TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

KANEPI- JA PUIDUJAHUGA PLASTKOMPOSIITIDE FÜÜSIKALISED JA MEHAANILISED OMADUSED

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HEMP AND WOOD FLOUR BASED PLASTIC COMPOSITES

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Tanel Tumanov

Üliõpilaskood: 123473

Juhendaja: Heikko Kallakas

Tallinn, 2017

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.
Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"....." ..... 201…..

Autor: .....
/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"....." ..... 201…..

Juhendaja: .....
/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."..... 201… .

Kaitsmiskomisjoni esimees .....
/ nimi ja allkiri /

Sisukord

Sisukord 3

Jooniste loetelu 5

Tabelite loetelu 6

Sissejuhatus 7

1. Kirjanduse ülevaade 8

1.1 Tsellulooskiududel põhinevad komposiidid 8

1.1.1 Komposiitsed materjalid 8

1.1.2 Looduslikud kiud 8

1.2 Kanep 11

1.2.1 Töötlus ja jahvatus 11

1.2.2 Kanepikiud 13

1.2.3 Kanepiluu 14

1.3 Polüpropüleen 15

1.4 Sidusagensid 16

1.4.1 Ülevaade 16

1.4.2 Mõju komposiidile 18

1.4.3 Organosilaanid 18

2. Materjalid ja meetodid 20

2.1.Materjalid 20

2.1.1 Polümeer 20

2.1.2 Täiteaine 21

2.1.3 Sidusagens 21

2.1.4 Tselluloosi ja silaani interaktsioon 22

2.2 Katsekehad 23

2.2.1 Nõuded katsekehadele 23

2.2.2 Materjalide töötlus ja ettevalmistus 23
2.2.3 Kompaundimine ja granuleerimine....24
2.2.4 Survevalu....24
2.3 Katsetamine....25
2.3.1 Tiheduse määramine....26
2.3.2 Paindekatse....27
2.3.3 Charpy löögikatse....29
2.3.4 Sulavoolavusindeksi määramine....30
2.3.5 Veeimavuse määramine....31
2.3.6 Pundumine....32
2.3.7 Diferentsiaalne skanneeriv kalorimeetriline analüüs (DSC)....33
2.3.8 FTIR analüüs....34
3. Tulemused ja analüüs....35
3.1 Tihedus....35
3.2 Paindekatse....36
3.3 Charpy löögitugevus....38
3.4 Sulavoolavusindeksi määramine....39
3.5 Veeimavus....40
3.6 Pundumine....41
3.7 Diferentsiaalne kalorimeetriline analüüs....42
3.8 FTIR analüüs....43
Kokkuvõte....45
Summary....46
Kasutatud kirjandus....47
Lisa 1....52
Lisa 2. Laboratoorne desintegraator DSL-175....53

Jooniste loetelu

Joonis 1 Tselluloosi molekul 9
Joonis 2 Ülevaade tüüpilisest kanepisaagi produktidest 12
Joonis 3 Kanepivarre kihiline ehitus 14
Joonis 4 Polüpropüleeni ahel 15
Joonis 5 Pinna modifitseerimismehhanism silaanagensiga 19
Joonis 6 APTES–i molekul 22
Joonis 7 Silaani haakumine tselluloosiga 23
Joonis 8 Brabender Plast-Corder PLE-651 kompaunder.....24
Joonis 9 Battenfeld BA 230 survevalumasin 25
Joonis 10 Katsekeha tiheduse määramine kaaluga 26
Joonis 11 Kolme punkti paindekatse 27
Joonis 12 Paindekatseseade Instron 5866.....29
Joonis 13 Charpy löögitugevuse määramine 30
Joonis 14 CEAST Melt Flow Junior 31
Joonis 15 Katsekehade ettevalmistamine veeimavuse määramiseks 32
Joonis 16 Diferentseeriv skanneeriv kalorimeeter PERKIN ELMER DSC 7 33
Joonis 17 FTIR spektromeeter Interspectrum Interspec 200–X 34
Joonis 18 Tiheduste määramine 36
Joonis 19 Paindetugevuse määramine 37
Joonis 20 Paindeelastsusmoodulid 38
Joonis 21 Charpy löögitugevuse leidmine 39
Joonis 22 Materjalide sulavoolavusindeksid 40
Joonis 23 Materjalide veeimavused protsentides 41
Joonis 24 Katsekehade pundumine paksuse järgi 42
Joonis 25 DSC analüüsi soojenemis–ja jahtumiskõverad 43
Joonis 26 FTIR analüüs 44

Tabelite loetelu

Tabel 1 Mõned kiudude mehaanilised omadused 9
Tabel 2 Looduslike kiudude koostis ja füüsikalised omadused 13
Tabel 3 Kasepuidu ja kasetohu keemiline koostis 14
Tabel 4 Polümeeri soovitatavad parameetrid survevalus 20
Tabel 5 Katsed ja katsemeetodid.....25
Tabel 6 Lainearvudele vastavad funktionaalsed rühmad.....44

Sissejuhatus

Seoses ressursside piiratusega maailmas on kasvamas trend, kus polüolefiinide baasil valmistatud tooteid ja materjale püütakse võimalusel asendada looduslikku päritolu materjalidega. Eelkõige on tähelepanu all taimsed tselluloosikiud nende odavuse, leviku ja kättesaadavuse tõttu ning samuti on viimased potentsiaalseks alternatiiviks klaaskiu kasutamisele täiteainena erinevate komposiitmaterjalide väljatöötamisel. Antud töös keskendub autor plastiku osakaalu vähendamisele, kus osa plastikust asendatakse tselluloosse täiteainega nagu kasepuidujahu ja kanepivarreluujahu. Tööstuslik kanep on tuntud eelkõige hea kiutaimena, millest saab valmistada erinevaid tekstiiltooteid. Töötlemise käigus jääb üle hulganisti puiset kanepiluud, mis moodustab rohkem kui kolmveerandi terve saagi massist. Üldjuhul leiab see kasutamist täitematerjalina, ehitusmaterjalina või absorbendina ehk on üpris lihtsustatud rakendusega. Kuna kanepiluu moodustab tervest taimest niivõrd suure osa, on otstarbekas uurida otstarbekamaid kasutusviise nagu näiteks täiteainena plastkomposiitides.

Käesoleva bakalaureuseöö eesmärgiks on uurida kasejahu ja kanepiluujahu baasil valmistatud polümeerkomposiitide erinevusi ja anda hinnang kumb täitematerjal on eelistatum kasutamiseks täiteainena tselluloosil põhineva polümeerkomposiidi valmistamiseks.

Töös valmistatakse komposiitsed katsekehad kasejahust ja kanepiluujahust ning uuritakse nende omadusi võrreldes puhta polüolefiinil põhineva plastikuga.

Kanepi- ja puidujahust plastkomposiitide omaduste määramiseks teostati erinevad füüsikalis–mehaanilised katsetused vastavalt standarditele, millest tulenevatele andmete põhjal saab teha järeldusi tselluloossete täiteainete parendavate või halvendavate omaduste kohta. Eraldi on välja toodud ülevaade täiteainete modifitseerimisest sidusagensiga, et parandada adhesiooni hüdrofoobse plastiku ja hüdrofiilse loodusliku kiu vahel.

Töö esimeses osas tutvustatakse kasutatavaid plastikuid ja looduslikke kiumaterjale ja nendel põhinevaid komposiitseid materjale. Eelkõige on tähelepanu all tööstusliku kanepi (*Cannabis Sativa)* töötlemisel saadavad produktid, samuti räägitakse sidusagensi toimest. Teises osas kirjeldatakse katsekehade valmistamist ja läbiviidavaid katsemeetodeid. Kolmandas osas on välja toodud katsetulemuste analüüs ja nendel põhinevad järeldused.

1. Kirjanduse ülevaade

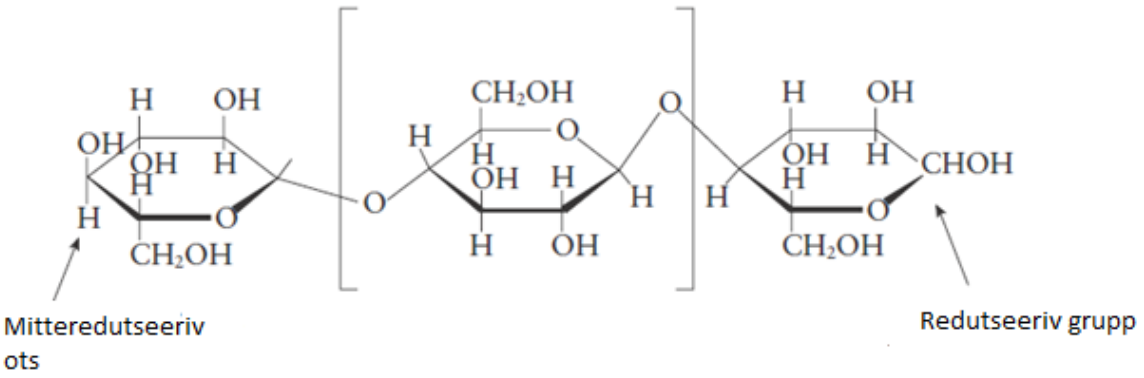
1.1 Tsellulooskiududel põhinevad komposiidid

1.1.1 Komposiitsed materjalid

Komposiitmaterjal kujutab endast mitmest erinevast faasist koosnevat materjali, kus on kombineeritud mitme erineva aine soovitavad omadused. Selleks saab olla suurem tugevus, kergem kaal, väiksem hind jne. võrreldes traditsiooniliste materjalidega. Tavaliselt koosneb komposiit põhiainest ehk maatriksist ja lisatavast täidisainest (näiteks kiud, puidujahu, armatuur vms.), mida nimetatakse sarruseks. Tselluloossel kiul põhinevad plastikkomposiidid on olnud laiemalt kasutusel juba aastakümneid ja tüüpilised kasutusalad on näiteks kasutamine ehitusmaterjalidena, autotööstuses, aiatooted, pakendid ja olmetarbed. Kuna looduslikud kiud on taastuv ressurss, siis vähendab tema kasutamine toodetes tunduvalt ökoloogilist jalajälge võrreldes täitmata plastikutega. Tihti on peaeesmärk lõpptoote hinna vähendamine. Plastikkomposiitides on eriti otstarbekas kasutada puidutööstuses ülejäänud kõrvalprodukti, mida muul otstarbel kasutada ei saaks. Sama kehtib sisuliselt vaadeldavas töös käsitletatava kanepiluujahu kohta, mis on tööstuskanepi töötlemisel tekkiv kõrvaline materjal.

1.1.2 Looduslikud kiud

Looduslikud kiud sisaldavad tavaliselt tselluloosi, hemitselluloosi, pektiini, vesilahustuvaid aineid ja vaha. Kiudude täpne koostis varieerub vastvalt liigile. Vesilahustuvaid ühendeid ja vaha võib vaadelda eraldiseisvatena, sest tselluloos, hemitselluloos ja ligniin on peamised ühendid, mis määravad kiudude füüsikalised omadused [1]. Üldiselt võib tselluloosi pidada põhiliseks koostisosaks, mille massiprotsent ületab 50% [2]. Tselluloosi struktuur on välja toodud joonisel 1. Hüdroksüülrühmad muudavad tselluloosimolekuli hüdrofiilseks. Tänu nendele rühmadele absorbeerivad looduslikud kiud kergesti veemolekule, mille tagajärjel kiud punduvad. Pundumise tagajärjel tekkinud rõhk võib ulatuda 1630 atmosfäärini [3]. Seetõttu on tarvilik sidusagenside või pinnamodifikaatorite kasutamine, et vältida kiude absorbeerimast niiskust polümeerimaatriksisse [4].



Joonis 1 Tselluloosi molekul [1]

Mõned levinumate kiudude mehaanilised omadused on toodud tabelis 1. Tselluloosipõhiste materjalide füüsikalised moodulid erinevad teineteisest suures ulatuses. Näiteks puidu Youngi moodul on ligi 10GPa. Vastava kiustamistöötluse tulemil võib üksiku kiu moodul olla kuni 40GPa. Kiududest saab mehaanilise lagundamise ja hüdrolüüsi toimel eraldada mikrofibrille, mille moodul küündib 70 GPa-lini. Tselluloosi nanokristallide mooduli võib välja arvutada teoreetiliselt, mis võib olla kuni 250 Gpa [1]. Puidukiudude moodul on vahemikus 10 kuni 90 Gpa ja teistel looduslikel kiududel võib see olla kuni 128 Gpa [1] [2]. Nendest andmetest võime järeldada, et mõistlik on ühendada looduslikke kiudusid plastikutega komposiitmaterjalidesse, sest kiudude moodulite väärtused on palju suuremad enamike plastikute omadest. Kiude saab edukalt kasutada plastmaterjalide armeerimiseks.

Tabel 1 Mõned kiudude mehaanilised omadused [5]

Kiud	**Tihedus (g/cm^3)**	**Pikkus (mm)**	**Diameeter (µm)**	**Pikenemine purunemiseni (%)**	**Tõmbetugevus (MPa)**
Puuvill	1,21	15–56	12–35	2–10	287–597
Lina	1,38	10–65	5–38	1,2-3	343–1035
Džuut	1,23	0,8–6	5–25	1,5–3,1	187–773
Kanepikiud	1,35	5–55	10–51	1,6–4,5	580–1110
Ramjee	1,44	40–250	18–80	2–4	400–938
Sisalkiud	1,20	0.8–8	7–47	1,9–3	507–855

Lisaks on looduslike kiudude hind madal võrreldes polümeerse materjaliga ja on ühtlasi tavaliselt ka biolagunevad. Kuigi looduslike kiudude mehaanilised omadused jäävad üldiselt alla klaaskiudude (E-klaas) omadele, on looduslikud kiud väiksema tihedusega ja pakuvad seepärast suuremat painduvust komposiidi struktuuris. Viimaste erimoodul või eritugevus (moodul jagatud tihedusega) on tavaliselt samuti kõrgem ja hind on madalam võrreldes klaaskiuga [3]. Looduslike materjalide kasutamine on kooskõlas säästva arenguperspektiiviga ja ühtlasi kulub nende tootmisele 30-40% vähem energiat kui kulub klaaskiudude tootmisele [4]. Analüüs on näidanud, et looduslikke kiudusid sisaldavate komposiitide valmistamine kulutab 40-60% vähem energiat kui klaaskiuga valmistatud komposiitmaterjalid [6].

Nagu varemmainitud, muutub kiudude koostis vastavalt liigile ja asukohale. Tavaliselt on kiududes 6-22 % kaalust vesi [2], seega tuleb need enne edasist töötlemist kuivatada, et vältida edasisi komplikatsioone komposiitide valmistamisel. Peamised looduslikest kiududest valmistatud komposiitide töötlemisel esilekerkivad probleemid on [7]:

- Tooraine kvaliteet ja varieeruvus vastavalt liigile ja regioonile.
- Raskused looduslike hüdrofiilsete kiudude ühildamisel hüdrofoobse maatriksiga.
- Piiratud vastupidavus termilisele töötlemisele. Looduslikke kiudusid ei saa töödelda kõrgemal kui 200 °C, vastasel juhul need süttivad ja kaotavad oma eelistatud omadused.
- Kuju muutumine paisumise või pundumise tõttu.

Termilised omadused ja kvaliteedi varieeruvused on looduslikele materjalidele loomupärased omadused. Siiski saab kiudude ühildavust termoplastsete materjalidega ja deformeerumist pundumise tõttu parendada kiudude pinda modifitseerides. Komposiite saab muuta tugevamaks ja vähendada nende vastuvõtlikkust niiskusele [4].

Kuna looduslikud kiud on biolagunevad, annavad nad eelise nende kasutamiseks autotööstuses, kus saab märgatavalt vähendada kulu materjalidele, mis ei ole ümbertöödeldavad. Lühidalt saab öelda, et looduslikke kiude saab kasutada nende madala hinna ja heade füüsikaliste omaduste tõttu komposiitmaterjalide valmistamiseks. Töötlemisele seab piirangud muidugi temperatuur, mille tõttu kiud hakkavad lagunema. Kõige suurem probleem on kiudude hüdrofiilne iseloom, mille tõttu kiud punduvad ja muutuvad nende kuju ja mõõtmed. Peab mainima ka vastuvõtlikkust hallitusele [4].

