itsenäisiä ja niiden sensorit ym. mittaosat ovat erilaisia, joten emme voi olettaa niiden antavan täysin samaa tulosta.

Näytteiden massat mitattiin ennen ja jälkeen mittauksen. Tätä massalukemaa voidaan pitää hyvänä vertailukohtana sille, ovatko näytteen samankokoisia ja on-



Kuva 8: Sarvien vertailu tehon suhteen 60 % kostutuksella tutkittavalle näytteelle. Kuvaajaan on laskettu teho suhteutettuna näytteen keskiarvoiseen massaan.

ko näytteen asettelu onnistunut vai onko esimerkiksi seinämiin jäänyt näytettä. Lisäksi näytteen massasta osa lähtee ristosilloitusreaktion johdosta, kun etikahappo lähtee näytteestä kosteuden vaikutuksesta. Asetettaessa näytettä osa tahmeasta polymeeristä tarttuu pinsetteihin, näytteenpitimen reunaan tai muualle. Sen vuoksi luotettava massahäviö saadaan asettamalla polymeerinäyte mittaupokkaan ja mittaamalla näytteen paino ajanhetkenä 0 h, 27 h, 48 h. Massahäviötä saadaan luotettavasti mitattua käyttäen Mettler MT5 vaakaa. Tätä toistetaan viisi kertaa saadaksemme jokseenkin luotettava prosenttiluku massahäviölle.

Massahäviö mitattiin punnitsemalla 5 eri näytettä työssä käytettäviin alumiinipokkaisiin. Vaaka nollattiin ja näytteet punnittiin. Sitten ne asetettiin eksikaattoriin, jonka pohjalle asetettiin kylläinen magnesiumkloridiliuos, joka pitää eksikaattorin kosteuden noin 33 % (33,07 % lämpötilassa 20 °C) [26]. Mittaushuoneen kosteusprosentti on asetettu ilmanvaihdolla 36 %:iin. Näin eksikaattorin tilanne vastaa melko lailla näytteenasettamistilannetta. Mittaushuoneen lämpötilaa pyrittiin pitämään 23,2°C.

Taulukkoon II on merkattu mitatut massat ja mittausaikapisteet. Kuten tau-

Taulukko II: Massahäviöt viidelle eri näytteelle sekä niiden keskiarvo.

Näyte	0 h [mg]	27 h [mg]	Massahäviö [%]	48 h [mg]	Massahäviö [%]
1	102,00	98,32	3,6	98,27	3,7
2	117,78	113,41	3,7	113,37	3,7
3	109,12	105,77	3,1	105,76	3,1
4	126, 84	122,55	3,4	122, 49	3,4
5	110,97	107,45	3,2	107,37	3,2
Keskiarvo			3,4		3,42

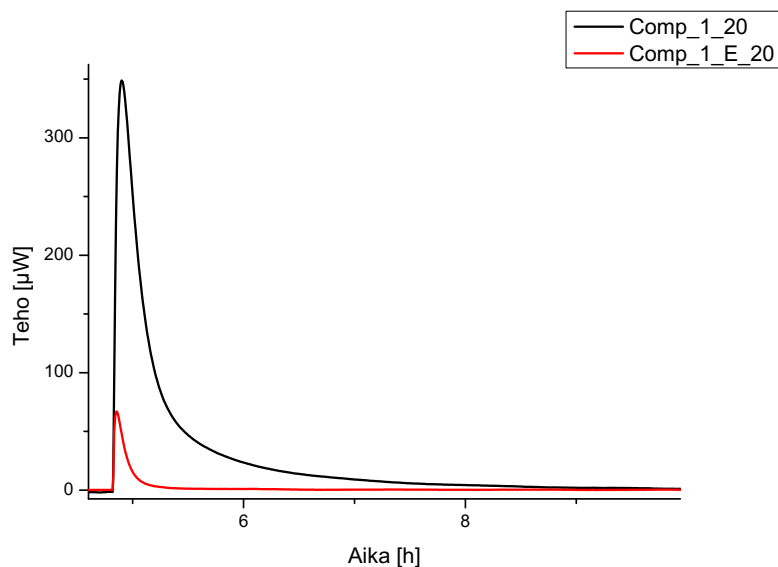
lukosta näemme, melkein kaikki massahäviöstä on tapahtunut ensimmäisen vuorokauden aikana. Tämä tulos vastasi oletuksia, koska tutkittava näyte alkaa ristosilloittua heti kun se pääsee kosketuksiin kosteuden kanssa. Reaktiopesus on alussa suurempaa, kun näytteen pinta reagoi kosteuden kanssa. Upokkaassa olevalla näytteellä ei ole muita vaihtoehtoja reagoida ympäröivän kosteuden kanssa kuin pinnasta. Siksi reagointinopeus hidastuu, kun etikkahappoa diffundoituu aina syvemmältä näytteestä, mitä pidemmälle aika kuluu. Kun näyte ristosilloittuu, se muodostaa pitkiä polymeeriketjuja, jotka liittyvät toisiinsa kovalenttisillä sidoksilla. Näiden ketjujen ei ole silloittumisen jälkeen mahdollista mennä toistensa lomitse, minkä johdosta materiaali alkaa muodostaa verkkomaista rakennetta. Tämä voi olla yksi syy, miksi suurin osa massahäviöstä tapahtuu ensimmäisen vuorokauden aikana. Varsinaiset mittaukset kestävät 50 tuntia ja samalla tavalla hypoteesinä on, että suurin osa energiasta havaitaan ensimmäisen vuorokauden aikana.