1.2 Kanep

1.2.1 Töötlus ja jahvatus

Saagi koristamine ja kiutöötlus varieerub vastavalt sellele kas seda kasutatakse kõrgekvaliteetse kiu, seemnete või mõlema korraga saamiseks. Saaki koristatakse üldjuhul siis, kui kiud on kõige kvaliteetsem. Ajalooliselt jäetakse lõigatud taimed õuetingimustesse ligunema, mille järel toimub edasine töötlus. Seemnete korjamiseks valitakse aeg, kus seemned on küpsed ja tavaliselt lõigatakse esimesena tüve seemnetega tipp ja seejärel ülejäänud taime osa. Tavaliselt on mitmeotstarbeliste taimede kiud madalama kvaliteediga ja kasutatakse tselluloosimassi ja paberi tootmiseks. [8]

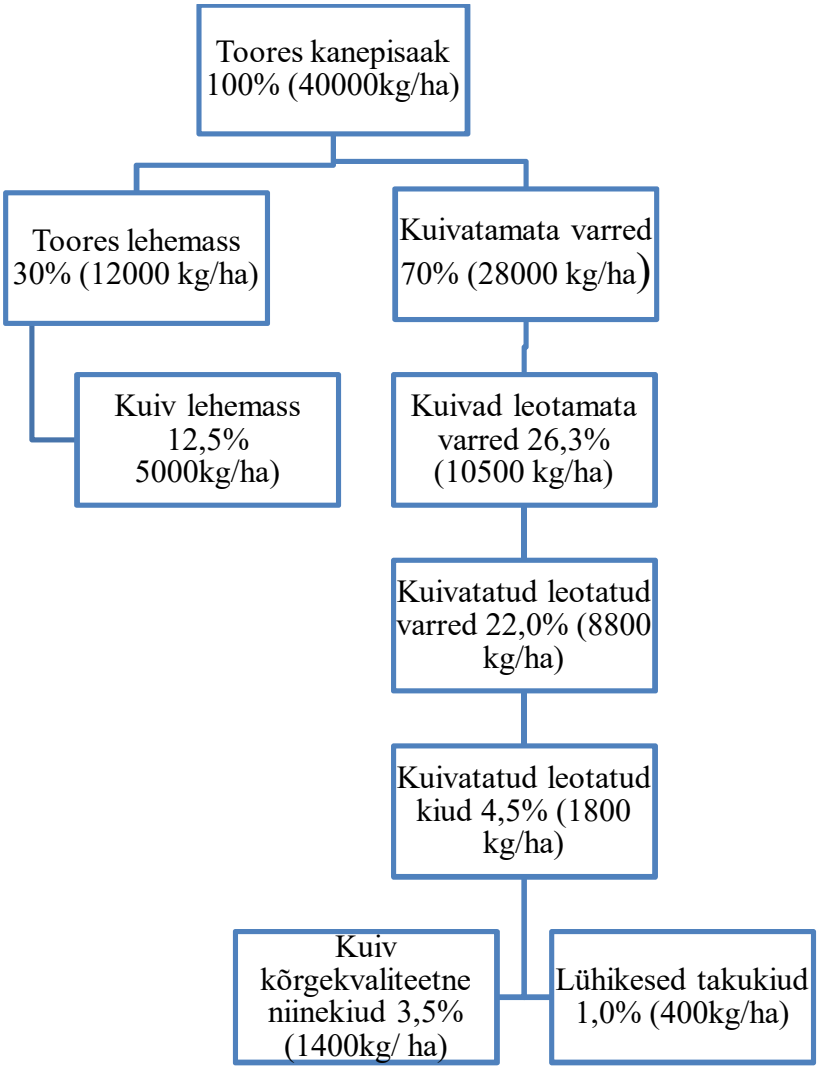
Tekstiili tootmiseks ja muuks kõrgekvaliteetseks otstarbeks kasutatav niinekiud tuleb esmalt eraldada varrest. Vees leotamine on mikroobne protsess, mille käigus välimine niinekiud tuleb lahti varre puise sisu küljest. Kaks traditsioonilist viisi leotamiseks on leotamine otse põllu peal või vesileotamine. Esimese puhul jäetakse varred otse põllule mädanema. Seda protsessi peab jälgima, et ei kannataks kiudude kvaliteet. Sidemete mikroobseks lagundamiseks niinekiudude ja puise kanepiluu vahel on vaja niiskust, hiljem peab ilm olema piisavalt kuiv, et varred saaksid kuivada. Kuigi vahelduvad ilmastikuolud mõjutavad kiudude kvaliteeti, on seda meetodit traditsiooniliselt kasutatud, sest see on odav, mehaaniline ja ei nõua täiendava vee kasutamist. [8]

Vesileotamine tagab kiudude ühtlasema ja kõrgema kvaliteedi, aga kogu töötlusprotsees on töö – ja kapitalimahukas. Varred jäetakse ligunema vesireservuaari (jõed, tiigid, mahutid). Peale töömahukuse peavad töötajad oskama hinnata kiu kvaliteeti ja olema teatava kvalifikatsiooniga. Protsess kasutab suures koguses vett, mida on vaja töödelda/puhastada peale kasutamist. Vesileotamist ei kasutata üldiselt riikides, kus tööjõud on kallis ja on ranged keskkonnanõuded. Riigid, kus on kasutatud vesileotust, on näiteks Hiina ja Ungari. [8]

Kui varred on leotatud ja kuivatatud, vajavad need edasist töötlemist, et eraldada luu ja niinekiud. Mehaanilise protsessi käigus suunatakse varred purustamiseks rullikute vahele, kus kanepiluu purustatakse lühikesteks tükkideks. Mingi osa luust eraldub niinekiust, ülejäänud tükikesed eraldatakse ropsimise käigus. Kiukimpe töödeldakse mehaaniliselt, mille tulemil eralduvad kiupuntrast ülejäänud luutükid ja takud või muidu katkised ja lühikesed kiud. [8]

Kuigi kogu protsess on üldjuhul mehhaniseeritud, ei ole selle olemus siiski sisuliselt muutunud võrreldes ajaloolise käsitöötlemisega. Need meetodid on töö–ja tööjõumahukad või nõuavad märkimisväärset investeerimist töötlemisseadmetesse. Viimane on eriti spetsiifiline ja kulukas juhul, kui kiude hakatakse kasutama tekstiilmaterjalide tootmiseks. Juhul kui kanepikiu tootmine muutub mahukamaks, on tulevikus vaja välja töötada protsess(id), mis ei nõuaks traditsioonilist ajakulukat leotamist ja ropsimist. On tehtud katsetusi ultrahelitehnoloogia ja veeauruga, aga viimastega saab toota ainult lühikest kiudu. [8]

Teadupoolest moodustab sitke kuiv niinekiud väga tagasihoidliku osa kogusaagist ehk ligi 3,5 % (vaata joonis nr 2). Kanepiluu osa jääb umbes 17,5% piiresse, mis tähendab, et viimane moodustab ligi kolm neljandikku või enam töödeldud kanepvarte massist. [8]



Joonis 2 Ülevaade tüüpilisest kanepisaagi produktidest [8]

1.2.2 Kanepikiud

Kiukanep ehk *Cannabis sativa* on olnud sajanditevanune kiuallikas köite, purjede ja riiete valmistamiseks. Kasvatatakse Venemaal, Ida–Euroopas, Hiinas ja üha rohkem ka Lääne-Euroopas. Algselt on taim pärit Kesk-Aasiast. Taim on kõrge (1,5–4 m), leherohke ja tugevate kiuliste vartega. Kasvab hästi suhteliselt kuivas, lämmastikurikkas, mittehappelises pinnases. Küpsel kanepitaimel on jäik, puine vars läbimõõduga 4–20 mm. Kiudu toodetakse varrest. Kanepivarre välimine osa on moodustunud tugevatest niinekiududest, mis on suure tselluloosisisaldusega. Taime isendid, millel asetsevad korraga isas – ja emasõied, annavad paremat tüüpi kiudu, kui isendid, kellel on vaid üht tüüpi õied. Niinekiudusid saab eraldada vees leotades. Järgnevalt eemaldatakse mehaanilise töötluse käigus varre puine osa. Kiukimbud on 30 kuni 90 cm pikad ja läbimõõduga 5–17 µm. Kiudude kvaliteeti hinnatakse värvi, läike, tiheduse, ketruse kvaliteedi ja tugevuse järgi. [9] [10]

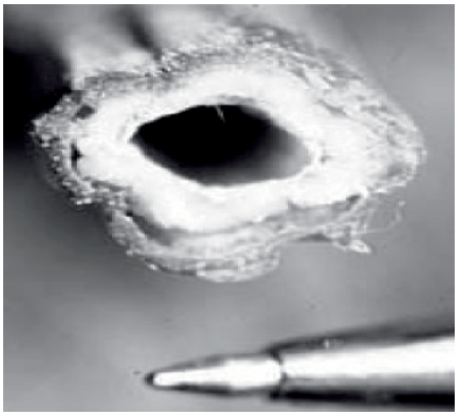
Kanepikiud on igati võrdväärne teiste looduslike tekstiilidega, aga on kõrgema kulumiskindlusega kui teised materjalid [10]. Segades teiste kiududega on võimalik tekstiilile anda soovitud omadused [11]. Tabelis 2 on välja toodud kanepikiudude keemiline koostis ja mõned füüsikalised parameetrid koos teiste kiudude omadega. Eeliseks on kasvatamiseks vajalik vähene niiskus, kiukimbud on tugevamad ja sitkemad kui linakiududel ja enamikel teistel kiududel [10]. Võib öelda, et kiud on kahjurikindlad, vastupidavad põuale ja kuivusele ja mõõdukalt külmakindlad. Taim vajab kasvatamiseks vähe toitaineid ja annab suuremaid saake, edastades lina ligi 10%-ga [10].

Tabel 2 Looduslike kiudude koostis ja füüsikalised omadused [10]

Kiud	**Tselluloos**	**Hemitsellu-loos**	**Ligniin**	**Ekstrak-tiivaine**	**Tuhk**	**Tihedus (g/cm3)**	**Pikkus (mm, keskm.)**	**Diameeter (µm, keskm.)**
Kanep	67–75	16–18	9–13	0,8	3,0	1,48	25	25
Lina	62–71	16–18	2–2,5	6	1,5	1,40	100	19
Puuvill	92–95	6	0,7–1,6	0,4	0,8–2	1,51	35	19
Džuut	59–71	12–13	11,8–12,9	0,5–2	0,7	1,45	60	18–20

1.2.3 Kanepiluu

Õõnes kanepivars (kujutatud joonisel 3) koosneb välimisest peamiselt niinekiududest koosnevast osast ja sisemisest puisest tüvest, mida siinkohal võib kanepiluuna välja tuua. Niin on kaetud vahaga, mis takistab liigset niiskusekadu ja pakub teatud kaitset. Sisemine kanepiluu koosneb omakorda kambiumist ehk mähist ja ksüleemist ehk puiduosast. Kambium koosneb algkoest, mis eraldab niinekiud puisest ksüleemist [12]. Ksüleem koosneb soontest, säsikiirtest ja libriformkiududest [13]. Libriformkiud on ligikaudu 0,5–0,8 mm pikkused ja ligi 25–mikronise läbimõõduga [12]. Kanepiluu keemiline koostis sarnaneb lehtpuidu omale koosnedes ligi 40% ulatuses tselluloosist, 20% hemitselluloosist ja 20% ligniinist [14] [15]. Täpsem koostis kirjanduse andmete järgi on 44% tselluloos, 25% hemitselluloos, ligniin 23% ja ekstraktiivaine 4% ning tuhk ligi 1,2%. [16] Võrdluseks on toodud arukasepuidu (*Betula pendula)* keemiline koostis tabelis. Kuna koostised on varieeruvad vastavalt kirjandusele, siis on tabelis toodud koostiste mediaanväärtused ja sulgudes on märgitud absoluutne mediaanhälve. [17] Töötlusest ülejäänud kanepiluud kasutatakse aluspanuna loomadele, ehitusmaterjalides täiteainena (eelkõige isolatsioonimaterjalides), multšina aianduses, akustiliste ehitusplaatide valmistamiseks, õliabsorbendina, täiteainena keemiatööstuses (sealhulgas plastides).



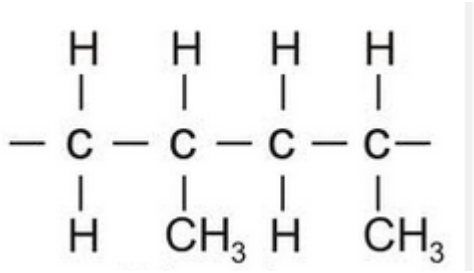
Joonis 3 Kanepivarre kihiline ehitus [10]

Tabel 3 Kasepuidu ja kasetohu keemiline koostis [17] [16]

Materjal	**Tselluloos**	**Hemitselluloos**	**Ligniin**	**Ekstraktiivaine**
Kasepuit	43,9(2,7)	28,9(3,7)	27,4(0,7)	3,8(1,3)
Kasetoht	10,7(0,3)	11,2(0,5)	14,7(3,9)	25,6(1,1)
Kanepiluu	44	25	23	4

1.3 Polüpropüleen

Polüpropüleen (PP) on termoplastne materjal, mis on saadud propüleeni polümeriseerimise tagajärjel moodustunud väga pikkadeks ahelmolekulideks, strukuur on toodud joonisel 4. Ühtlasi on propüleen monomeeri ühikuks PP-s. [18] PP näol on tegemist laiatarbeplastikuga, mille tihedus jääb tavaliselt 0,895 ja 0,92 g/cm^3 vahele, seega on tegemist kõige madalama tihedusega plastikuga [19]. Kõrgekvaliteetset poolkristalliinset PP-d toodetakse tavaliselt katalüsaatorite manusel, mille tulemusel tekib heade füüsikaliste, mehaaniliste ja soojuslike omadustega materjal, mis on osaliselt kristalliseeruv. Sellist kristalliseerumisvõimet omavat PP-d nimetatakse isotaktiliseks PP-ks (i-PP). Poolkristalliinse PP kõrvalsaadusena tekib halvemate omadustega pehme, kleepuv amorfne ataktiline PP (a-PP). Viimast toodetakse suhteliselt vähe ja leiab kasutust tihendusmaterjali ja adhesiivide koosseisus. [18] PP on maailmas tootmiselt teisel kohal polüetüleeni järel, kus 2013. aastal toodeti ligi 55 miljoni tonni PP–d [20].



Joonis 4 Polüpropüleeni ahel [21]

Kui sulas olekus tuletatakse termoplastse materjali omadused keskmise ahelapikkuse ja ahelapikkuste jaotuse järgi, siis tahkes olekus iseloomustab materjali omadusi kristalsete ja amorfsete regioonide tüüp ja vahekord. Poolkristalne PP on termoplastne materjal, mis sisaldab nii kristalset kui ka amorfset faasi. Mõlema faasi osa sõltub tugevasti polümeeriahelate hargnemisest ja stereokeemilistest omadustest ning ka tingimustest, kuidas töödeldakse materjali valmisproduktiks(ekstrusioon, survevalu jne.) [18]

PP-l on head füüsikalised, mehaanilised ja soojuslikud omadused toatemperatuuri tingimustes. See on suhteliselt jäik, madala tihedusega ja üpriski löögikindel. Neid omadusi saab muuta piisavalt kergesti – muutes ahela taktilisust, koostist ja jaotust, keskmist ahela pikkust, lisades ahelasse komonomeeri või modifikaatorit. [18]

PP-d tuleks käsitleda pigem kui polümeeride gruppi kui üht polümeeri. Isotaktilist PP-d, mis sisaldab ainult propüleeni ahelaid, nimetatakse homopolümeeriks(HPP). PP, mis sisaldab etüleeni komonomeerina 1-8% ulatuses, nimetatakse juhuslikuks etüleenkopolümeeriks. Viimane liik on homopolümeeri ja etüleenkopolümeeri mehaaniline segu, kus etüleenisisaldus ulatub 45-65%-ni. [18]

Homopolümeer on enim kasutatud PP vorm eelmainitud määratluses. Tootmisel kasutatakse katalüsaatoreid, et toimuks monomeeride stereospetsiifiline liitumine. Selline polümeer on võimeline kristalliseeruma teatud määrani. Viimane sõltub tingimustest kuidas sulamass jahtub tahkiseks või kuidas materjali järeltöötlemise käes venitatakse, et saaks toimuda polümeeriahelate orienteerumine. HPP on kahefaasiline materjal, mis sisaldab kristalle kui ka amorfset faasi. Amorfne faas koosneb nii i-PP-st kui ka a-PP-st. I-PP-d on võimalik kristalliseeruda nii kaua kuni ahelad saavad polümeerimassis lahti hargneda. Kristalliinsusmäär kasvab aja jooksul kui materjal tahkestub kristalliitidesse, mis on vahelduvad amorfse faasiga. HPP-d turustatakse peamisel sulavoolavusindeksi alusel. [18]

Etüleenkopolumeeris on üksikute propüleeni monomeerilülide asemel etüleeni omad, tavaliselt 7% või alla selle. Kopolümeriseeritud PP-l on natukene parem löögikindlus, suurem selgus ja läbipaistvus, madalam sulavuspunkt ja paremad paindeomadused. Etüleeni monomeerilüli on kui defekt, mis ei lase ahelatel nii suures ulatuses kristalliseeruda. Mida suuremaks muutub etüleeni hulk massis, seda õhemateks muutuvad kristalliidid ja madalamaks muutub sulamistemperatuur. Etüleeni hulka reguleeritakse, et saavutada vajalikud soojuslikud, optilised või mehaanilised omadused. [18]

1.4 Sidusagensid

1.4.1 Ülevaade

Sidusagensid aitavad ühildada tsellulooskiudu ja vastavat polümeeri maatriksit, soodustab kiu ühtlast jaotumist komposiidis, mis suurendab sulamassi voolavust (sidusagensid üldiselt suurendavad sulaviskossust). Paraneb ka sulamassi elastsus ja tugevus, üldiselt paranevad kõik vaadeldavate komposiitide mehaanilised omadused. [22]

On oluline tõdeda, et lisades mingi oletatavalt optimaalse koguse sidusagensi, ei pruugi komposiidi omadused tingimata paraneda. Lisaks peab arvestama ka optimaalseid

tootmistingimusi ja komposiidis olevaid teisi lisandeid. Kvantitatiivselt on väga raske ennustada saadava komposiidi omaduste muutumist vastava agensi lisamisel, sest nende mõju ei ole lõpuni selge. Sisuline sidusagensi funktsioon on tekitada plastiku ja tselluloosse materjali vahel võimalikult hea adhesioon, võimalusel tekitades kahe varemmainitud faasi vahele kovalentseid sidemeid samal ajal neid komposiidis ühtlaselt jaotades. [22]

Peamine probleem polüolefiinide ja tselluloosi ühildamises on see, et esimene omab hüdrofoobseid, teine aga hüdrofiilseid omadusi. Adhesioon nende vahel on halb ja nõrgaks jääb nende omavahelised vastastikused mõjutused, seega ei tomi ka sisemiste pingete efektiivne ülekandmine kahe faasi vahel. Mingil määral aitavad eeltoodud probleeme leevendada määrdeained. [22]

Uurimiste järeldusena on kindlaks tehtud, et sidusagens peab sisaldama kahte erinevat funktsionaalset gruppi – üks peab suutma moodustama ulatuslikke läbipõimumisi polümeeriahelate vahel, teine rühm peab seostuma lisatava sarrusega läbi kovalentsete sidemete, iooniliste sidemete, vesiniksidemete jms. Võrdluseks siinkohal erinevate sidustusmehanismide purustamisenergiad: van der Waalsi jõudude puhul on see ligikaudu 0,1 J/m^2, kovalentsete sidemete korral ligi 1 J/m^2, üksteise suhtes takerdunud kõrge molaarmassiga polümeeriahelate korral võib see varieeruda 100- 1000 J/m^2 s.t ligi kaks või kolm suurusjärku suuremad kui kovalentsete sidemete korral. [22]

Komposiitides leiavad kasutust peamiselt silikaadid, titanaadid, orgaanilised happed, klorotriasiinid, anhüdriidid, epoksiidid, isotsüanaadid, akrülaadid, amiidid, silaanid ja polümeerisegud. Tööstuslikult kasutatakse nendest ainult mõndasid. Peamiselt saab nendest eristada maleiinhappe anhüdriidiga töödeldud polüolefiine nagu PE ja PP, mis seostuvad tsellulooskiuga läbi vesiniksidemete, iooniliste sidemete või väidetavalt läbi kovalentsete sidemete. Järgmiseks võib välja tuua teised bifunktsionaalsed oligomeerid ja polümeerid, mis seostuvad anorgaanilise sarrusega läbi ioon – ioon interaktsioonide ning silaanid, mis seostuvad tselluloosimolekulide hüdroksüülrühmadega moodustades Si – O – C – sidemeid. Veel lisanduvad akrüül – modifitseeritud polütetrafluoroetüleen, kloroparafiinid ja teised ühildavad reagendid, mis aitavad sarrust paremini ja ühtlasemalt jaotada polümeerimaatriksis. [22]

1.4.2 Mõju komposiidile

Sidusagensid mängivad olulist rolli polaarsete puidukiudude ja mittepolaarsete polümeerimaatriksite ühildamisel ja adhesiooni parandamisel moodustades kiudude ja maatriksi vahel keemilisi sidemeid [23]. Kasutades neid õigete tingimuste juures, parandavad agensid suuresti komposiitide mehaanilisi omadusi. Tingimuste hulka kuuluvad vajalik temperatuur, niiskusesisaldus ja agense blokeerivate lisandite puudumine (maleiinhappega töödeldud polüolefiinide korral näiteks metalle sisaldavad stearaadid). Saadud komposiitide painde–ja tõmbetugevus võivad kahekordistuda, löögitugevus suureneb ning väheneb veeimavus kuni neli korda. Suureneb ühtlasi ka tihedus ja vastupidavus väliskeskkonna mõjudele. [22] Laiemalt toodetud ja uuritud on üle neljakümne agensi [23]. Üheks kõige populaarsemaks neist on maleiinanhüdriidiga töödeldud polüpropüleen (MAPP) [24].

Üldlevinud on arvamus, et sidusagensid nagu organosilaanid ja töödeldud polüolefiinid moodustavad faaside vahele kovalentseid sidemeid, kuigi see põhineb rohkem eeldustel kui katselistel alustel. Üritused, kus on püütud määrata faasidevaheliste kovalentsete sidemete olemasolu, on andnud ebapiisavaid tulemusi. Samamoodi ei ole lõpuni selged vajalikud tingimused, mille korral oleks vastavalt kovalentsete sidemete tihedus maksimaalne. Siiski soodustab sidemete teket niiskuse vähendamine ja metallivabade määrdeainete kasutamine. [22]

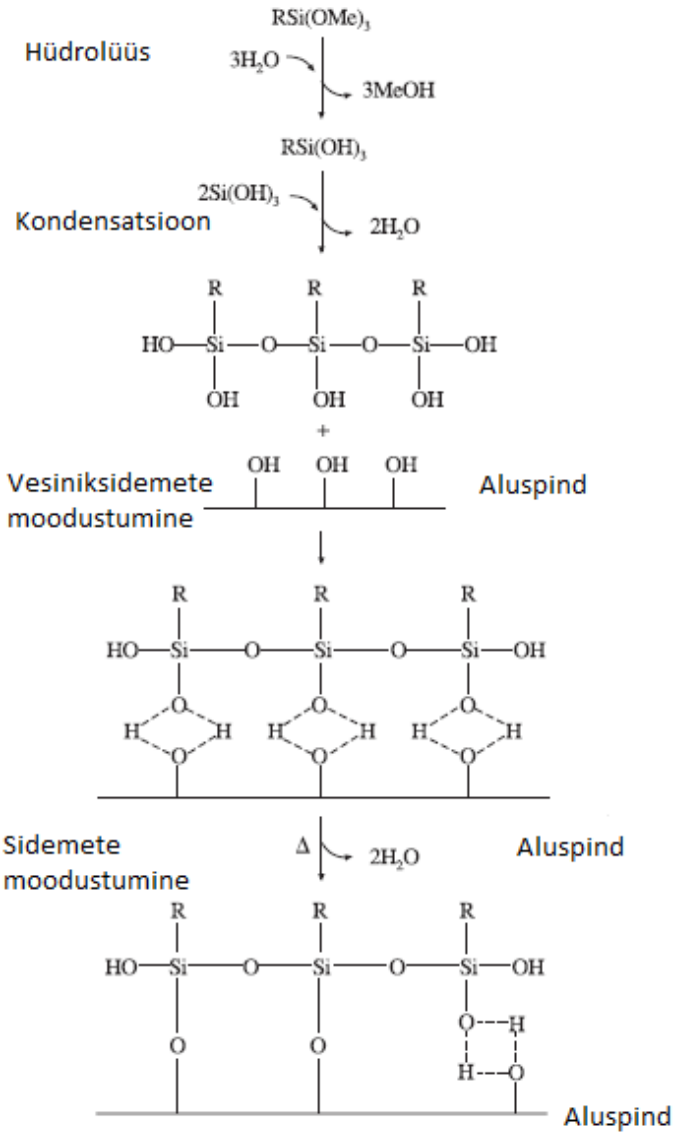
1.4.3 Organosilaanid

Silaane saab pigem kasutada suhtliselt laia kasutuvaldkonnaga sidusagensidena, eriti mineraalsete täiteainete sidumiseks. Sisuline silaanide valem on järgmine:

$$R - (CH_2)_n - SiX_3,$$

kus R on rühm, mis seostub polümeerimaatriksiga (amino-, epoksü-, vinüül-, alküülrühm), X on rühm, mis seostub kovalentsete sidemetega polaarse rühmaga, mis on tavaliselt täiteaine või sarruse koosseisus. [22] Põhimõtteliselt võtavad silaanid osa sideme loomises orgaanilise ja anorgaanilise materjali vahel. Peale hüdrolüüsi moodustuvad reageerimisvõimelised silanoolrühmad, mis on saavad edasi reageerida sarnaste silaanoolrühmadega või siis erinevate metallioksiididega – alumiinium-, tsirkoon-, tina-, titaan-, nikkeloksiidiga. Püsivaid sidemeid ei teki leelismetallide oksiididega ja karbonaatidega. R-rühm on mittehüdrolüüsuv orgaaniline radikaal, mis võib omada spetsiifilisi omadusi. [25]

Sisuliselt toimub vaadeldava pinna modifitseerimine silaanagensiga joonisel 5 toodud mehhansimi järgi, mis laias pildis jaotub nelja etappi. Esmalt toimub silaanis sisalduvate alkoksürühmade hüdrolüüs, seejärel kondenseeruvad hüdrolüüsunud silaanmolekulid oligomeerina substraadi pinnale. Toimub vesiniksidemete moodustumine substraadi OH– rühmade ja oligomeeri vahel. Viimasena toimub püsivate kovalentsete sidemete moodustumine kuivamise või termilise töötlemise tagajärjel, millega kaasneb veemolekulide eraldumine. Kuigi antud reaktsioon on kirjeldatud etappidena, võivad kõik reaktsioonid toimuda samaaegselt. Funktsionaalne rühm R jääb vabaks reageerimaks keemilise või füüsilise interaktsiooni läbi teiste faasidega. [25]



Joonis 5 Pinna modifitseerimismehhanism silaanagensiga [25]

2. Materjalid ja meetodid

2.1 Materjalid

2.1.1 Polümeer

Antud töös kasutati polümeerina polüpropüleeni, mis pärines firmalt Borealis Polymers OY tüübinimetusega BC245MO, mis on spetsiaalselt mõeldud survevaluks. Tegemist on heterofaasilise plokk-kopolümeeriga, mis on ühtlasi jäik ja löögikindel. Materjal on väga hästi töödeldav ja on püsiv sulaolekus kõrgetel temperatuuridel. Nagu enamike PP-tüüpide puhul, on antud polümeeril samuti suurepärane pragunemiskindlus pingetel ja vastupidavus kemikaalide toimele. Käesolevat polümeeri iseloomustavad samaaegselt kombineerituna väga kõrge jäikus, kõrge löögitugevus (samuti madalatel temperatuuridel) ja väike roome. [26]

Mehaanilise jäikuse maksimaalseks saavutamiseks sisaldab materjal vähesel määral kristallisatsioonitsentreid. Viimaste olemasolu suurendab ühtlasi kristallisatsioonitemperatuuri, mis potentsiaalselt vähendab survevalu käigus protsessile kuluvat aega, sest vormist lahtilükkamist saab teha kõrgemal temperatuuril ja jahtumiseks kulub vähem aega. Lisandid lubavad ühtlase ja sujuva valmiskeha eemaldamise vormist ja antud polümeer on hea kasutamaks suurema osa pigmendisegudega. [26] BC245MO soovitatakse eelkõige kasutada survevalus kõrge löögitugevusega toodete valmistamiseks. Tavalised kasutusalad on prügikastide, kastide, erinevate tehniliste osade ja erinevate olmetarvete tootmine. Füüsilised omadused on toodud tabelina lisas 1. Polümeeri on väga hea töödelda standartsetes survevalumasinates. Soovitatav on kasutada järgmisi parameetreid tooduna tabelis 4. [26]

Tabel 4 Polümeeri soovitatavad parameetrid survevalus [21]

Sulamassi temperatuur	230-260°C
Survekiirus	kiireim võimalik
Rõhk	Tüüpilised väärtused alates 200 kuni 500 bar
Vormi temperatuur	10-30°C
Kahanemine	1,5-2% sõltuvalt vormi paksusest ja valu parameetritest

Antud polümeeri tuleks säilitada kuivas ja alla 50°C ja kaitstuna UV-kiirguse eest. Valed hoidmistingimused võivad soodustada degradatsiooni, millega tavaliselt kaasneb eralduv lõhn ja värvimuutus, mis halvendavad materjali füüsikalisi omadusi. [26]

2.1.2 Täiteaine

Täiteaineks on vastavalt kasepuidujahu (*Betula pendula*) ja kanepiluujahu (*Cannabis sativa L*). Kasejahu on tehtud ettevõtte UPM-Kymmene Otepää AS vineeritehase laastujääkidest. Kanep on pärit Eestist, Saaremaalt, ettevõttest Hempson OÜ. Mõlemad materjalid on eelpurustatud esimeses etapis pooltööstusliku desintegraatoriga DSL-115 otsejahvatusrežiimis. Teises etapis toimub peenpurustamine laboratoorse desintegraatoriga DSL-175 separatsioonjahvatusrežiimis inertsiaalseparaatoriga, näidatud lisades 2. Nii jahvatud kasepuidu kui ka kanepiluu osakeste suurused jäävad vahemikku 0,015 kuni 0,060 mm, keskmiseks osakese suuruseks oli 0,045 mm. Desintegraatorid on ette nähtud mitmesuguste materjalide peenestamiseks ja aktiveerimiseks põrke- ja löögijõudude toimel.