3.2 Näytteiden mittaukset

Näytteillä ajettiin kosteudet 20 %,40 %,50 %,60 %,80 % sekä lisämittaukset 30 % sarvi 1 ja 45 % sarvi 2. Sarvet ovat itsenäisiä, mutta niin ovat myös kostutukset. Jo-

kaisessa mittauksessa sarven referenssipuolelle asetetaan tyhjä metalliampulli, jotta mittauksesta voidaan vähentää mitta-astian tuoma ero mittauksiin. Näytettä kuitenkin kostutetaan eri kosteusprosentteilla. Tämän johdosta kosteus sitoutuu mitta-astian seinämiin sekä mittausupokkaaseen eri tavoin, jonka vuoksi mitataan myöskin referenssimittauksia niin, että asetetaan mittasarveen tyhjä mittausupokas. Nämä voidaan vähentää alkuperäisestä mittauksesta, jotta saadaan pelkkä näytteen vaikutus havaittuun signaaliin. Lisäksi kun tutkitaan näytettä, niin näytteessä tapahtuu muutakin kemiallista aktiivisuutta, kuin ristosilloittumisreaktio. Näin emme voi tietää mittausdatasta, mikä energia on tullut ristosilloittumisesta. Tämän vuoksi mittaamme myöskin referenssinäytteen, joka ei ristosilloitu. Tämän referenssin avulla saamme tietää mikä energiamäärä on tullut muusta kuin ristosilloittumisesta.

Lasketaan ensin energiamäärä, joka saadaan sarvien kostutuksessa. Nämä tulokset on koottu taulukoihin III-VI. Kuvassa 9 on esitetty esimerkki näytemittauksen ja tyhjän mittauksen erosta.



Kuva 9: Esimerkki tyhjän mittauksen ja näytemittauksen erosta. Kuvassa sarven 1 mittaus kosteusprosentilla 20 %.

Laskut suoritetaan niin, että ensimmäinen ja toinen kostutuspiikki integroi-

daan ja alasta saadaan energiamäärä tyhjälle mittaukselle ja näytemittaukselle. Sen jälkeen nämä miinustetaan toisistaan. Esimerkiksi kuvan 9 tapauksessa integrointi suoritetaan nollassa asti lähtien ennen kostutusta. Alla on erimerkkinä laskettu ensimmäiselle kostutukselle.

$$\int_{t_1}^{t_2} \Phi_{\text{mittaus}} dt - \int_{t_1}^{t_2} \Phi_{\text{tyhjä}} dt = \int_{t_1}^{t_2} \Phi_{\text{näyte}} dt$$

$$\int_{4,8\text{h}}^{8,6\text{h}} \Phi_{\text{mittaus}} dt - \int_{4,8\text{h}}^{8,6\text{h}} \Phi_{\text{tyhjä}} dt = \int_{4,8\text{h}}^{8,6\text{h}} \Phi_{\text{näyte}} dt$$

$$141,77 \mu\text{Wh} - 10,96 \mu\text{Wh} = 130,81 \mu\text{Wh}.$$

Koska ampullit olivat tyhjiä, niin energioita verrataan toisiinsa ilman suhteutusta massoihin. Kun energiaerot on saatu, niin lasketaan kostutukselle vielä energia suhteutettuna massaan. Tässä kostutuksessa sarven 1 näytemassa oli 77,68 mg. Lisäksi kuvaajasta integroidessa ajan yksikkönä oli tunti. Näin ollen energiaksi saadaan

$$\frac{130,81 \mu\text{Wh}}{77,68 \text{ mg}} = \frac{(130,81 \times 60 \times 60) \text{Ws}}{(77,68 \times 1000) \text{g}} = 6,06 \text{ J/g}.$$

Taulukko III: Integroidut energiat tyhjiille ajoille ja mittauksille sekä niistä lasketut energiat sarven 1 mittauksissa ensimmäisessä kostutuksessa.

Kosteus [%]	Integ.rajat [h]	Massa [mg]	Näyte [μWh]	Tyhjä [μWh]	E_{mit} [J/g]
20	4,80-8,68	77,68	141,77	10,96	6,06
30	4,75-8,10	81,83	109,24	20,53	3,90
40	4,75-8,72	84,13	168,37	17,09	6,47
50	4,74-8,00	84,15	242,62	20,60	9,50
60	4,80-6,40	77,83	224,19	24,22	9,25
80	4,80-7,13	77,05	310,28	46,30	12,33

Taulukko IV: Integroidut energiat tyhjille ajoille ja mittauksille sekä niistä lasketut energiat sarven 1 mittauksissa toisessa kostutuksessa.

Kosteus [%]	Integ.rajat [h]	Massa [mg]	Näyte [μ Wh]	Tyhjä [μ Wh]	E_{mit} [J/g]
20	28,74-32,30	77,68	30,81	10,75	0,93
30	28,77-30,28	81,83	22,50	15,58	0,30
40	28,72-31,00	84,13	33,27	15,80	0,74
50	28,77-30,13	84,15	34,56	18,56	0,68
60	28,78-30,50	77,83	57,28	23,40	1,57
80	28,73-30,98	77,05	82,05	44,60	1,75

Taulukko V: Integroidut energiat tyhjille ajoille ja mittauksille sekä niistä lasketut energiat sarven 2 mittauksissa ensimmäisessä kostutuksessa.

Kosteus [%]	Integ.rajat [h]	Massa [mg]	Näyte [μ Wh]	Tyhjä [μ Wh]	E_{mit} [J/g]
20	4,80-8,52	75,66	138,31	15,40	5,85
40	4,77-6,70	78,16	175,32	21,78	7,07
45	4,74-7,55	84,66	196,12	24,72	7,29
50	4,70-7,45	80,77	252,31	25,87	10,09
60	4,80-7,32	79,11	251,73	30,97	10,05
80	4,75-7,03	84,42	337,07	41,54	12,60

Taulukko VI: Integroidut energiat tyhjille ajoille ja mittauksille sekä niistä lasketut energiat sarven 2 mittauksissa toisessa kostutuksessa.