2.1.3 Sidusagens

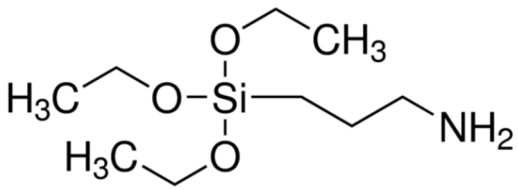
Kasutatud sidusagensiks sai valitud (3-Aminopropüül)trietoksüsilaan firmalt Sigma-Aldrich® teiste nimedega 3-Trietoksüsilüülpropüülamiin või tuntud kui lühendite APTES, APTS all. Silaani CAS number on 919-30-2 ja puhtusaste on vähemalt 98%. Tegemist on aminosilaaniga, mis on tavaolekus värvitu vedelik tihedusega 0,946 g/mL 25˚ juures ja lahustub vees ning on murdumisnäitajaga 1,420. Keemispunkt on 217 °C/760 mmHg. Kuna tegemist on niiskusetundliku ainega, tuleks seda säilitada toatemperatuuril inertgaasikeskkonnas. Ei sobi hapete ja tugevate oksüdeerijatega ning võib laguneda niiskuse toimel. APTES-i aurud on kahjulikud limaskestadele ülemistele hingamisteedele ja ideaalis tuleks ainega töödelda tõmbekapi all või kanda isikukaitsevahendeid. Aine on ühtlasi kahjulik närvkoele, maksale, neerudele. [27] [28]

APTES on üks varasemaid sidusagense, mis on olnud kasutusel juba üle 40 aasta (toodud joonisel 6). Molekuli ühes otsas on amino–ja vinüülgrupp, mis reageerib hästi sünteetiliste vaikude nagu epoksü- ja fenoolvaikude ja polüestriga. Teises otsas on alkoksürühm, mis on ühenduses räniaatomiga ja saab reageerida hüdroksüülrühmadega klaasi, mineraalide, anorgaaniliste täidiste pinnal. Saab kasutada klaaskiuga tugevdatud plastiku tootmisel. Siiski on silaansidusagens selektiivse reaktsiooniga sünteetiliste vaikude suhtes. Üldiselt

reageerivad orgaanilised rühmad kehvasti plastikute nagu polüetüleen, polüpropüleen, polüstüreen jne. Seega on nende plastikute sidustamine antud agensi abil üpris halb, siiski on viimaste aastate jooksul välja töötatud paremaid silaanagense, mis oleksid võimelised paremini reageerima polüolefiinidega. Nende laialdasemat kasutamist piiravad aga nende hind ja teised omadused. [27] [28]

Kasutatakse:

1) Polümeeri ühildamisel epoksüvaiguga, fenoolvaiguga, nailoniga, PVC-ga, polüakrüülhappe, polüsulfiidkummiga, nitriilkummiga jne.
2) Klaaskiu töötlemisel
3) Kasutatakse koos mineraalsete ja muude täidisainetega termoplastides ja termosetides parendamaks füüsilisi, mehaanilisi ja elektrilisi omadusi. Nagu materjali paindetugevus nii kuivalt kui märjalt, survetugevus, rebenemiskindlus, märgumine ja täiteainete ning pigmentide parem dispersioon. Tegemist on suurepärase adhesiooni ettevalmistava ainega, mida saab kasutada fenoolsete ja epoksüadhesiividega. Aitab parendada adhesiooni klaasi ning alumiiniumi ja terasega. [27] [28]

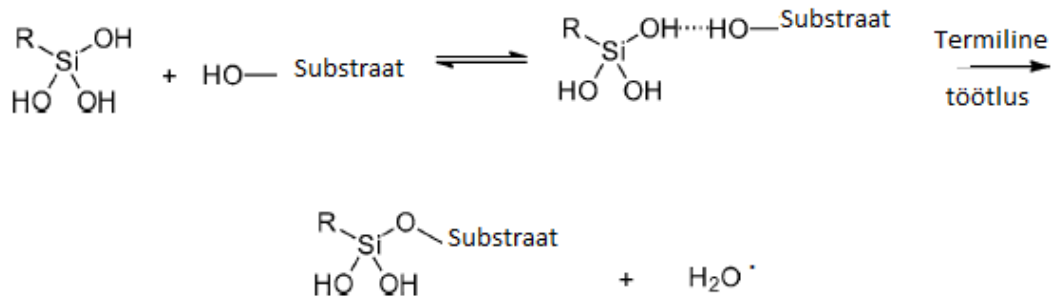


Joonis 6 APTES–i molekul [28]

2.1.4 Tselluloosi ja silaani interaktsioon

Funktsionaalsete trialkoksüsilaanide R´Si(OR)$_3$ adhesioon polümeeri maatriksiga toimub kahe reageerimisviisi alusel. Ühelt poolt annavad silaanis sisalduvad alkoksürühmad võimaluse seostuda tselluloosis sisalduvate hüdroksüülrühmadega, teiselt poolt parendab orgaaniline funktsionaalrühmrühm R´ (aminorühm) nende omavahelist ühilduvust ja võib kaasa aidata isegi kopolümeriseerimisel orgaanilise maatriksiga. Vesilahuses tekivad silaanis astmelise hüdrolüüsi toimel OH-rühmad, mis moodustuvad tselluloosi OH-rühmadega vesiniksidemeid (illustreeritud joonisel 7). Reaktsioon on esialgu vesilahuses pöörduv kuni toimub kondensatsioonireaktsioon kuumutamisel (ahjus), mille tagajärjel tekivad siloksaansillad.

Peale lahusti aurustumist võivad silaanis kondensatsioonreaktsioonis reageerida omavahelised OH-rühmad, moodustades polüsiloksaani võrgustiku töödeldud tselluloosi pinnal. [29]



Joonis 7 Silaani haakumine tselluloosiga [29]

2.2 Katsekehad

2.2.1 Nõuded katsekehadele

Katsekehad on valitud vastavalt survevalu vormi suurusele (10±0,2)x(64±2)x(4±0,2) mm ja need vastavad standardile EN ISO 178:2010. Saadud katsekehad ei tohi olla väändunud ja peavad olema vastastikku paralleelsete ja täisnurksete servadega. Pinnal ja servades ei tohi olla kriime, lohke, deformeerimisjälgi ja kraate.

2.2.2 Materjalide töötlus ja ettevalmistus

Eelnevalt jahvatatud kasejahu ja kanepiluu (ligi 350g) valmistati ette merseriseerimiseks vesilahuses. Merseriseerimine on üks parim meetod lisandite eemaldamiseks tselluloosikiudude pinnalt nagu vaha ja ligniin. Ühtlasi suurendab kiu pinna reaktsioonivõimelisust suurendades amorfse tselluloosi osakaalu kristalse tselluloosi arvelt ja eemaldab vesiniksidemete võrgustiku elimineerides osa OH-rühmadest. [12]

Kanepiluujahu ja puidujahu töödeldi 5% (vastavalt kanepiluujahu ja puidujahu massist) NaOH lahusega ning jäeti tunniks ajaks seisma. Järgnevalt loputatakse NaOH-ga töödeldud kanepiluujahu ja puidujahu voolava vee all, et eemaldada leelisejäägid.

Silaantöötluseks valmistati 60:40 etanooli ja vee lahus, millele lisati ligi 5% APTESi arvestatuna vastavalt kanepiluujahu ja puidujahu massist. Silaani lahus jäeti tunniks ajaks seisma silaani hüdrolüüsumiseks. Silaani lahus pihustati puidujahu ja kanepiluujahu peale ning peale seda jäeti mõlemad jahud ööpäevaks 70°C juures kuivatuskappi kuivama. Pärast kuivamist vajasid mõlemad segud mõningast peenestamist veskiga Retsch SM 100, et taastada oma esialgne jahutaoline vorm.

2.2.3 Kompaundimine ja granuleerimine

Kompaundimine toimus masinaga Brabender Plast-Corder PLE-651(Joonis 8), tsoonid olid seatud temperatuuridele 170°C, 175°C, 180°C, 180°C vältimaks loodusliku täitematerjali hävimist. Teo pöörlemiskiiruseks oli 40 pööret minutis. Eelnevalt väljakaalutud proprtsioonides segud lisati kompaunderisse koos ligi 5% naatriumstearaadiga, mis hõlbustab polümeerimassi libisemist ja segunemist kompaunderis. Igast eelkaalutud segust lisati kompaunderisse ligi pool kilo materjali, mis väljudes jahutati ja seejärel granuleeriti Brabenderi granuleerijaga. Granuleeritud materjali kasutatakse edasiselt katsekehade valmistamiseks.

Joonis 8 Brabender Plasti-Corder PLE-651 kompaunder

2.2.4 Survevalu

Katsekehad valmistati survevalumasinaga Battenfeld BA 230 E (vt joonis 9). Esimese tsooni temperatuur oli seadistatud 51%-le teiste tsoonide temperatuurist. Järgmiste tsoonide temperatuurid olid vastavalt 180 °C teisel tsoonil ja 175°C kolmandal. Vormi pressimissurve

oli 75 bar, segu pressimissurve 65 bar. Vormi sulgemisaeg oli määratud 2-le sekundile. Järelsurve kestus oli 2 sekundit ning jahutusaeg oli seadistatud 10-le sekundile. Enamik saadud katsekehi olid korralikud, esines ka defektseid kehi, mis tuli kõrvale jätta.

Joonis 9 Battenfeld BA 230 survevalumasin

2.3 Katsetamine

Kanepi- ja puidujahu plastkomposiitide omaduste määramiseks teostati erinevad füüsikalis- ja mehaanilised katsed vastavad standarditele, mis toodud tabelis 5. Lisaks füüsikalistele ja mehaanilistele katsetele sai läbi viidud DSC ja FTIR analüüsid.

Tabel 5 Katsed ja katsemeetodid

Katse	**Meetod**
Tiheduse määramine	ISO 1183-1:2004
Paindekatse	ISO 178 -2010
Charpy löögitugevus	EN ISO 179–1
Sulavoolavusindeks	ISO 1133
Veeimavus	EN ISO 62:2008
Dimensioonide muutus	BS EN 317:1993
DSC	Laboratoore meetod
FTIR	Laboratoore meetod

2.3.1 Tiheduse määramine

Katsekehade tihedus sai määratud kasutades standardis ISO 1183-1:2004 toodud sukeldamismeetodit, mis sobib puitplastkomposiitide tiheduse määramiseks. Selleks mõõdetakse vedelikku sukeldatud katsekehale mõjuvat üleslükkejõudu kasutades selleks analüütilist kaalu täpsusega 0,1 mg, antud töös oli võimalik kasutada KERN PLJ2000-3A kaalu täpsusega 0,001 g (vaata joonis 10). Vedelikuna kasutati destilleeritud vett, mille tihedus 20°C juures on 0,9982 g/cm^3. Katsekehade kaal võiks olla minimaalselt 1 gramm, keskmised katsekehade kaalud jäävad 2 grammi juurde. Esialgu kaalutakse katsekehade kaalud õhus, võttes igast fraktsioonist 5-6 katsekeha. Kuna tegemist on üldjuhul veest väiksema tihedusega materjaliga, siis tuleb katsekeha üleni vedelikku sukeldamiseks kasutada mingisugust raskust, mis ühtlasi hoiab katsekeha vees paigal. Antud juhul sai kasutatud traatkonksu, mis sukeldati nööriga vette. Stabiilsuse huvides kinnitatakse nöör metallvarda külge.

Joonis 10 Katsekeha tiheduse määramine kaaluga

Edasiseks tuleb üles märkida konksule mõjuv üleslükkejõud, mis on võrdne konksu poolt väljatõugatava vedeliku kaaluga. Kordusmõõtmiste teel sai selleks ligi 0,241 g. Katsekeha sukeldatakse vette ja märgitakse üles näiline keha kaal.

Keha tihedus arvutatakse välja valemist 1:

$$\rho = \frac{m_{õhus} \times \rho_{vedelik}}{m_{vees} - m_{raskusvees}} \quad (1)$$

Kus $m_{õhus}$ on katsekeha kaal õhus grammides,

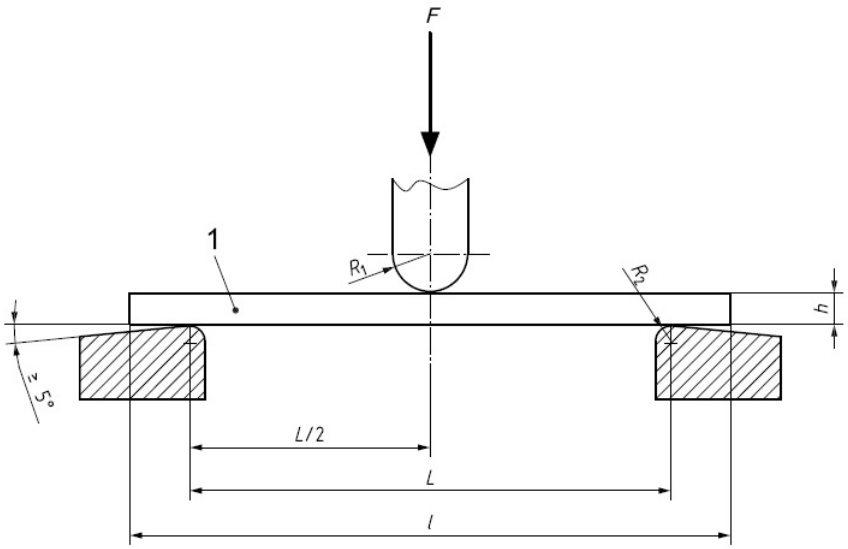
$\rho_{vedelik}$ kasutatava vedeliku tihedus g/cm^3,

m_{vees} on katsekeha kaal vees koos raskusega grammides,

$m_{raskusvees}$ on raskuse kaal vees grammides.

2.3.2 Paindekatse

Kolme punkti paindekatse (joonis 11) toimus seadmega Instron 5866 (vt joonis 12) vastavalt standardile ISO 178 -2010. Survevalus valmistatud katsekehad pandi rakise peale, mida surus press kiirusega 20mm/min kuni katsekeha purunemiseni. Rakise tugede vahekauguseks oli 60 mm. Arvutisse sisestatakse eelnevalt mõõdetud katsekehade mõõtmed, mille järgi arvuti arvutab automaatselt vajalikud näitajad. Arvuti mõõdab katsekehale avalduvat jõudu ja sellega kaasnevat nihet, mille järgi saab arvutada paindemooduli ja paindetugevuse. Survenihke graafik joonistub arvutisse. Paindemoodul avaldub kehale avaldatud pinge–deformatsiooni graafiku tõusuna. Iga fraktsiooni kohta võetakse vähemalt 5 katsekeha.



Joonis 11 Kolme punkti paindekatse [30]

Arvutamine toimub vastavalt valemitele:

- Paindetugevus (*Flexural stress)* [30] valem 2.

$$\sigma = \frac{3FL}{2bx^2} \tag{2}$$

kus σ on paindetugevus,

F on survejõud njuutonites,

L– rakise tugede vahekaugus millimeetrites,

b–katsekeha laius millimeetrites,

x– katsekeha paksus millimeetrites

- Paindedeformatsioon(*Flexural strain*) [30]

$$\varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2} \tag{3}$$

Kus ε_f on deformatsiooni iseloomustav suurus dimensioonita ühikutes või protsentides,

s–deformatsioon millimeetrites,

h–katsekeha paksus millimeetrites,

L–tugipunktide vahekaugus.

- Paindemooduli (*Flexural modulus*) saamiseks tuleb leida painde s_1 ja s_2 väärtused paindedeformatsiooni väärtuste ε_{f1}=0,0005 ja ε_{f2}=0,0025 juures kasutades järgmist valemit 4 [30]:

$$s_i = \frac{\varepsilon_{fi} 1 L^2}{6h} \quad \text{(i=1 või 2)} \tag{4}$$

Kus (i=1 või 2) s_i on paine millimeetrites;

ε_{fi} –vastav paindedeformatsioon, mille väärtused on antud üleval;

L–tugipunktide vahekaugus millimeetrites;

h–katsekeha paksus millimeetrites.

Paindemoodul arvutatakse valemi 5 järgi ning esitatakse megapaskalites:

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (5)$$

σ_{f1} on paindetugevus megapaskalites mõõdetuna painde s_1 juures,

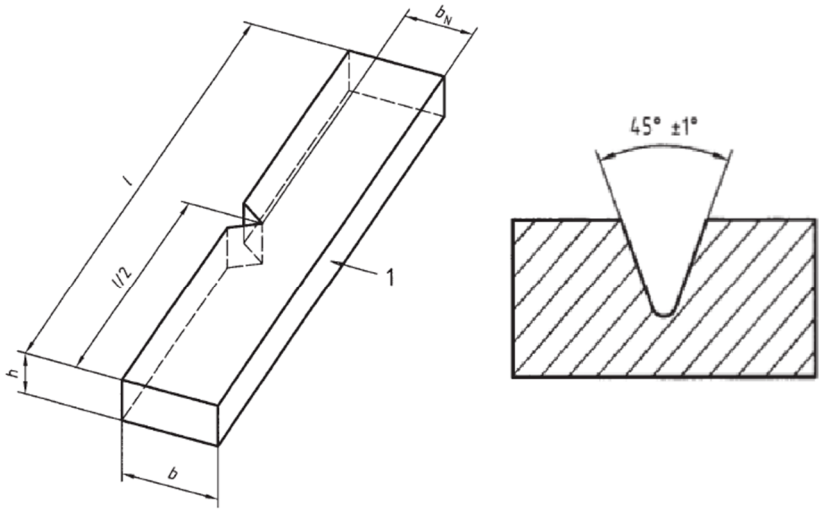
σ_{f2} on paindetugevus megapaskalites mõõdetuna painde s_2 juures.

Kõik eeltoodud valemid kehtivad rangelt võttes ainult lineaarse pinge–deformatsiooni sõltuvuse korral, seega enamike plastikute puhul on saadud tulemused täpsed väikeste deformatsioonide juures. Sellegipoolest võib neid andmeid kasutada materjalide võrdlemiseks. [30]

Joonis 12 Paindekatseseade Instron 5866.

2.3.3 Charpy löögikatse

Charpy löögikatse toimus vastavalt standardile EN ISO 179–1 Zwick 5102 löögiseadmega, pendli nominaalne energia oli 4 džauli. Standardis määratud katsekehadele oli enne katset vastava seadmega lõigatud külgedele 2mm sügavused sälgud, mille nurk oli 45° (joonis 13). Enne katsetamist mõõdeti katsekeha keskkohtadest paksus ja laius sälgu keskkohast. Katsekehad sai asetatud horisontaalselt rakisele, sälguga pool jäi pendli suhtes vastassuunda. Pendel vabastati määratud kõrguselt, mille tagajärjel lööb pendel katsekeha keskkohta ja katsekeha puruneb. Seade mõõdab purustamistööd, millest saab välja arvutada löögitugevuse.



Joonis 13 Charpy löögitugevuse määramine [31]

Charpy löögitugevuse arvutamine eellõigatud sälguga katsekehadele valemiga 6 [31]:

$$a_{cN} = \frac{E_C}{hb_N} \times 10^3 \quad (6)$$

Kus

a_{cN} on Charpy löögitugevus kilodžaulides ruutmeetri kohta,
Ec katsekeha purustamiseks kulutatud purustamistöö džaulides,
h on katsekeha paksus millimeetrites,
b_N on katsekeha laius mõõdetuna sälgu põhjast.

Katsete tegemisel arvutatakse löögitugevuste keskmine ja standardhälve.

2.3.4 Sulavoolavusindeksi määramine

Sulavoolavusindeks (*MFI–Melt flow inex, MFR–Melt flow rate*) mõõdab sula termoplastse materjali voolamisvõimet. Defineeritud on see kui polümeerse materjali mass grammides, mis läbib määratud läbimõõduga kapillaari ettenähtud koormusel ja temperatuuril. [32] [33] Vaadeldavas töös käib määramine standardi ISO 1133 järgi. Katse viiakse läbi CEAST Melt Flow Junior (joonis 14) katseseadmega. Kuigi üldjuhul PP jaoks ettenähtud temperatuur 230 °C, siis käesolev töö käsitleb looduslikke kiudusid sisaldavaid komposiite, mis hakkavad selle temperatuuri juures degradeeruma. Seetõttu viiakse kõik katsed läbi 190 °C juures. Masina eelsoojendusaeg on 300 sekundit, mille jooksul masin soojeneb ühtlaselt. Samal ajal

asetatakse paika 2 mm läbimõõduga kapillar, millest sulamass hakkab läbi voolama. Kui eelsoojendusaeg on läbi, võetakse 5 grammi uuritava materjali graanuleid ja valatakse soojendi suudmesse. Peale seda asetatakse soojenduskanali peale 5 kilogrammine raskus, mis sulamassi läbi kapillaari hakkab suruma. Kõikide komposiitide vahelõikusajaks on määratud 60 sekundit, mis tähendab, et iga 60 sekundi tagant lõigatakse tahkunud materjalijuhe noa või kääridega ära. Kuna PP voolavus oli niivõrd suur, siis määrati selle vahelõikusajaks 30 sekundit. Katset korratakse iga materjali kohta 6 kuni 7 korda. Saadud lõigatud polümeerijuhtmed kaalutakse ära ja arvestatakse ümber grammidesse 10 minuti kohta.

Joonis 14 CEAST Melt Flow Junior

2.3.5 Veeimavuse määramine

Veeimavus määratakse vastavalt EN ISO 62:2008 standardile. Plastmaterjalidega juhtub vees mõningases nähtused nagu dimensioonide muutumine, vesilahustuvate komponentide eraldumine ja muutused teistes omadustes. [34] Enne katse algust kaalutakse kõikide katsekehade kaalud analüütilise kaaluga METTLER TOLEDO AB204–S/FACT täpsusega 0,1 mg. Katsekehad asetatakse anumasse, mis täidetakse kraaniveega. Igast partiist võetakse kolm katsekeha, mis asetatakse vineerplaatite vahele ja fikseeritakse raskustega, et tagada katsekehade küliliasend ja stabiilsus kogu katseaja vältel (vaata joonist nr 15). Peale valatakse puhas kraanivesi nii, et kõik katsekehad jääksid allapoole veekihti. Anum suletakse kaanega, et vältida vee auramist. Veesisalduse küllastuse kindlustamiseks toatemperatuuril valitakse katse läbiviimiseks võimalikult pikk ajavahemik, siinkohal oli selleks 127 päeva ehk rohkem

kui 4 kuud. Pärast katset eemaldatakse katsekehad veest, kuivatatakse filterpaberiga või majapidamispaberiga ning kaalutakse uuesti. Suhteline massimuutus leitakse protsentides järgmisest valemist 7:

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (7)$$

Kus c on massimuutus väljendatuna protsentides,

m_1 on katsekeha kuivakaal enne katse algust,

m_2 on katsekeha kaal pärast vees leotamist.

Joonis 15 Katsekehade ettevalmistamine veeimavuse määramiseks

2.3.6 Pundumine

Veeimavuse kindlakstegemisel määratakse paralleelselt ka katsekehade dimensioonide muutused. Juhendina kasutati standardit BS EN 317:1993. Enne katsekehade asetamist vette mõõdeti iga katsekeha pikkus, paksus ja laius digitaalse nihikuga, mille täpsus oli 0,02 mm. Mõõtmised tehti iga katsekeha serva keskkohast ja mõõtmiskoht märgistati markeriga, et hiljem võetaks mõõt samast kohast. Pärast 4 kuu möödumist mõõdetakse kehade mõõtmed uuesti. Pikkuse, paksuse ja laiuse muutused leitakse valemi 8 järgi protsentides:

$$P = \frac{d_2 - d_1}{d_1} \times 100\% \quad (8)$$

Kus P on vastavalt paksuse, pikkuse või laiuse suhteline muutus protsentides,

d_1 on katsekeha esialgne mõõde millimeetrites,

d_2 on katsekeha mõõde pärast vees leotamist millimeetrites.

2.3.7 Diferentsiaalne skanneeriv kalorimeetriline analüüs (DSC)

Antud analüüs mõõdab materjalinäidise faasi üleminekul temperatuuri tõstmiseks kuluvat soojushulka–täpsemalt soojusvoogu ehk soojushulka läbi vaadeldava pindalaühiku. Kui materjal läheb teatud temperatuuril ühest faasist (sulamine ja tahkumine) teise, siis üldjuhul kaasneb sellega suurem soojushulga neeldumine materjalis kui kasutataval võrdlusnäidisel temperatuuri tõstmiseks sama kiirusega. Võrdlusnäidisel on katses eelnevalt hästi teada soojusmahtuvus. Kuluv soojushulk sõltub suuresti sellest kas faasiüleminek on ekso- või endotermilise iseloomuga. Mõõtmised viidi läbi puhta PP, Kask-30, Kask/Kanepiluu-15/15, Kanepiluu-35 ja Kask-35 komposiidinäidistega. Masin, mida kasutati oli PERKIN-ELMER DSC 7 skanneeriv kalorimeeter (joonis 16) ja katse läbiviimiseks määratud temperatuurivahemik oli 50°C–250°C ning kuumutuskiiruseks oli 50°C/min. Igast katsekehast lõigati välja väikene tükk, mille kaal jäi 2–2,5 mg vahele. Järgnevalt suruti iga tükk väikese pressiga metallanumasse ja asetati katseseadmesse koos võrdlusnäidisega, kus mõlemad kuumutati 50°C-lt 250 °C-ni ja jahutati sama kiirusega tagasi 50°C–ni. Iga katse jaoks kulus umbes 11 minutit. Eralduvate ja neelduvate soojushulkade graafikud joonistuvad arvutisse.

Joonis 16 Diferentseeriv skanneeriv kalorimeeter PERKIN ELMER DSC 7

2.3.8 FTIR analüüs

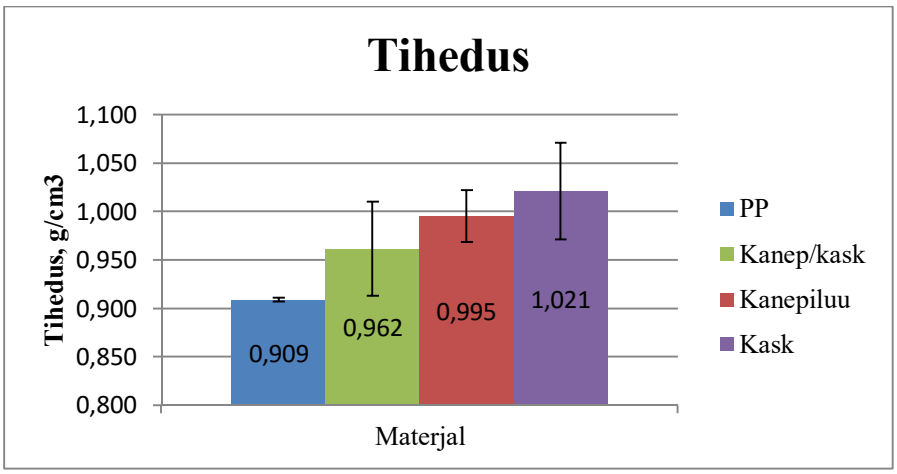
Fourier transform infrared spectroscopy lühendina FTIR ehk Fourier teisendusel põhinev infrapunaspektroskoopia on analüüs, kus mõõdetakse tahkise kiirgamis – või neeldumisspektreid infrapunase kiirguse piirkonnas. Võimaldatav uurimispiirkond on üpris lai Spektrid annavad aimu materjali sisemistest keemilistest sidemetest. Oluline on märkida, et spektrid saadakse Fourier teisenduseks nimetatava matemaatilise töötluse tulemusena. Antud töös proovitakse analüüsiga leida märke, mis viitaksid silaantöötluse käigus tekkinud sidemetele või mingisugusele mõjule täiteainetega materjalidele APTES-iga töötlemise tulemusena. Eelkõige on huviorbiidis silaanagensi iseloomustavad Si–O–C ja N-H sidemed. Kasutatavaks seadmeks oli Interspectrum Interspec 200–X FTIR spektromeeter(vaata joonist nr 17). Analüüsiks lõigati igast fraktsioonist väikesed tükid, mis seejärel spektromeetrisse paigutati. Spektrogramm joonistub arvutisse graafikuna. Graafikus on välja toodud teatud funktsionaalset gruppi iseloomustava lainearvu (lainete arv ühes sentimeetris) vastavus laine absorbtsiooniga protsentides.

Joonis 17 FTIR spektromeeter Interspectrum Interspec 200–X

3. Tulemused ja analüüs

3.1 Tihedus

Tiheduse määramisel selgus, et igal juhul tõstab loodusliku kiu lisamine materjali tihedust(joonis 18). Polüpropüleeni tihedus jääb tüüpilisse tiheduste vahemikku, mis on antud materjali kohta kirjanduses märgitud ehk ligi 0,909 g/cm^3 (Lisa 1). Puidujahu tihedus on ligi 1,30 g/cm^3 [22] Kuna komposiidi tihedus sõltub selle koostisosade tihedustest, siis see seletab miks kõigi täitematerjalide lisamisel kehade tihedus tõusis. Analoogiat võib laiendada ka kanepiluujahule. Kõige suurem tihedus oli 35%-se sisaldusega kasejahu komposiidil, marginaalse erinevusega järgnes kanepiluu 35% komposiit. 30 % ulatuses võrdselt kasejahu ja kanepiluu tihedus oli mõnevõrra väiksem seoses kiudude väiksema osakaaluga komposiidis. Suurimate täiteainete sisaldusega materjalide tihedus oli ligi 9–12% suurem kui puhta PP tihedus. Katsekehade korduskatsetel ilmnenud varieeruvusest põhjustatud mõnevõrra suured määramatused viitavad materjalide mõningasele mittehomogeensusele. Viimase põhjus on tõenäoliselt ebaühtlaselt jaotunud täitematerjal või kompaundimise käigus tekkinud tühimikud. Tühimikud võivad tekkida sula polümeerimassi läbimisel ekstruuderist, mille tulemusena tekib palju moonutusi ja defekte. On teada, et puitplastid libisevad ja liiguvad katkendlikult läbi vormi, mille tulemusel võivad teatud tingimustel tekkida ebaühtlasest voolamisest tingitud sisepinged. [35] [36] Samuti ilmnevad looduslikke kiudusid sisaldavate komposiitide ekstrusioonil laialdased pinnadefektid, krobelisus ja materjali rebenemine [37] nagu ka antud töö käigus ilmnes. Katkendlik voolamine (*spurt flow*) on põhjustatud katkendliku liikumise nähtusest (*stick-slip phenomen*), mida põhjustab materjali pinna seisuhõõrdekoefitsendi ja kineetilise hõõrdekoefitsendi erinevus [38]. Piisava jõu korral ületab keha seisuhõõrdejõu ja kuna kineetiline hõõrdejõud on madalam kui seisuhõõrdejõud, siis toimub järsk muutus liikumise kiiruses. Tekkivate sisepingete tõttu jääb materjali arvatavasti ka palju tühimikke.



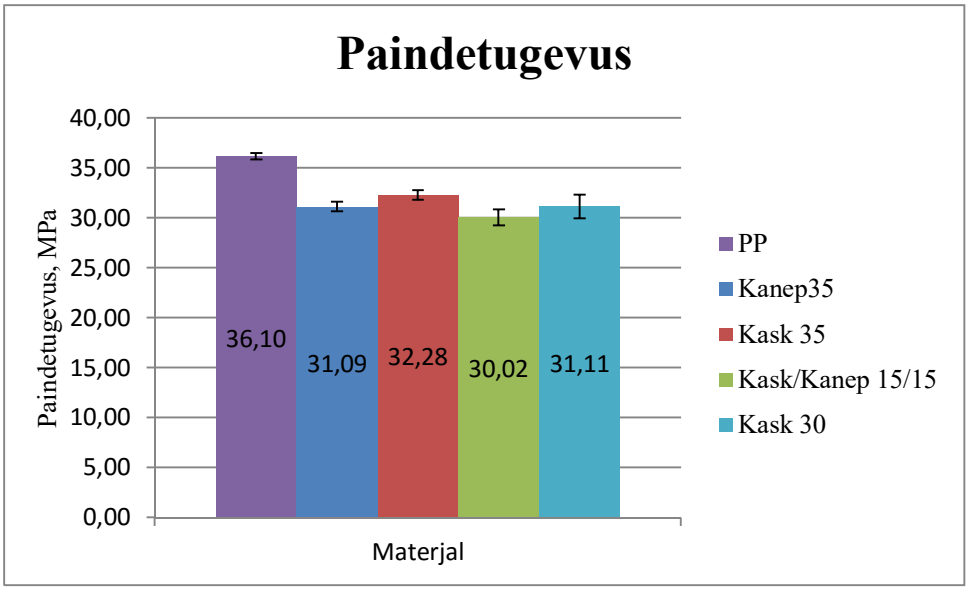
Joonis 18 Tiheduste määramine

3.2 Paindekatse

Paindekatse andis ülevaate erinevate materjalide ja nende sisalduse mõjust valmistatud komposiitkehadele. Tulemused on toodud joonisel 19. Paindetugevus iseloomustab materjali sisemist pinget vahetult enne voolamist ehk plastse deformatsiooni algust paindekatses [39]. Võrdluseks komposiitkehadele on joonisel toodud ka puhta polüpropüleeni näitajad. Selgelt on näha, et nii kasejahu kui ka kanepiluujahu lisamisel väheneb materjali paindetugevus märgatavalt võrreldes puhta polümeeriga. Kõige väiksem oli paindetugevuse vähenemine kasejahu komposiidil sisaldusega 35%. Teistsuguste sisaldustega katsekehade erinevused olid marginaalsed. Sama osakaaluga kanepiluujahust katsekehadel oli kasejahuga võrreldes ligi 3,7% väiksem paindetugevus ehk ligi sama mis 30% lise kasejahu fraktsioonil. Komposiidi tugevusnäitajate, nagu paindetugevus, vähenemine on looduslike kiudude kasutamisel tavaline, üldlevinud nähtus [40]. Arvatavasti on see tingitud sellest, et leelisega töötlemine eemaldab kiudude pinnalt osa ligniinist, hemitselluloosist, pektiinist ja vahast, mis muudab looduslikud kiud nõrgemaks ning tänu sellele vähenevad kokkuvõttes ka komposiidi tugevusnäitajad. [40].