Kosteus [%]	Integ.rajat [h]	Massa [mg]	Näyte [μ Wh]	Tyhjä [μ Wh]	E_{mit} [J/g]
20	28,76-31,00	75,66	29,31	14,26	0,72
40	28,70-30,21	78,16	39,00	20,58	0,85
45	28,75-30,43	84,66	45,06	23,12	0,93
50	28,75-30,14	80,77	47,23	23,41	1,06
60	28,69-32,76	79,11	88,49	29,45	2,40
80	28,73-30,13	84,42	84,61	37,88	1,99

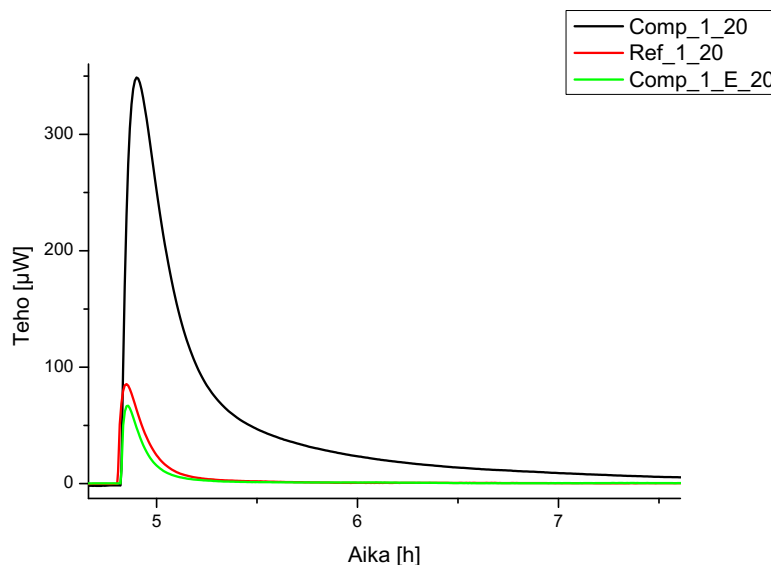
3.3 Mittausten vertailu referenssinäytteeseen

Seuraavaksi laskettiin saadaanko referenssinäytteen avulla laskettua ristosilloittumisesta vapautuva energia. Laskut suoritetaan edellisten laskujen ja integraalirajojen pohjalta, jotta tuloksista saadaan vertailukelpoiset. Nyt integroidaan referenssinäyte ja lasketaan energiamäärä suhteutettuna näytemassaan. Tämä energia vähennetään näytteen antamasta energiamäärästä ja tulokset kootaan taulukoihin VII-X. Tässä laskussa tyhjää upokasta ei vähennetä mittauksista, koska referenssinäyte asetettiin samanlaiseen upokkaaseen, joten upokas ei vaikuta tuloksiin. Lasketaan esimerkkinä sarven 1 mittaus 20 % kosteudessa.

$$E_{näyte} - \frac{\int_{t_1}^{t_2} \Phi_{ref} dt}{m_{ref}} = E_{ristisil}.$$

$$\frac{(141,77 \times 60 \times 60)Ws}{(77,68 \times 1000)g} - \frac{(15,64 \times 60 \times 60)Ws}{(90,90 \times 1000)g} = 5,95 \text{ J/g}.$$

Referenssinäyte oli myöskin silikonimateriaalia, mutta se ei ristosilloittunut lainkaan. Tämän vuoksi kosteus ei aiheuta näytteessä energiapiikkiä, koska kemiallisia



Kuva 10: Esimerkki tyhjän mittauksen, referenssimittauksen ja näytemittauksen eroista. Kuvassa sarven 1 mittaus kosteusprosentilla 20 %.

reaktioita ei tapahdu. Samalla tavalla kuin tyhjän ampullin mittauksessa, niin referenssinäytteenkin kanssa havaitaan kuitenkin jonkinlaista energiasignaalia. Tämäkin johtuu vesimolekyylien sitoutumisesta näytteen pinnalle. Referenssinäyte oli kovempaa silikonimateriaalia kuin tutkittava näyte ja näytevalmistuksessa pinnasta ei saatu tehtyä samalla tavalla tasaista. Tämän johdosta topografinen rakenne referenssinäytteessä oli vaihtelevampi.

Oletuksena mittauksessa on, että referenssinäyte antaa yhtä suuren energiapiikin kuin tyhjän ampullin mittaaminen tai vähän suuremman, riippuen referenssinäytteen painosta ja muodosta. Tämä oletus piti paikkansa kaikkiin mittauksiin paitsi mitattaessa 40 %:n kosteudella sarven 1 kanssa. Tämän johdosta tämä mittaus uusittiin. Uusi mittaus antoi oletuksen mukaisen tuloksen. Vanha mittaus hylättiin ja datan käsittelyyn otettiin uusi mittaus, joka nimettiin tunnistettavasti.

Mittaukset suoritettiin eri sarvilla, jotta nähdään ovatko mittaukset luotettavia ja samalla voidaan verrata sarvien eroja. Mittauksen kokonaisenergia on ensimmäisen ja toisen kostutuksen summa, jotka on ilmoitettu molemmille sarville

Taulukko VII: Integroidut energiat referenssimittauksille ja niistä sekä näyteajoista lasketut ristosilloittumisenergiat sarven 1 mittauksissa ensimmäisessä kostutuksessa.