Teine võimalus on, et tugevusnäitajate vähenemine võib olla tingitud osakeste liiga väikesest suurusest. Kui osakeste suurus jääb tunduvalt alla 275 µm, tekivad raskused täidise ühtlasel jaotamisel polümeerimassis osakestevaheliste interaktsioonide tõttu. Väikesed osakesd võivad moodustada aglomeratsioone, mis põhjustavad defekte ja tühimikke materjalis. Kui aglomeratsioonid on piisavalt suured, halveneb PP maatriksi ja osakeste vaheline adhesioon, mis on tühimike ja defektide tekkepõhjuseks. Nendega saab seletada materjali vähenenud

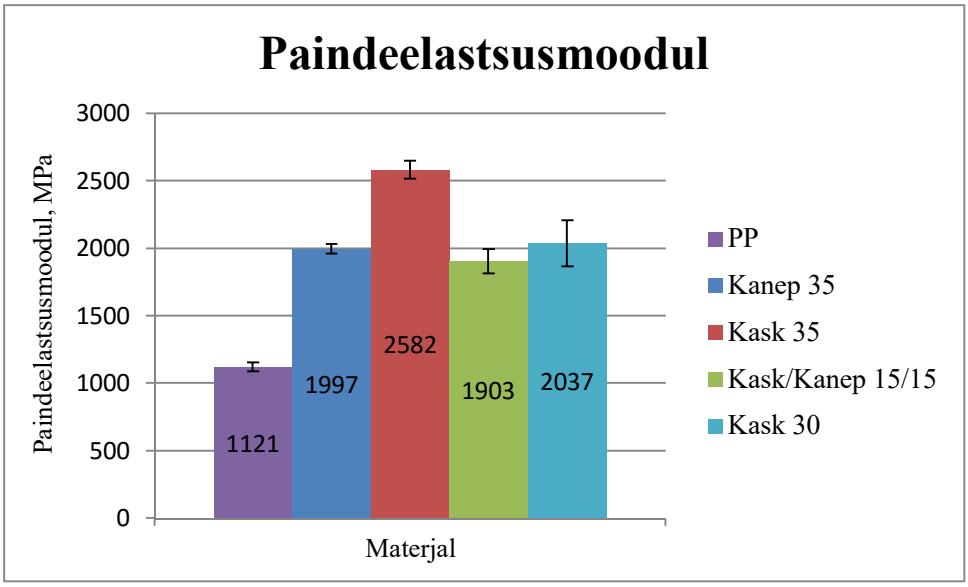
tugevusnäitajaid. Lisaks sellele on väikeste osakeste kogupindala suhteliselt suurem võrreldes suuremate osakestega ja polümeer ei suuda katta tervet täitematerjali pinda. [41]



Joonis 19 Paindetugevuse määramine

Paindeelastsusmoodul leitakse pinge-nihke suhtena paindekatses, mis näitab materjali kalduvust painduda ehk selle jäikust. Pinge-nihke graafikul esindab paindemoodulit sirge tõus. [42] Mida suurem tuleb paindemoodul, seda jäigem on keha. Joonisel 20 on näidatud katsetulemused. Vaieldamatult kõige suurem paindeelastsusmoodul on komposiidil, mis sisaldas 35% kasejahu, kus elastsumoodul on ligi 130% võrra suurem kui puhtal PP–lehk umbes 2582 MPa. Teised katsekehad olid määramatuse piires enam–vähem samade näitajatega ehk PP–st ligi 78% võrra suurema elastsusmooduliga 2000 MPa ligidal. Märkimisväärne on siiski see, et 35% kanepiluujahu ja 30% kasejahu on väga lähedaste moodulitega, mis ilmselt viitab kanepiluujahu teatavatele erinevustele koostises või struktuuris võrreldes kasejahuga. Paindeelastsusmooduli tõus on seletatav täitematerjali osakeste jäigastava efektiga komposiidile, kus toimub mehaanilise pinge ülekandumine komposiidi maatriksilt armeerivale täidismaterjalile [43] [44] [45]. Eriti puudutab see komposiite, mille täidisaine osakaal on suur. Suurenenud elastsusmoodul võib tõenäoliselt viidata maatriksi ja sarruse heale adhesioonile, mille tõttu saavad pinged hästi kanduda üle ühelt faasilt teisele [46]. Kask–35 komposiidi ligi 25% suurem elastsusmoodul võrreldes kanepiluu–35 omaga viitab ilmselt esimese paremale adhesioonile polümeeriga. On alust arvata, et parem adhesioon on põhjustatud kasejahu suuremast vastuvõtlikkusest

modifitseerimisele leelisega ja silaaniga. Põhjuseks on tõenäoliselt kasepuidu iseäralik keemiline koostis või struktuur.

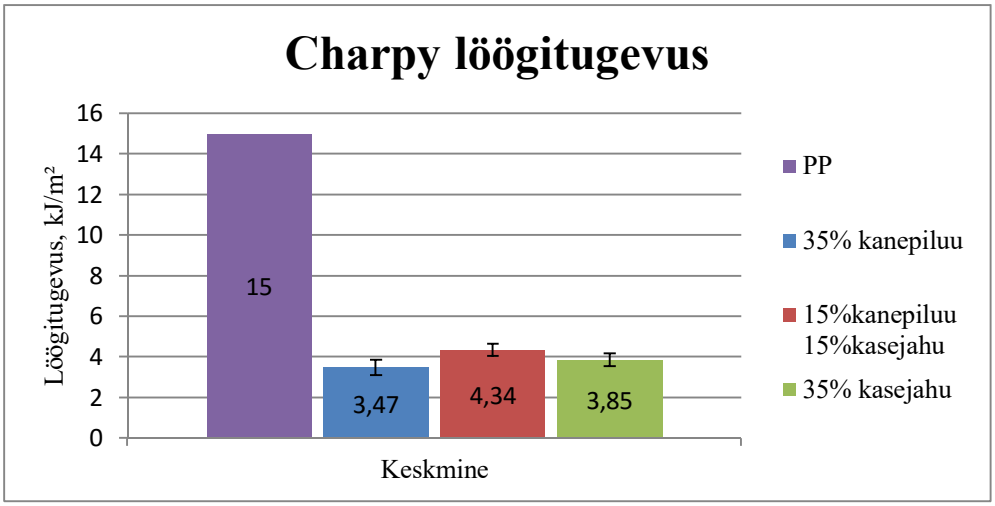


Joonis 20 Paindeelastsusmoodulid

3.3 Charpy löögitugevus

Löögitugevuse katse käigus mõõdetakse katsekeha purustamiseks absorbeeritud energiat ehk purustamistööd. Löögi käigus pendli poolt ülekantud energia võrdsustatakse katsekeha poolt absorbeeritud energiaga. Löögitugevuseks loetakse purustamistööd pindala kohta. Tugevad materjalid absorbeerivad palju energiat, rabedad aga üpris vähe. Mida suurem on löögitugevuse väärtus, seda tugevam on materjal löögi suhtes. Puhta polümeeri löögitugevust ei mõõdetud katsete käigus eraldi, vaid oli eelnevalt määratletud. Jooniselt 21 on näha, et nii kanepiluu kui kasejahu lisamine muudab komposiidi vastupidavust löögile drastiliselt, kus löögitugev kahaneb rohkem kui 70%. Mõnevõrra suurem on löögitugevus komposiidil, mis sisaldab pooleks 15% kasejahu ja 15% kanepiluujahu. See on seletatav suurema puhta PP ja väiksema täitematerjali sisaldusega. Purustamistöö väheneb siis, kui materjali voolavuspiir suureneb ehk siis kui materjal muutub rabedamaks ja on vähem võimeline plastselt deformeeruma. [47] Väikene löögitugevus on komposiitkehade puhul seletatav ulatuslike defektide olemasoluga katsekehades. Mikrodefektide ja tühimike liitumine on peamine purunemismehhanism, kus deformatsiooni või venituse käigus tekib piisavalt palju tühimikke, mis kokkuvõttes liituvad omavahel suuremateks tühimikeks ja viib keha purunemiseni. [47] Arvestades, et 15% kanepiluu/15% kask komposiidis on loodusliku täitematerjali osakaal

väiksem, võib ka oletada, et materjalis on tühimike ja defektide kontsentratsioon väiksem, mille tagajärjel tuleb materjali polümeerimaatriksi purustamiseks kulutada ka rohkem energiat. Kõik eelnev võib ühtlasi viidata polümeeri ja täiteaine ebapiisavale adhesioonile. Kanepiluu-35% jääb omab natukene väiksemat löögitugevust kui kask-35%, aga sellest ei saa teha konkreetseid järeldusi materjalide löögiomaduste kohta, sest katsetulemused jäävad mõõtemääramatuse piiridesse.



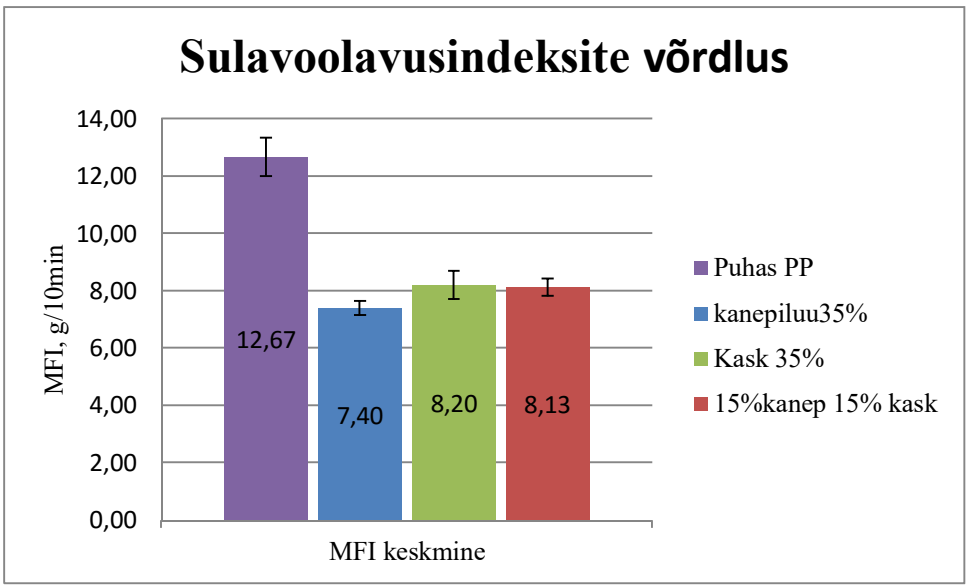
Joonis 21 Charpy löögitugevuse leidmine

3.4 Sulavoolavusindeksi määramine

Sulavoolavusindeks (MFI) näitab mitu grammi polümeerset materjali voolab sulas olekus läbi vormi kapillaari 10 minuti jooksul. Katsetulemustest (joonis 22) tuleb välja, et mistahes täiteaine lisamisel langeb materjali sulaviskoossus silmnähtavalt ehk üle 35% võrreldes puhta polümeerimassiga. Kasejahuga komposiidi sulavoolavus oli keskmiselt 11% võrra suurem kui sama sisaldusega kanepiluu omas. Siiski ei olnud täiteainetega materjalide vahel märkimisväärseid erinevusi mõõtemääramatuse piirides ja seega ei saa nende hälvete põhjal teha konkreetseid järeldusi. Sulavoolavuse langus on tingitud ilmselt sellest, et tahked täiteained ei sula ja takistavad sula polümeerimassi liikumist läbi kapillari, mis viib sulavoolavusindeksi langemisele [48] [49]. Võib öelda, et kanepiluu ja kasejahu ei too sulavoolavuse seisukohalt esile erinevaid omadusi vaadeldavas komposiidis.

Sulavoolavusindeks on pöördvõrdelises seoses nihkeviskkoosusega, kuigi viskoossuse leidmiseks sulavoolavusindeksit ei kasutata. [50] Täitematerjalide lisamine PP-sse tavaliselt

suurendab polümeerimassi tihedust, seega voolab läbi kapillaari sama aja sees rohkem massi. Ühtlasi ei saa seetõttu tingimata võrrelda erinevate täidistega materjalide sulavoolavusi ega öelda, et see isegi kasvas. Idee kohaselt saab indekseid kohaldada jagades neid materjalide tihedustega, mille määramine on reaalselt komplitseeritud. [51] Kuna nihkekiiruse gradient on polümeermassi töötlemisel nagu kompaundimisel ja survevalus tunduvalt suurem kui MFI katse läbiviimisel, siis ei kirjelda antud indeksid ka üldiselt materjali voolamist näiteks kompaunderis. [51]



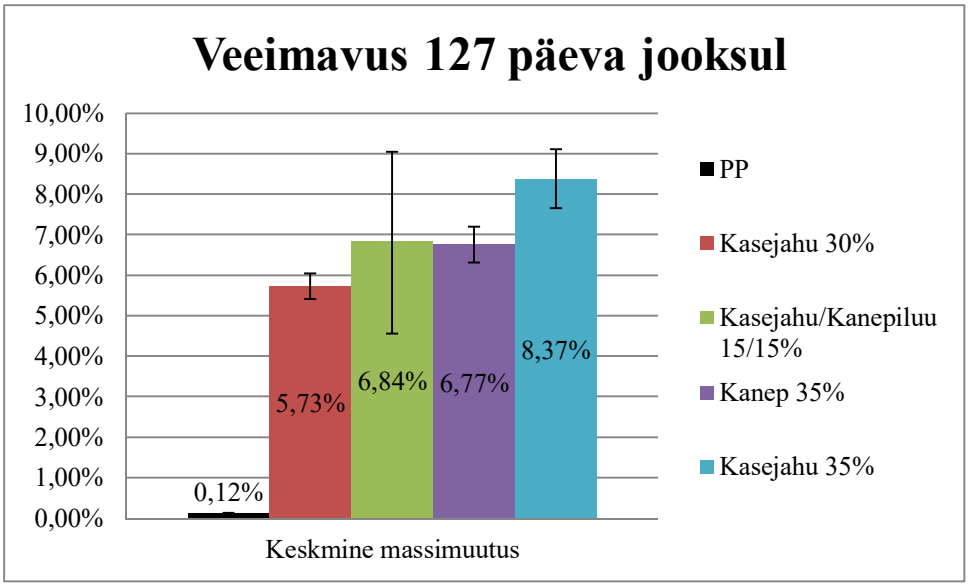
Joonis 22 Materjalide sulavoolavusindeksid

3.5 Veeimavus

Veeimavus oli märkimisväärne kõigi täiteainetega katsekehade puhul (Joonis 23). Puhta PP massimuutus ligi 4 kuu jooksul oli tühine. Kasejahu 35% katsekehad imasid keskmiselt ligi 8,37% ulatuses vett, kanepiluu 35% oma vastavalt 6,77% võrreldes oma algkaaluga. Madalama täitematerjali sisaldusega katsekehade veeimavus oli üldjuhul väiksem. Kasejahu/kanepiluu komposiidil on nähtav suur määramatus seoses väheste katsekehadega ja ühe katsekeha suure hälbega, põhjuseks võib olla täiteaine ebaühtlane dispersioon. Kõige suurem massimuutus oli katsekehadel, mis sisaldasid 35% ulatuses kasejahu. Märgata on, et samaväärse osakaaluga kanepiluu-35% komposiidil oli veeimavus natukene väiksem. Põhjus võib olla põhjustatud kanepiluu ja kasejahu keemiliste komponentide erinevatest hüdrofiilsetest omadustest. Nimelt on artiklis [52] viidatud, et vähendades keemiliselt kanepikiudude ligniinisisaldust, suurenes kiudude veeimavusvõime. Vähendades hemitselluloosi osahulka, veeimavusvõime aga vähenes. Analoogiat võib ilmselt laiendada ka

kanepiluu kohta, mille ligniini ja hemitselluloosisisaldused on ligi 4-5% võrra väiksemad kui kasepuidul ja tõenäoliselt on väiksem veeimavusvõime seotud just nende koostisosade erinevast hulgast. Tuleb arvestada, et merseriseerimistöötlus leelisega võib vähendada samuti ligniini ja hemitselluloosi hulka saadavas materjalis. Samuti mängivad veeimavust arvestades rolli kompaundimisel ja survevalus tekkinud lohud ja tühimikud, kuhu veel on võimalik tungida. Oluline on märkida, et veeimavusvõime ei ole samastatav niiskuse sorbtsiooniga õhust, kus hemitselluloosi vähendamine hoopis suurendab materjali võimet imada niiskust ja ligniini eemaldamine vähendab seda kanepikiudude näitel [52].

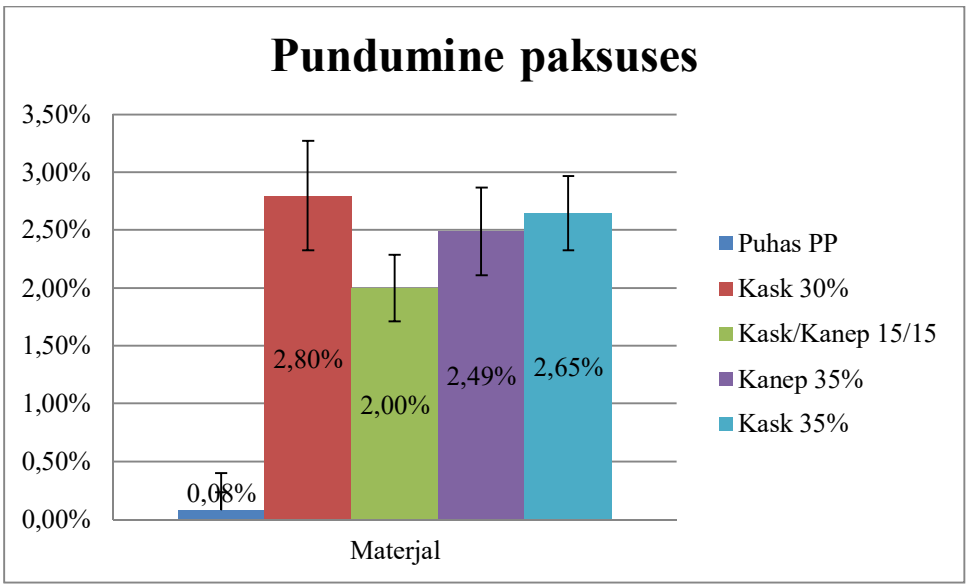
.



Joonis 23 Materjalide veeimavused protsentides

3.6 Pundumine

Dimensioonide muutus määrati katsekehade paksuse järgi protsentides keha algsest paksusest peale 127 päeva vees leotamist (joonis 24). Puhta polüpropüleeni paksus sisuliselt ei muutunud, küll muutusid kõigi täiteainetega katsekehade paksused. Märkimisväärseid erinevusi mõõtemääramatuse piires komposiitide vahel ei esinenud ja samaväärse osakaaluga kasejahu– ja kanepiluukomposiidil muutus paksus ligikaudu sama palju. Keskmiselt muutus kõige rohkem 30% kask/PP komposiit 2,8%–ga, järgnesid 35% kask/PP komposiit ja 35% kanepiluu/PP komposiit vastavalt 2,65%–ga ja 2,49%–ga.

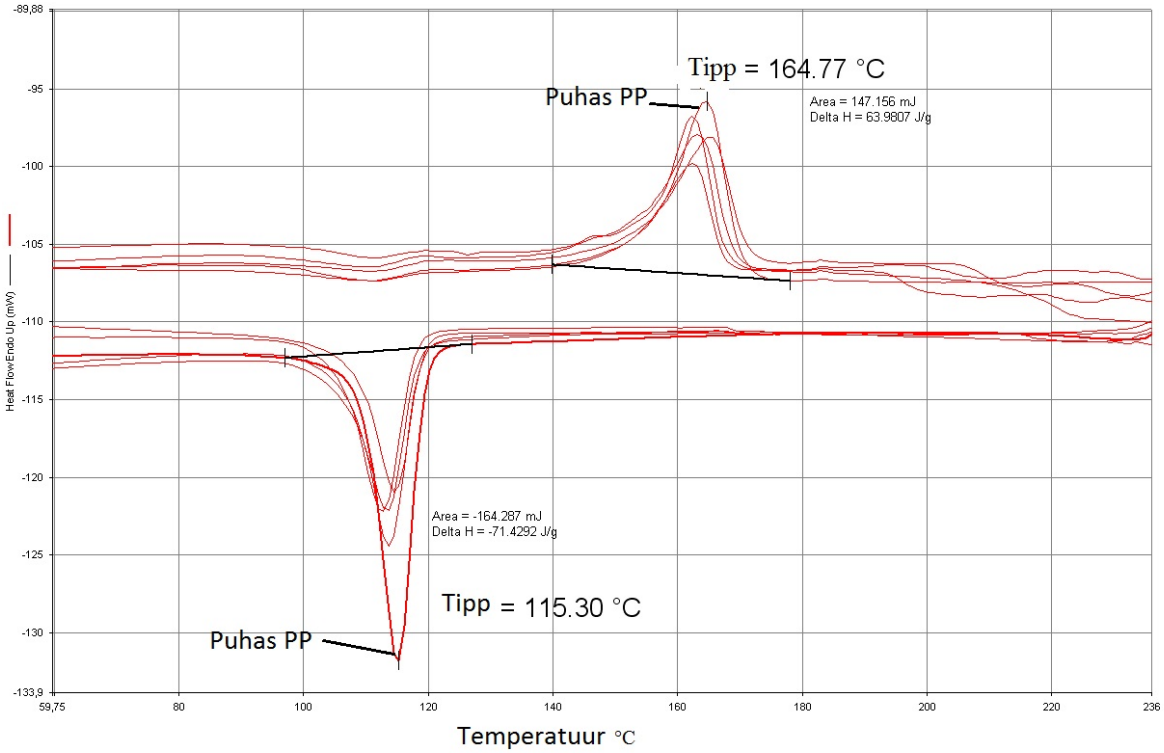


Joonis 24 Katsekehade pundumine paksuse järgi

3.7 Diferentsiaalne kalorimeetriline analüüs

Analüüs peaks andma infot faasiüleminekute nagu sulamisel ja tahkumisel eralduvate või neelduvate soojushulkade kohta. Joonisel 25 on toodud puhta PP ja komposiitide soojenemis –ja jahtumiskõverad, kus eraldi on toodud välja PP kõverad. Täidisainetega kõverad jäävad allapoole puhta PP soojenemis –ja jahtumiskõveraid. Haripunkti 164,77 °C juures on kasutatud polüpropüleeni sulamispunkt. Teoreetiliselt täiusliku isotaktilise PP-i sulamispunkt on ligi 171°C ja tavaliste kaubanduslike PP-plastikute oma jääb 160–166°C piiresse. [53] Graafiku kõvera alune pindala esindab faasiülemineku entalpia ΔH_f väärtust, mis on ligi 63,98 J/g. Alumine kõver graafikul on jahtumiskõver, kus nõgu temperatuuril 115,3 °C märgib puhta PP kristallisatsioonipunkti ja nõgu hõlmav pindala võrdub eralduva kristallisatsioonisoojusega ΔH_c, mis on ligi 71,43 J/g. Ülejahutamise tõttu on kristallisatsioonipunkt ligi 50 °C madalamal kui on sulamispunkt ja kuna üleminekuentalpia on sõltuv temperatuurist, on ka kristallisatsioonisoojus kuni 20% võrra erinev. [54] Täitematerjali sisaldavate materjalide faasiüleminekute entalpiad on väiksemad sellepärast, et komposiitides on PP osakaal väiksem ja tselluloosne materjal ei sula ega tahku katsetatavas temperatuurivahemikus. Vaadates hoolikalt graafikult kristallisatsioonitemperatuuri märkivaid eksotermilisi kõveraid on vaevumärgatavalt näha, et täitematerjalidega ainete graafikute haripunktid on nihkunud veidike vasakule ehk madalamate temperatuuride suunas. See viitab sellele, et kristallisatsioonikiirus on vähenenud, tõenäoliselt kuna tselluloosikiud

materjalis takistavad mõnevõrra sulast PP-st korrapärast kristallide moodustumist. Kristalliseerumistemperatuuri nihkumine madalamate temperatuuride poole on üldjuhul marginaalne, kui komposiitide kiumassisisaldus jääb alla 50%. [55] Kokkuvõttes kardinaalseid erinevusi täiteainetega materjalide vahel ei täheldatud.



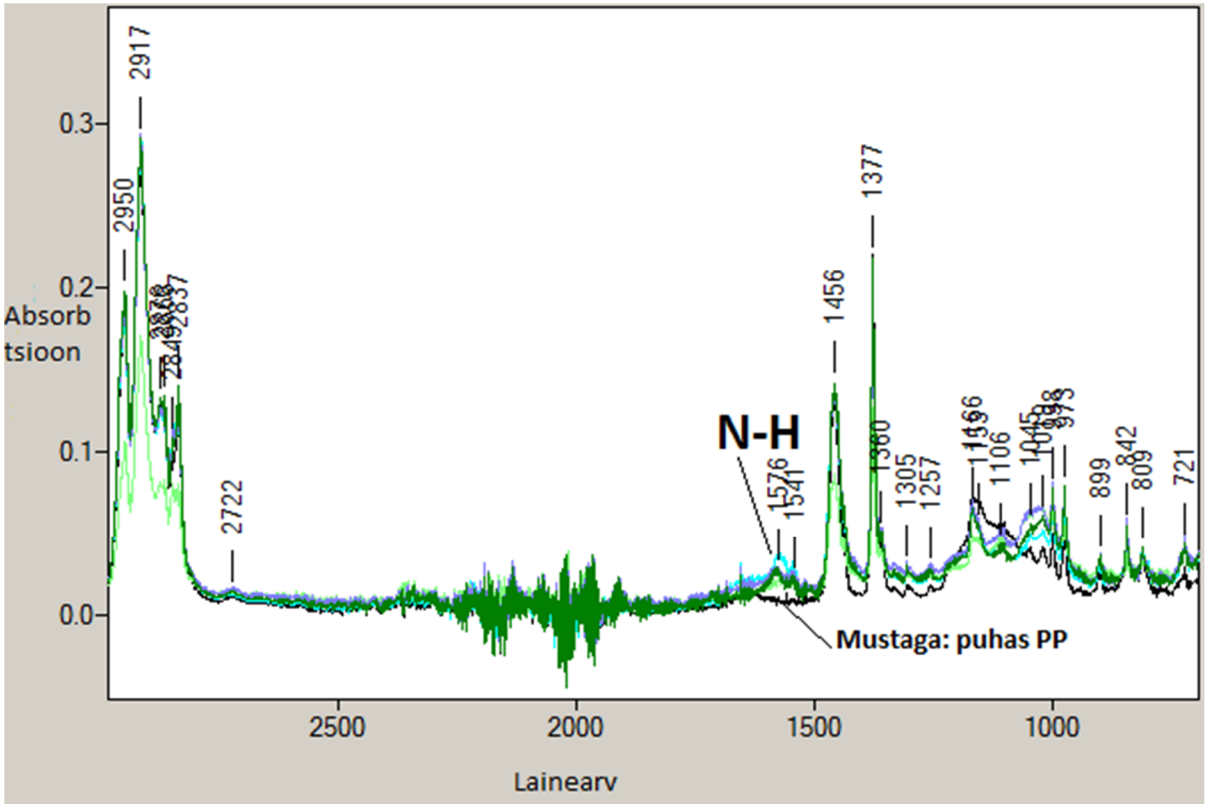
Joonis 25 DSC analüüsi soojenemis–ja jahtumiskõverad

3.8 FTIR analüüs

Iseloomustamaks saadud tulemusi, on tabelis 6 toodud mõned lainearvud, mis vastavad spetsiifilistele funktionaalsetele rühmadele PP-s. Joonisel 26 toodud graafikul on mustana esitatud puhta PP neeldumiskõver. Kõigi täiteainetega materjalide kõverad ei erinenud teineteisest märkimisväärselt. Siiski on märgata täiteainetega materjalide mõningaid absorbtsioonispektreid ligi 1576 cm^{-1} juures, mida puhta PP juures märgata ei ole. Kirjanduse andmetel viitab see N–H sideme deformeerimisele, rühm ise pärineb APTES–i molekulist. [57] See vihjab, et silaantöötlusel on olnud mingisugune mõju looduslikule täitematerjalile, siiski ei viita see tingimata heale adhesioonile PP ja täiteaine vahel. Si-O-C sidemed jäävad ligi 700 cm^{-1} juurde, mis graafikul paraku ei kajastu. [57]

Tabel 6 Lainearvudele vastavad funktionaalsed rühmad [56] [57] [58]

Iseloomulik lainearv	**Funktsionaalne grupp**
2917 cm^{-1}	metüülrühma ($–CH_3$) sideme sümmeetrilisele venitus (PP)
1456 cm^{-1}	Metüleenrühma ($–CH_2–$) sidemete asümmeetriline lõikumine(PP)
1376 cm^{-1}	$–CH_3$ rühma sideme sümmeetriline lõikumine tasandil (PP)
998 cm^{-1}	$–CH_3$ sideme nookumine, CH venitus, CH_2 vangutus
841 cm^{-1}	CH_2 nookumine, $C–CH_3$ venitus, $–CH_3$ nookumine
700 cm^{-1}	Si-O-C side
1576 cm^{-1}	N–H side



Joonis 26 FTIR analüüs

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida kasepuidujahu ja kanepiluujahu baasil valmistatud plastkomposiitkehade omadusi ja võrrelda mõlema täitematerjali sobivust kasutamaks täitematerjalina koos polüpropüleeniga. Eelkõige püütakse jõuda selgusele kas samaväärse osakaaluga kanepiluujahu kasutamine plastkomposiidis omab mingisuguseid eeliseid kasepuidujahu kasutamise ees. Selleks et muuta paremaks adhesiooni hüdrofiilse täitematerjali ja hüdrofoobse plastiku vahel, modifitseeriti mõlemat täiteainet silaanagensiga. Valmistati katsekehad kasutades survevalu ja teostati mitmeid füüsikalis–mehaanilisi katseid.

Vastavalt mõlema täitematerjali lisamisele polüpropüleeni hulka, suurenes kõikide katsekehade keskmine tihedus, märkimisväärseid erinevusi komposiitide vahel mõõtemääramatuse piires ei esinenud. On alust arvata, et survevalu käigus tekib komposiitmaterjalides palju defekte ja tühimikke.

Kõigi komposiitide paindetugevus väheneb võrreldes puhta polüpropüleeniga. Paindeelastsumoodul on kasepuidujahu korral ligi 25% suurem kui samaväärse kanepiluujahuga komposiidil. Tõenäoliselt viitab see kasepuidu suuremale adhesioonile maatriksiga, mis ilmselt on tingitud kasepuidu mõningasest erinevast keemilisest koostisest või struktuurist. Kõikide komposiitide löögitugevus väheneb ligi 75% võrreldes puhta polüpropüleeniga, mis ilmselt on seotud survevalu käigus tekkivate ulatuslike defektidega. Sulavoolavus väheneb kõikidel komposiitidel, omavahelised erinevused on marginaalsed. Kasejahul põhinev komposiit imas sama ajavahemiku vältel ligi 8% võrra rohkem vett kui puhas polümeer ja 1,5% võrra rohkem vett kui samaväärne kanepiluust valmistatud materjal. Pundumise määramisel paksuse järgi ei ilmunud materjalide vahel suuri erinevusi. Skanneeriv kalorimeetria näitas, et vähenesid komposiitide faasiüleminekuentalpiad võrreldes puhta polüpropüleeniga, aga erinevusi komposiitide vahel ei ilmnenud. FTIR–analüüs näitas kõigi modifitseeritud täiteainetega komposiitide puhul N–H sidemete olemasolu, mis viitab APTESi mõjule või olemasolule täitematerjalides. Tingimata ei pruugi see viidata heale adhesioonile erinevate faaside vahel.