Kosteus [%]	Integ.rajat [h]	Massa _{ref} [mg]	Ref. [μ Wh]	E_{ref} [J/g]	E_{rist} [J/g]
20	4,80-8,68	90,90	15,64	0,62	5,95
30	4,75-8,10	85,83	28,00	1,17	3,63
40	4,75-8,72	84,50	25,73	1,10	6,10
50	4,74-8,00	83,32	28,30	1,22	9,16
60	4,80-6,40	88,00	33,74	1,38	8,99
80	4,80-7,13	80,11	60,13	2,70	11,80

Taulukko VIII: Integroidut energiat referenssimittauksille ja niistä sekä näyteajoista lasketut ristosilloittumisenergiat sarven 1 mittauksissa toisessa kostutuksessa.

Kosteus [%]	Integ.rajat [h]	Massa _{ref} [mg]	Ref. [μ Wh]	E_{ref} [J/g]	E_{rist} [J/g]
20	28,74-32,30	90,90	15,27	0,60	0,82
30	28,77-30,28	85,83	23,55	1,03	0
40	28,72-31,00	84,50	25,58	1,09	0,33
50	28,77-30,13	83,32	26,71	1,15	0,32
60	28,78-30,50	88,00	33,57	1,37	1,28
80	28,73-30,98	80,11	59,82	2,68	1,15

taulukossa XI.

Taulukko IX: Integroidut energiat referenssimittauksille ja niistä sekä näyteajoista lasketut ristosilloittumisenergiat sarven 2 mittauksissa ensimmäisessä kostutuksessa.

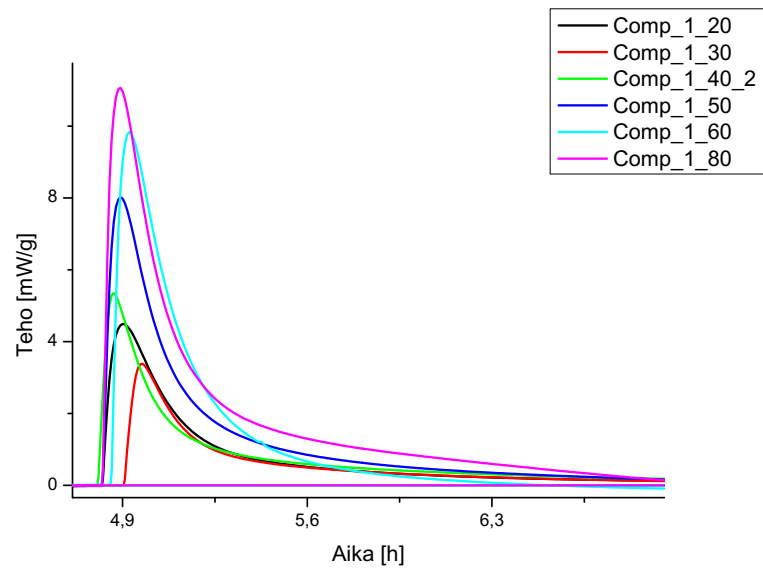
Kosteus [%]	Integ.rajat [h]	Massa _{ref} [mg]	Ref. [μ Wh]	E _{ref} [J/g]	E _{rist} [J/g]
20	4,80-8,52	92,55	19,96	0,78	5,80
40	4,77-6,70	87,81	31,95	1,31	6,77
45	4,74-7,55	71,96	33,74	1,68	6,65
50	4,70-7,45	79,69	36,91	1,66	9,59
60	4,80-7,32	76,05	38,38	1,82	9,64
80	4,75-7,03	87,27	60,65	2,50	11,87

Taulukko X: Integroidut energiat referenssimittauksille ja niistä sekä näyteajoista lasketut ristosilloittumisenergiat sarven 2 mittauksissa toisessa kostutuksessa.

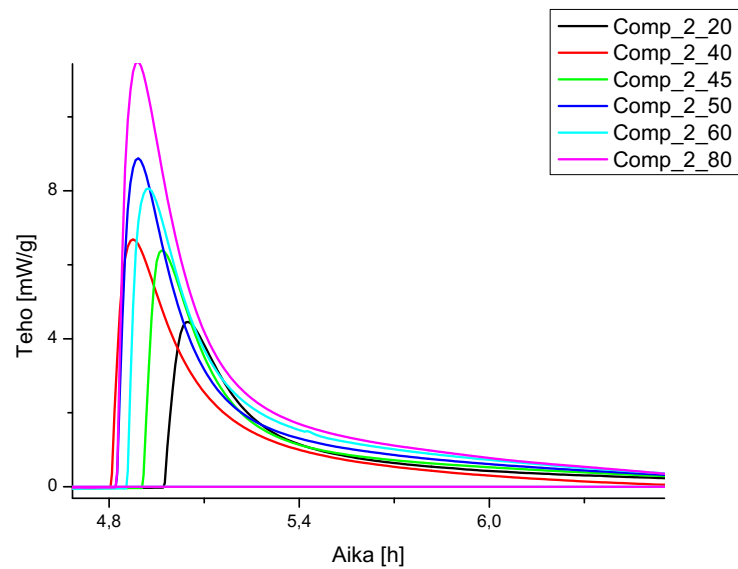
Kosteus [%]	Integ.rajat [h]	Massa _{ref} [mg]	Ref. [μ Wh]	E _{ref} [J/g]	E _{rist} [J/g]
20	28,76-31,00	92,55	19,16	0,75	0,64
40	28,70-30,21	87,81	31,18	1,28	0,52
45	28,75-30,43	71,96	32,28	1,61	0,30
50	28,75-30,14	79,69	34,66	1,57	0,54
60	28,69-32,76	76,05	38,45	1,82	2,21
80	28,73-30,13	87,27	54,48	2,25	1,36

3.4 Tulosten vertailu

Näiden tulosten perusteella näyttää siltä, että havaittu energia kasvaa kosteusprosentin kasvaessa. Taulukkoa XI tarkastellessa energia näyttää kasvavan melko tasaisesti. Kuitenkin mittausten aikana kostutuksesta johtuvan energiapiikin aika vaihteli melko paljon. Kuvissa 11 ja 12 on esitetty sarvien kostutuksia samassa kuvaajassa, jotta voidaan verrata energiapiikin kokoa ja aikaa jolloin signaalia havaitaan.



Kuva 11: Kuva sarven 1 ensimmäisen kostutuksen mittauksista niin, että energiat on muutettu mW/g muotoon.

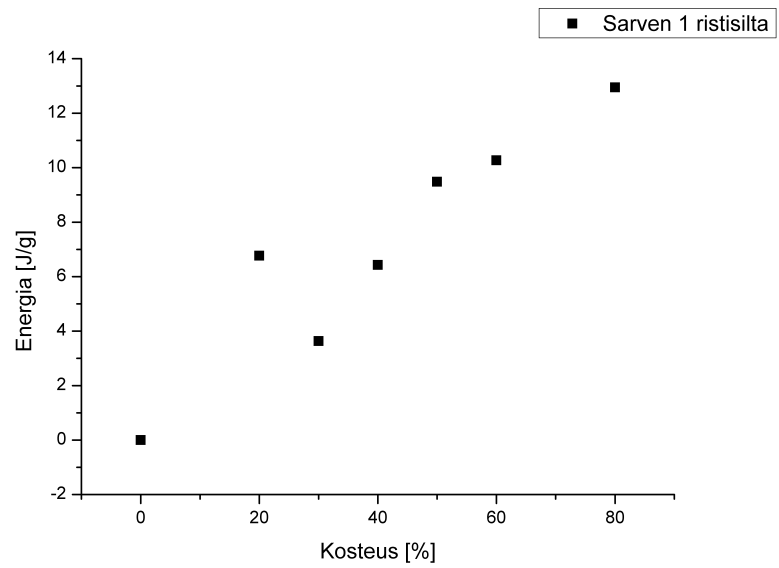


Kuva 12: Kuva sarven 2 ensimmäisen kostutuksen mittauksista niin, että energiat on muutettu mW/g muotoon.

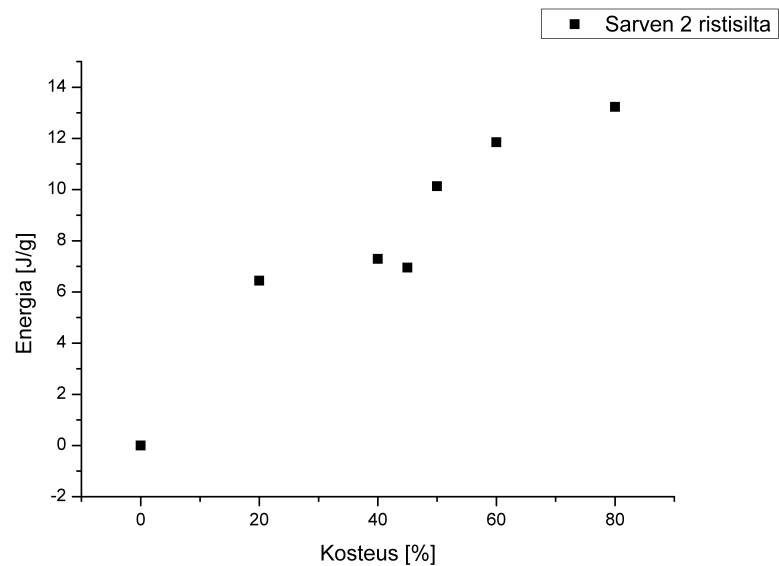
Taulukko XI: Lasketut ristosilloittumisenergiat sarven 1 ja sarven 2 mittauksissa.

Kosteus [%]	$E_{\text{rist,sarvi 1}}$ [J/g]	$E_{\text{rist,sarvi 2}}$ [J/g]
20	6,77	6,44
30	3,63	
40	6,43	7,29
45		6,95
50	9,48	10,13
60	10,27	11,85
80	12,95	13,23

Vertaamalla kuvia 11 ja 12 sekä tarkastelemalla kuvia 13 ja 14 huomaamme, että näytteestä vapautuva energia kasvaa kosteusprosentin kasvaessa. Kuvaajassa 13 ja 14 näkyy, että energia käyttäytyisi porrasmaisesti kosteuden funktiona. Molempien sarvien tapauksessa ristosilloittumisen kuvaajiin (kuva 13 ja 14) sovitetaan eksponenttifuntio ($Ae^{-x/b}+y_0$) kosteusprosentin 40 % jälkeisiin pisteisiin. Maksimientalpiaksi (kosteus 100 %) molempien sarvien tapauksessa tulee ekstrapoloimalla n. 14 J/g.



Kuva 13: Sarven 1 lasketut ristosilloittumisenergiat kosteuden funktiona.



Kuva 14: Sarven 2 lasketut ristosilloittumisenergiat kosteuden funktiona.