Kanepiluu kasutamisel ei ilmnenud mingeid eeliseid kasepuidujahu ees, enamik näitajad on kas samaväärsed või isegi halvemad. Erinevused on tõenäoliselt põhjustatud kasepuidu ja kanepiluu mõningasest erinevast ligniini ja hemitselluloosi sisaldusest. Sellest hoolimata saab vastavalt rakendusele kanepiluud kasutada täitematerjalina komposiitide tootmisel.

Summary

The aim of present study was to examine the properties of plastic composites filled with flour made of birch wood and hemp hurds and to compare them as fillers in composites based on polypropylene. Foremost it is investigated whether using the same amount of flour made of hemp hurds in composite material gives an advantage over using flour made of birch wood. In order to improve the adhesion between hydrophilic filler and hydrophobic polymer, the filler was subjected to modification with silane coupling agent. Test specimen were made using injection moulding and several physical–mechanical tests were performed.

Adding both fillers to the polypropylene polymer inrcreased the density of all specimen with no significant variation between them. The flexural strength of all composite materials decreases compared to neat polypropylene. Flexural modulus of composite made of birch flour was about 25% higher than composite made with the same amount of hemp hurd flour. This likely implies to the improved adhesion of birch flour with the polymer matrix which probably is caused by the difference in chemical composition or internal structure compared to hemp hurds. The impact strength of all filled composites equally decreased nearly 75 % compared to neat polypropylene which are probably caused by voids and defects formed during injection moulding. Melt flow index of all filled materials decreased, differences between them were marginal. Composite based on birch flour absorbed nearly 8% more water than polypropylene and 1,5% more than composite filled with hemp hurd flour during the interval of four months. The thickness of filled specimen increased more than 2% and no differences between composites with different types of fillers were noted. Differential scanning calorimetric analysis showed that the phase transition enthalpies of filled materials decreased compared to neat polymer but there were no significant differnces between them. FTIR–analysis showed the existence of N–H bonds inside the specimen with silane treated fillers and indicates the existence of APTES inside the fillers or some kind of effect it has had to the natural fillers and does not necessarily point to the good adhesion between different phases.

Using hemp hurd flour in polypropylene composites showed no advantages compared to using birch wood flour as a filler. Most properties are barely similar or even inferior compared to birch flour. The differrences are most probably caused by the different amount of hemicellulose and lignin inside birch flour. Despite this, it is possible to use flour made of hemp hurds as a filler to produce plastic composite materials.

Kasutatud kirjandus

1. A.K. Bledzki, J. Gassan, 1999.Composites reinforced with cellulose based fibres.— *Polymer Science*, 24(2), 221–274. ScienceDirect (14.03.17)
2. D.B. Dittenber, H.V.S. GangaRao, 2012. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing— *Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure*, 43(8), 1419–1429. ScienceDirect (14.03.17)
3. A. J. Stamm, 1964.Wood and Cellulose Science, New York, NY, USA: Ronald Press Co,.
4. V. K. Thakur, A. S. 1. Singha, 2013. Biomass-based Biocomposites, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK, Smithers Rapra,.
5. R. Rowell, 2008. Properties and performance of natural-fibre composites: *Natural fibers: types and properties*, Cambridge England, Woodhead Publishing Limited,.
6. M. Misra, L. Drzal, A.K. Mohanty, 2005. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, Boca Raton: Taylor and Francis.
7. K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan. 1998. Thermoplastics Reinforced with Wood Fillers: A Literature Review—*Polymer–Plastics Technology and Engineering*, , 37(4), 451-468. TaylorFrancisOnline (16.03.2017)
8. Industrial Hemp in the United States: Harvesting, Retting and Fiber Separation http://www.globalhemp.com/wp-content/uploads/2000/01/ages001Ee.pdf (19.04.2017)
9. S. Eichhorn, J. Hearle, M. Jaffe, T. Kikutani, 2009. Handbook of Textile Fibre Structure, Volume 2 - Natural, Regenerated, Inorganic and Specialist Fibres. Boca Raton, Boston, New York, Washington,DC, Woodhead Publishin Limited.
10. S. Fakirov, D. Bhattacharyya. 2007. Handbook of Engineering Biopolymers - Homopolymers, Blends and Composites. Munich ; Cincinnati : Hanser.
11. K. R., Wuwei. „Bast Fibrous Plants on the Turn of Second and Third Millennium“ Shenyang: Proc Int Conference, 18-22 September 2001.
12. R. M. Kozlowski. 2012. Handbook of Natural Fibres, Volume 1 - Types, Properties and Factors Affecting Breeding and Cultivation. Oxford, Cambridge,Philadelphia,New Delhi, Woodhead Publishing Limited,.

13. K. Easu. Plant Anatomy. New York: John Wiley, 1965.
14. McDougall, Morrison, Stewart, Weyers, Hillman. Plant fibres: Botany, chemistry and processing for industrial use— *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1993. Wiley Online Library (16.04.17)
15. A .Belinda Thomsen, S. Rasmussen, V. Bohn, K. V. Nielsen, A. Thygesen. 2005 Hemp Raw Materials: The Effect of Cultivar, Growth Conditions and Pretreatment on the Chemical Composition of the Fibre. (https://www.votehemp.com/PDF/ris-r-1507.pdf) (21.04.17)
16. S. Gandolfi, G. Ottolina, S. Riva, G. P.Fantoni, I. Patel. Complete Chemical Analysis of Carmagnola Hemp Hurds and Sructural Features of Its Components–*BioResources*, 2013, Vol8(2).(http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_08_2_2641_Gandolfi_Carmagnola_Hemp_Hurds)(21.04.17)
17. T.Räisänen, D Athanassiadis. BASIC CHEMICAL COMPOSITION OF THE BIOMASS COMPONENTS OF PINE, SPRUCE AND BIRCH—(http://biofuelregion.se/wp-content/uploads/2017/01/1_2_IS_2013-01-31_Basic_chemical_composition.pdf) (1.05 2017)
18. J.A. Meyer, William J. Kissel, J. H. Han. 2003 Handbook of Polypropylene and Polypropylen composite: Polypropylene: Structure, Manufacturing Processes and Applications, 2nd edition, New York, Basel: Marcel Dekker,.
19. D. Tripathi. 2002 Practical guide to polypropylene. Shrewsbury, UK: Rapra T. Lim.
20. Ceresana. Market Study: Polypropylene (3rd edition). http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/(03.05.17)
21. N.Hinsley,2016.https://www.globalplasticsheeting.com/our-blog-resourcelibrary/bid/92169/polypropylene-is-it-different-from-polyethylene. (03 .06 2017).
22. A. A. Klyosov. Wood-Plastic Composites, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.
23. M. Islam, M. Beg. EFFECT OF COUPLING AGENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE FROM KENAF AND RECYCLED POLYPROPYLENE—*National Conference in Mechanical Engineering Research and Postgraduate Studies (2nd NCMER 2010)*, *3-4 December 2010*. Pekan, Pahang, 871–876.
24. John Z. Lu, Q. Wu, Harold S. McNabb. Chemical coupling in wood fibre and polymer composites: a review of coupling agents and treatments–*Wood and Fibre Science 2000*

(1): 88 – 104.

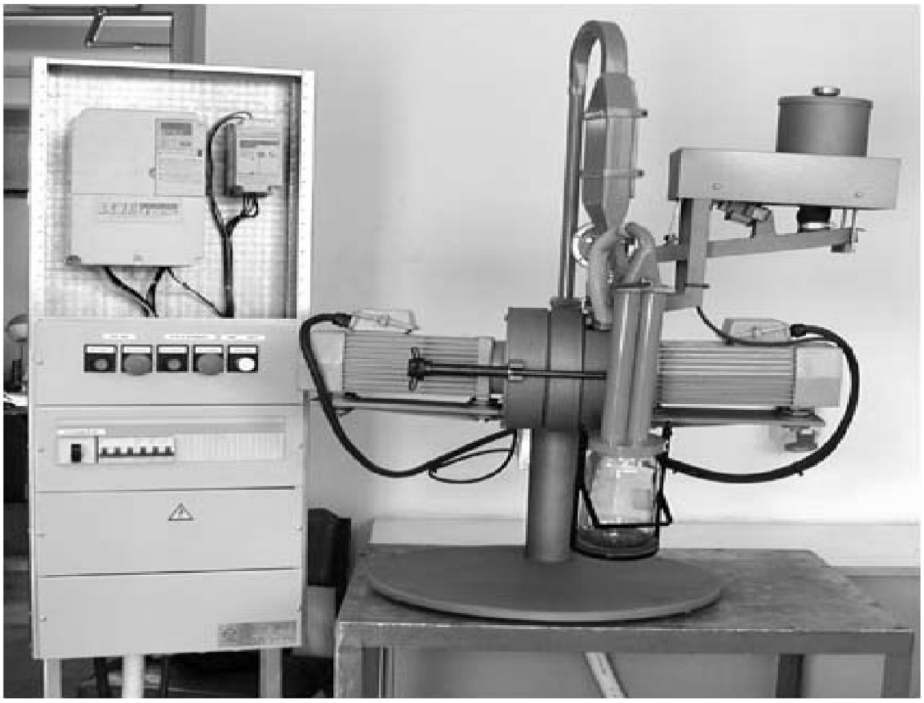
25. Barry Arkles. Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries (http://www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-couplingagents.pdf.) (28.05.2017).
26. BC245MO infoleht. (http://www.borealisgroup.com/en/polyolefins/products/Others/BC245MO).(8.05.17)
27. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8686147.htm.(28.05 2017).
28. APTES(http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/a3648?lang=en&region=EE&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xorders-_-prodRecCold2-2). (28.05.2017).
29. Abdelmouleh, Salon, Belgacem, Gandini. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions.— *Journal of Colloid and Interface Science* 289 (2005). 249–261 ScienceDirect (14.03.17)
30. Plastics–Determination of flexural properties(2010) ISO 178:2010.
31. Plastics–Determination of Charpy impact properties(2001) EN ISO 179–1.
32. V. Shenoy, D.R. Saini.(1986). Melt Flow Index: More Than Just a Quality Control Parameter— *Advances in Polymer Technology,*Vol. 6(2), 125–145.
33. Shenoy, Saini(1996): Thermoplastic Melt Rheology and Processing, New York : Marcel Dekker Inc.
34. Plastics–Determination of water absorbtion (2008) EN ISO 62:2008.
35 T.Q. Li, M.P. Wolcott(2004).Rheology of HDPE–wood composites. I. Steady state shear Composites and extensional flow,–*Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 35(3).303–311
36. K. Xiao and C. Tzoganakis,(2003).Rheological Properties of HDPE-Wood Composites, in Proceedings of the Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers(ANTEC), May 4–8, Nashville, TN, pp. 975–979.
37 J. V. Velichko Hristov(2008).Effects of Polymer Molecular Weight and Filler Particle Size on Flow Behavior of Wood Polymer Composites–*Polymer Composites*, 831–839.
38 https://en.wikipedia.org/wiki/Stick-slip_phenomenon (03.06. 2017).
39. M.Ashby (2011). Materials selection in mechanical design. 4th ed, Burlington,

USA:Butterworth-Heinemann.

40. Chakaphan Ngaowthong, Vilai Rungsardthong, Suchart Siengchin (2015). Polypropylene/hemp woody core fiber composites: Morphology, mechanical, thermal properties, and water absorption behaviors–*Advances in Mechanical Engineering*,vol 8(3), 1–10.
41. Sarawut Rimdusit, Watanachai Smittakorn, Sarot Jittarom, Sunan Tiptipakorn(2011).Highly Filled Polypropylene Rubber Wood Flour Composites. (http://www.engj.org/index.php/ej/article/view/133/166) (03.06.17)
42. D790-03: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003.
43. S. Fu, C. Yue, X. Hu ja Y. Mai, (2000).On the elastic stress transfer and longitudinal modulus of unidirectional multi-short-fiber composites. Compos. Sci. Technol. 60, 3001–3012.
44. A. El-Sabbagh, L. Steuernagel, D. Meiners ja G. Ziegmann, 2014. Effect of extruder elements on fiber dimensions and mechanical properties of bast natural fiber polypropylene composites– *J. Appl. Polym. Sci.*, 131,.
45. J. Beaugrand ja F. Berzin, 2013. Lignocellulosic fiber reinforced composites: Influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties.— *J. Appl. Polym. Sci.*, 128, 1227–1238.
46. Y Teng-Chun Yang, Yi-Chi Chien, Tung-Lin Wu, Ke-Chang Hung and Jyh-Horng W(2017). Effects of Heat-Treated Wood Particles on the Physico-Mechanical Properties and Extended Creep Behavior of Wood/Recycled-HDPE Composites Using the Time–Temperature Superposition Principle— *Materials 2017*, 10, 365. 1–13
47. AzoM 2005 (http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2763),(1.05.2017).
48. Alcides Lopes Leão, José Cláudio Caraschi, 2002. Woodflour as Reinforcement of Polypropylene.(http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392002000400003) (2.06.17)
49. D. Basu, A. Banerges ja A. Misra, 1992. Comparative Rheological Studies on Jute-Fiber an Glass-Fiber-Filler Polypropylene Composites Melts. –*J. Appl. Polym. Sci*, v. 46, 1999-2002.

50. MFI(http://www.instron.us/en-us/our-company/library/glossary/m/melt-flow) (1.05.17)
51. R. Rothon, 2003. Particulate-filled Polymer Composites, 2nd ed, UK: iSmithers Rapra Publishing.
52. Kostic, Skundric,Biljana, Praskalo, M. Pejic, 2008. The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers.—*Bioresource Technology*, Vol99(15), 7152–7159.ScienceDirect(27.05.17)
53. Theresa Calafut,Clive Maier, 1998. Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook, Plastics Design Library.
54. METTLER TOLEDO(http://www.masontechnology.ie/x/Usercom_11.pdf) (6.05.17)
55. Y.H. Cui J. Tao B. Noruziaan M. Cheung S. Lee, 2010. DSC Analysis and Mechanical Properties of Wood-Plastic composites. —*Reinforced Plastics and Composites,* vol. 29, nr 2, p. 283. Sagejournals (27.05.17)
56. BARBEŞ, C. RĂDULESCU, C. STIHI, 204 ATR-FTIR SPECTROMETRY CHARACTERISATION OF POLYMERIC MATERIALS.—*Romanian Reports in Physics, Vol. 66, 3, P. 765–777,* (http://www.rrp.infim.ro/2014_66_3/A17.pdf)(27.05.17)
57. E. RZEPECKA, M. WOŹNIAK, Izabela RATAJCZAK 2015.THE EFFECT OF ALKYD RESIN ON THE STABILITY OF BINDING (3-AMINOPROPYL) TRIETHOXYSILANE WITH CELLULOSE AND WOOD— *Drewno 2015, Vol. 58, No. 195*. (http://drewno-wood.pl/pobierz-210) (29.05.17)
58. E. Andreassen. 1999. Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene, *Polypropylene: An A-Z Reference*, Kluwer Publishers: Dordrecht, p. 321–322.

Lisa 1. Borealis Polymers BC245MO omadused

Omadus	**Tingimused**	**Tüüpiline suurus**	**Ühik**	**Testmeetod**
Tihedus		905	kg/m³	ISO 1183
Sulavoolavusindeks	230°C/2.16kg)	3,5	g/10 min	ISO 1133
tensile stress at Yield	(50mm/min)	25	MPa	ISO 527-2
Tensile stain at yield	(50mm/min)	6	%	ISO 527-2
Tõmbemoodul	(1mm/min)	1350	MPa	ISO 527-2
Charpy löögitugevus, sälguga	(+23°C)	15	kJ/m²	ISO 179/1eA
Charpy löögitugevus, sälguga	(-20°C)	7	kJ/m²	ISO 179/1eA
Kõvadus, Rockwell		87	R-skaala	ISO 2039-2

Lisa 2. Laboratoorne desintegraator DSL-175