3.5 Kinetiikka

Tutkittavan näytteen kinetiikkaa tarkasteltiin konversiokäyrän avulla. Konversiokäyrän avulla voimme määrittellä reaktion etenemisasteen tietyllä ajanhetkellä. Konversioaste määritetään yhtälöllä

$$\alpha_i = \frac{A_i}{A_{tot}}, \quad (7)$$

missä α_i on konversio ajanhetkellä i , A_i on IMC:n signaalipiikin pinta-ala välillä $[t_1, t_i]$ ja A_{tot} on IMC:n signaalipiikin kokonaispinta-ala välillä $[t_1, t_2]$. t_1 tarkoittaa ajanhetkeä, jolloin näytteen kostutus on alkanut ja signaali nousee nollassa yläpuolelle. t_2 puolestaan tarkoittaa ajanhetkeä, kun signaali laskee takaisin nollassa. Tällainen signaalipiikki on esitetty esimerkiksi kuvassa 12.

Termisten prosessien reaktionopeus voidaan selvittää derivoimalla konversio ajan suhteen ja konversiota parametrisoidaan yhtälöllä

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(a), \quad (8)$$

jossa t on aika, T on lämpötila, $f(a)$ on jokin reaktiomallia kuvaava yhtälö ja $k(T)$ on reaktion nopeusvakio. $k(T)$ esitetään yleensä käyttäytyvän Arrheniuksen käyrän mukaan ja se saadaan muotoon

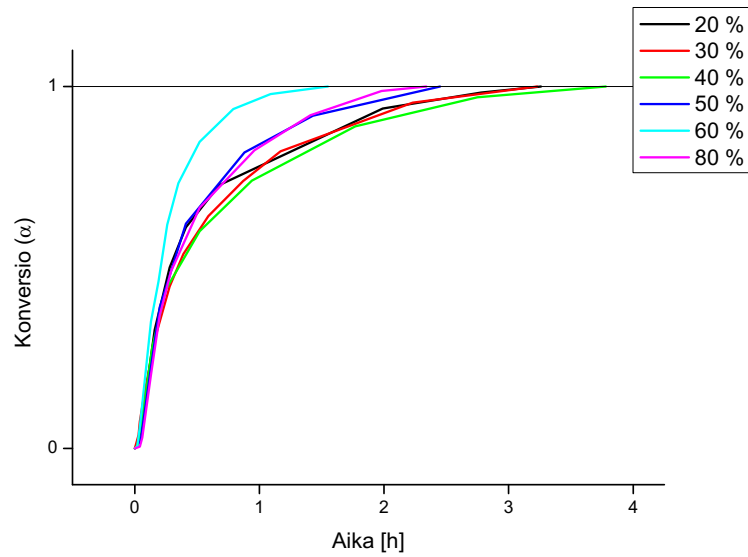
$$k(T) = Ze^{-E_a/RT}. \quad (9)$$

Tässä Z on Arrheniuksen taajuuskerroin (1/s), E_a on aktivaatioenergia (J/mol) ja R on kaasuvakio (8,314 J/mol K) [27]. Koska kyseessä on isoterminen prosessi, voidaan yhtälöä 9 kuvata vakiolla C . Yhdistämällä yhtälöt (8) ja (9) saamme

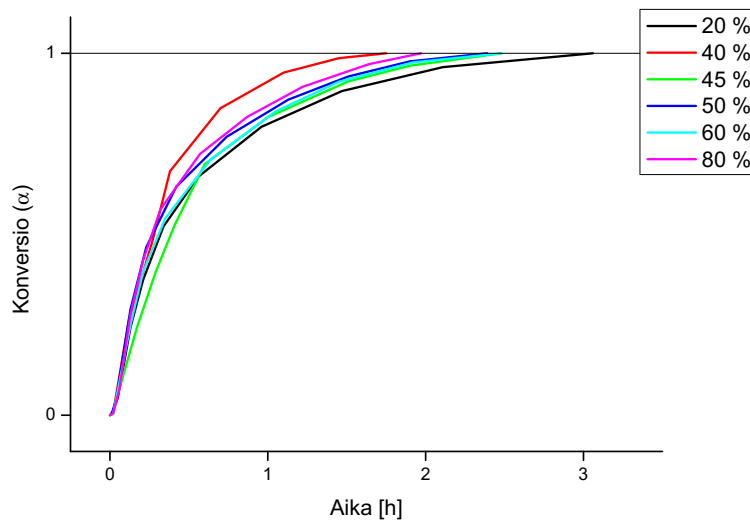
$$\frac{d\alpha}{dt} = C f(a). \quad (10)$$

Reaktion kulkua tarkasteltiin integroimalla tutkittavan materiaalin ensimmäisen kostutuksen piikki eri ajanhetkillä kaikille kosteusprosentteille. Tämä analyysi tehtiin molemmille sarville erikseen. Ajanhetki t_1 oli aina jokaisella sarvella nollassa

ja piste t_2 oli se ajanhetki, jolloin konversioksi saatiin arvo 1. Saadut tulokset esitetään graafisesti kuvissa 15 ja 16. Kuvassa on piirretty konversio ajan funktiona molemmille sarville erikseen. Käyrät on tehty niin, että jokaiselle kostutukselle on laskettu omat käyränsä ja ne on piirretty samaan kuvaajaan sarvien mukaan.



Kuva 15: Sarven 1 konversiokäyrä laskettuna kaavan (7) avulla.



Kuva 16: Sarven 2 konversiokäyrä laskettuna kaavan (7) avulla.

4 Pohdinta ja omat päätelmät

Työn tarkoituksena oli tutkia, voiko isotermistä mikrokolorimetriä käyttää kondensaatiokovetteisen silikonin ristosilloittumisen seuraamiseen. Vaikka mittaukset ovat pitkäkestoisia, niin yleisesti IMC soveltui tähän tarkoitukseen hyvin.

Ristosilloittumisen kinetiikka ei ollut niin suoraviivaista kuin ajateltiin. Kokeen alussa oli tarkoitus tehdä mittaukset vain viidellä eri kosteusprosentilla. IMC:llä mitatun signaalin pinta-alan havaittiin kasvavan monotonisesti kosteuden funktiona. Mitä enemmän kosteutta sitä suurempi signaali havaittiin. Kuitenkin riippuvuudesta oli vaikea vetää varmoja johtopäätöksiä näillä mittauspisteillä. Siksi päätettiin lisätä kaksi eri kosteusprosenttia, yksi kummallekin sarvelle tehtäväksi. Näiden mittausten jälkeen näyttää, että kosteuden relaatio menisikin portaittain. Kuvassa 13 ja 14 näkyy, että tutkittavalla näytteellä olisi saturaatiopisteitä. Piste (0,0) oli lisätty sillä oletuksella, ettei ristosilloittumista tapahtuisi jos yhtään kosteutta ei olisi. Todellisuudessa tällaista tilannetta ei saataisi tehtyä, koska mittalaitteen sisällä olisi aina hieman kosteutta, joka aloittaisi reaktion ja havaitsisimme jonkinlaista signaa-

lia.

Kinetiikan tutkimista jatkettiin kappaleessa 3.5. Kinetiikkakäyrät kertovat konversioasteesta jokaisella ajanhetkellä. Vertaillen eri kostutuksia huomataan, että eri sarvien kostutukset saavuttavat täyden konversioasteensa eri ajanhetkillä. Kuvia 15 ja 16 tarkastellessa huomataan myös, että kosteusprosentteista ei pysty tekemään loogisia johtopäätöksiä kinetiikkaan liittyen. Kuitenkin käyrät käyttäytyivät samalla tavalla ja käyrän loppumuoto riippui voimakkaasti signaalin laskun nopeudesta.

Sytä, miksi ristosilloittuminen käyttäytyisi porrasmaisesti, on vaikea tämän tutkimuksen pohjalta sanoa. Voi olla että tietyillä kosteusväleillä vesi ei pysty muodostamaan enempää ristosilloittumisreaktioita näytteen kanssa, vaikka kosteutta lisättäisiinkin. Reaktioiden määrä lisääntyy vasta kun kosteus pääsee seuraavaan kerrokseen, kun kosteutta kasvatetaan. Käyrän 13 ja 14 saturoituminen oli odotettavissa, koska aineelle tulee piste, jolloin ei ole enää montaa vapaata kohtaa, johon kosteus pääsisi reagoimaan ja siksi kosteuden lisääminen ei lisää saadun signaalin määrää.

Muutakin kokeellisesti määritetystä tuloksesta huomattiin. Tutkittavan näytteen massahäviöksi oli ilmoitettu 4 % [28]. Saatujen viiden mittapisteen avulla saatiin massahäviön keskiarvoksi 3,42 %, joka oli lähellä ilmoitettua arvoa. Lisäämällä mittapisteitä olisi massahäviöön saatu tilastollista tarkkuutta.

IMC:n mittauksissa käytettiin kuutta eri kosteutta / sarvi. Jos kostutuksia mitattaisiin 5-10 kostutusprosentin välein ja samaa kosteutta toistettaisiin, saataisiin todennäköisesti todella tarkka kuva tutkittavasta näytteestä. Tutkijan harmiksi se vie paljon aikaa, mikä voikin olla yksi syy, miksei tätä kyseistä mittaustapaa ole käytetty tämäläisissä tutkimuksissa.

Ristosilloittumiskinetiikan tutkimisen tueksi voisi lisätä termooanalyttisiä menetelmiä, kuten DSC:n, jotta näitä voisi vertailla keskenään. Ristosilloittumisen jälkeen aineen fysikaaliset ominaisuudet muuttuvat ja molekyyli rakenne tiivistyy. Tämäläisissä tutkimuksissa olisi hyvä lisätä kaksi tai kolme eri mittaustapaa, jotta analysointi

olisi helpompaa.

5 Yhteenveto

IMC:n käyttö ristisilloittumisen tutkimuksessa vaikuttaa lupaavalta. IMC:tä käytettäessä tutkimussuunnitelma on tehtävä huolellisesti, jotta tuloksista saataisiin mahdollisimman luotettavat. Tässä työssä lisämittaukset tehtiin jälkeinpäin, jolloin tutkittavassa näytteessä ristisilloittumisreaktiota oli jo päässyt muodostumaan eikä lisämittauksen lähtöasetelma vastannut alkuperäisiä mittauksia. Tämä näkyy kuvaajissa 13 ja 14 niin, että kuvaajassa näyttää tulevan vähemmän signaalia isomalla kosteusprosentilla.

Ristisilloittumistutkimuksia olisi hyvä jatkaa useammilla mittauspisteillä. Kosteusprosentti on kaasuperfuusikalorimetrissä todella tarkka, joten mittausväli voi olla 5 % tai pienempikin. Lisäksi mittapisteitä olisi hyvä lisätä, jotta tilastollista luotettavuutta saataisiin. Tutkimuksen suunnitteleminen on vaikeaa, jotta kaikki mittaukset olisivat vertailukelpoisia. Lähtien näytteen valmistuksesta monta asiaa voisi tehdä toisella tavalla, joten siksi tarkka mittausjärjestely sopii IMC:lle hyvin.

Tilastollista varmuutta saataisiin myös konversiokäyriin, jos tutkittavat kostutusprosentit toistettaisiin useammin kuin kerran. Koska mittaukset suoritettiin vain kerran jokaiselle kostutusprosentille, mittauksista ei voi vetää varmoja johtopäätöksiä ja konversiokäyrien muoto riippui vielä liian paljon yksittäisten IMC mittauksien vaihteluista. Reaktioaika, ennen kuin täysi konversioaste saavutettiin, vaihteli 1,5-4 h välillä. Käyrien melko samanlainen käyttäytyminen viittaa diffuusion voimakkaaseen vaikutukseen reaktion etenemisessä ja kosteutta lisäämällä reaktion nopeuteen ei voida näiden tulosten perusteella paljoa vaikuttaa.

Viitteet

- [1] Phase Change and Latent Heat. Viitattu [www-osoitteeseen: https://courses.lumenlearning.com/boundless-physics/chapter/phase-change-and-latent-heat/](https://courses.lumenlearning.com/boundless-physics/chapter/phase-change-and-latent-heat/) 11.19.2018.
- [2] H. K. Cammenga ja M. Epple, Basic Principles of Thermoanalytical Techniques and Their Applications in Preparative Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition in English*; **34**, 1171 (1995).
- [3] A. Colas ja J. Curtis, Silicone Biomaterials : History and Chemistry Medical Applications of Silicones Dow Corning Corporation Biomaterials Science, 2 nd Edition (2004).
- [4] The Editors of Encyclopædia Britannica, Covalent bond — chemistry — Britannica.com. Viitattu [www-osoitteeseen: https://www.britannica.com/science/covalent-bond](https://www.britannica.com/science/covalent-bond) 22.1.2018.
- [5] A. M. Helmenstine, What Is a Polar Bond? Definition and Examples. Viitattu [www-osoitteeseen: https://www.thoughtco.com/definition-of-polar-bond-and-examples-605530](https://www.thoughtco.com/definition-of-polar-bond-and-examples-605530) 22.1.2018.
- [6] E. Table, Electronegativity Table of the Elements. Viitattu [www-osoitteeseen: http://www.tutor-homework.com/Chemistry_Help/electronegativity_table/electronegativity.html](http://www.tutor-homework.com/Chemistry_Help/electronegativity_table/electronegativity.html) 3.10.2018.
- [7] Alan N. Gent, Elastomer — chemical compound. Viitattu [www-osoitteeseen: https://www.britannica.com/science/elastomer](https://www.britannica.com/science/elastomer) 22.1.2018.

- [8] Chemistry of Crosslinking, *Scientific Thermo Fisher*. Viitattu www-osoitteeseen: <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/chemistry-crosslinking.html#1> 31.1.2018.
- [9] B. C. Reed, Polymer Cross-linking, *The Physics of the Manhattan Project*; 1-222 1 (2015).
- [10] S. Gaisford ja M. O'Neill, Pharmaceutical Isothermal Calorimetry, *Informa Healthcare USA, Inc.* (2006).
- [11] G. W. Drake, Thermodynamics — Laws, Definition, & Equations. Viitattu www-osoitteeseen: <https://www.britannica.com/science/thermodynamics> 22.10.2018.
- [12] C. Deziel, What is an Endothermic Reaction. Viitattu www-osoitteeseen: <https://sciencing.com/what-is-an-endothermic-reaction-13712135.html> 22.10.2018.
- [13] Thermodynamic Relationships. Viitattu www-osoitteeseen: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/inteng.html> 22.10.2018.
- [14] A. Helmenstine, Enthalpy Definition in Chemistry and Physics, *ThoughtCo*. Viitattu www-osoitteeseen: <https://www.thoughtco.com/definition-of-enthalpy-605091> 22.10.2018.
- [15] C. Tracy ja R. Singh, Heat Capacity - Chemistry LibreTexts, *MindTouch*. Viitattu www-osoitteeseen: [https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Thermodynamics/Calorimetry/Heat_Capacity](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Calorimetry/Heat_Capacity) 3.10.2018.

- [16] ICH, Guidance for Industry, Q1A(R2) Stability Testing of New Drug Substances and Products; Revision 2, November (2003).
- [17] C. Chich, Calorimetry - Measuring Heats of Reactions, *University of Waterloo*, (2017).
- [18] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsieh ja Y.-W. Chen, Thermally reversible cross-linked polyamides and thermo-responsive gels by means of Diels Alder reaction, *Polymer*; **47**, 2581, (2006).
- [19] Thermogravimetry, *Linseis*. Viitattu [www-osoitteeseen: https://www.linseis.com/en/our-products/thermogravimetry/](http://www.linseis.com/en/our-products/thermogravimetry/) 5.10.2018.
- [20] D. J. Merline, S. Vukusic ja A. A. Abdala, Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism, *Polymer Journal*; **45**, 413, (2013).
- [21] S. Weckmann, Dynamic Electrothermal Model of a Sputtered Thermopile Thermal Radiation Detector for Earth Radiation Budget Applications, *NASA Technical Reports Server*; 16, (1997).
- [22] M. Hayaty, M. H. Beheshty ja M. Esfandeh, Isothermal differential scanning calorimetry study of a glass/epoxy prepreg, *Polymers for Advanced Technologies*; **22**, 1001, (2011).
- [23] What are Prepregs — Fiber Glast. Viitattu [www-osoitteeseen: https://www.fibreglast.com/product/about-prepregs/Learning_Center](https://www.fibreglast.com/product/about-prepregs/Learning_Center) 22.10.2018.
- [24] A. L. Smith, H. Shirazi ja S. R. Mulligan, Drop Calorimeter Student Handout, 373.

- [25] Puretec Industrial Water, What is Reverse Osmosis? — *Puretec Industrial Water*. Viitattu www-osoitteeseen: <https://puretecwater.com/reverse-osmosis/what-is-reverse-osmosis> 21.3.2018.
- [26] Equilibrium Relative Humidity - Saturated Salt Solutions, *Omega*.
- [27] W. Jang, A review of DSC kinetics methods, *TA instruments*, (1999).
- [28] Kommunikaatio FT Tero Jalkasen kanssa.