



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT

PUIDUTÖÖTLEMISE ÕPPETOOL

**ERINEVA PUIDUJAHU OSAKAALUGA  
PUITPLASTKOMPOSIITIDE MEHAANILISED JA FÜÜSIKALISED**

**OMADUSED**

**Bakalaureusetöö**

**Mihkel Martin**

Juhendaja: Heikko Kallakas,

Puidutöötlemise õppetool, insener

Materjalitehnoloogia õppekava KAOB 02/09

Tallinn 2015

## **Autorideklaratsiooni vorm**

Deklareerin, et käesolev bakalaureusetöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli bakalaureusekraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....

Mihkel Martin

# SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	5
KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	6
1.1 Puitplastkomposiidid .....	6
1.2 Puidujahu .....	6
1.3 Termoplastid .....	7
1.3.1 Polüetüleen.....	7
1.3.2 Polüpropüleen.....	8
1.4 Sidusagensid .....	8
1.4.1 Keemilised meetodid.....	8
1.4.2 Füüsilised meetodid .....	10
1.4.3 Bakteriaalne meetod.....	11
1.5 Valmistamis meetodid .....	11
1.5.1 Valmistamise parameetrid.....	12
1.6 Puitplastkimposiitide omadused ja kasutus .....	13
2. Materjalid.....	15
2.1 Katsekehad.....	18
2.1.1 Nõuded katsekehadele.....	18
2.1.2 Katsekehade segude valmistamine.....	18
2.1.3 Kompaundimine ja granuleerimine .....	19
2.1.4 Survevalu.....	20
2.2 Katsetamine .....	21
2.2.1 Paindekatse.....	22
2.2.2 Löögikatse .....	23

2.2.3	Viskoosus .....	24
2.2.4	Materjali termiline analüüs.....	25
2.2.5	Veeimavus ja Pundumine.....	25
3.1	Paindekatse .....	27
3.2	Löögikatse.....	28
3.3	Viskoosus.....	29
3.4	Materjali termiline analüüs .....	30
3.5	Veeimavus ja pundumine.....	31
KOKKUVÕTE .....		34
SUMMARY .....		35
KASUTATUD KIRJANDUS .....		36
LISAD .....		39
LISA 1.	Termilise analüüsi sulamistemperatuuri graafik.....	39
LISA 2.	Termilise analüüsi kristallisatsioonitemperatuuri graafikud.....	40

## SISSEJUHATUS

Puitplastkomposiidid (PPK) on materjalid, mis koosnevad peenestatud puidust ning polümeerist. Selline materjalide käsitlemise viis aitaks utiliseerida suure osa materjalist, mis jääb üle puidutöötlemise protsesside juures ning vähendaks fossiilsete kütuste tarbimist polüolefiinide arvelt.

PPK omadusi määravad mitmed faktorid, puidu osakaal, puiduosakese suurus, puidu niiskuse sisaldus, sidusagens ning valmistamise meetod.

Puidujahu modifitseerimine on oluline etapp, sest puit on hüdrofiilne ning kasutusel olevad polümeerid on hüdrofoobsed, seega on vaja puidujahu töödelda, et nende materjalide vahel tekiks parem adhesioon. Lisaks eelnimetatud teguritele saab materjali omaduste parandamiseks vastavalt rakendusele omistada stabilisaatoreid UV- kiirguse ja seenhaiguste vastu. PPK valmistamisel tuleks valida polümeer, mille sulamistemperatuur on madal, sest kõrgetel temperatuuridel võib puidujahu söestuda ning materjali omadused saavad kannatada.

Töö eesmärgiks on uurida PPK mehaanilisi ning füüsikalisi omadusi erineva puidujahu osakaalu juures. Töö ülesandeks on puidujahu modifitseerimine ning katsekehade valmistamine survevalu meetodil ja saadud katsekehade mehaaniliste ning füüsikaliste omaduste uurimine.

Töö esimeses peatükis on juttu puidujahu modifitseerimise viisidest, puitplastkomposiitide omadustest, valmistamise viisidest ja kasutusvaldkondadest. Teine peatükk annab ülevaate töös kasutatud materjalidest ning katsetuse metoodikast. Töö viimases ja kolmandas peatükis analüüsitakse saadud katseandmeid.

# KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Puitplastkomposiidid

Komposiitmaterjal on kahest või rohkemast koostisosast koosnev materjal, mis iga komponendi sünergia toimetel annab komposiidile erilise omaduse. Tavaliselt koosneb komposiitmaterjal polümeersest maatriksist ja lisamaterjalist pulbri või kiudude kujul.

Puit on ise komposiitmaterjal, mis koosneb tselluloosi kiududest ning ligniinist, mis käitub sideainena. Tavakasutuspolümeerid nagu paljud termoplastid (PE, PP jt) ei oma häid vastupidavusomadusi välitingimustes. Puidu ning erinevate lisandite koostöös saab luua erinevaid konstruktsioonelemente ning välitingimustes vastupidavaid laudis- ja plaاتمaterjale.

Puitplastkomposiidi teeb persepektiivikaks madalam hind tänu puidujahu osakaalule (50-70%) [1]. Lisaks odavale täiteainele saab hinda langetada ka kasutades ümbertöödeldud polümeere.

## 1.2 Puidujahu

Puidujahu on mehaanilisel teel peeneks jahvatatud puit, mille osakese suurus jääb tavaliselt 180-840 µm vahele. Puidujahu osakese suurus määratakse kasutatud sõela silma suuruse järgi. Puidujahu saadakse peamiselt puidutööstuse jääkmaterjalidest. Puidujahu saamise peamiseks meetodiks on puiduosakeste suuruse vähendamine jahvatamise teel ning osakese suuruse määramine sõelumise teel.[2]

Osakeste suurused võivad tootmise käigus erineda ning ühtlase suurusega puidujahu saamiseks on vajalik lisa sõelumine, mis tõstab puidujahu hinda. Tavaline tööstuslik puidujahu koosneb seega erineva suurusega puidujahu segust[3]. Puidujahu fraktsiooni vahemikud on tavaliselt 50–150 µm, 100-200 µm, 200-450 ja 250-750 µm[4].

Paljude puiduliikide omadused on eelnevalt teada, kuid puidust saadud kiudude ning jahu omadused võivad palju erineda algsest puidust. Komposiitmaterjali tootmise käigus kasutatud kõrge temperatuur ning surve võivad oluliselt muuta puidu pinnaomadusi, tihedust ning niiskuse osakaalu. Termomehaanilisel viisil saadud puidukiud on ligniinirikka pinnaga, kuid keemilisel töötlemisel saadud kiudude pind on süsivesinike rikka pinnaga. Sellised erinevused kiudude pinnal võivad oluliselt muuta adhesiooni polümeeridega.[2]

Võrreldes teiste anorgaaniliste täiteainetega nagu klaaskiud jt on looduslike kiudude kasutamise eeliseks: materjali rohkus ja seega madal hind, biolagunevus, töötlemisel kuluvoosade väike koormus ja vähene ohtlikus tervisele. [5]

### **1.3 Termoplastid**

Termoplaste iseloomustab ümbertöödeldavus, seega saab ära utiliseerida palju jääkmaterjali ning anda sellele uus elu. Plastikust saab kasutada mitmed erinevaid materjali, kuid silmas peab pidama nende töötemperatuuri, mis puidujahu lisamisega ei tohiks ületada 200 °C, kuid absoluutseks ülemiseks piiriks loetakse 220 °C, sest vastasel juhul võib lisatud puidujahu söestuda ja soovitud materjali omadused saavad kannatada [6]. Termoplastidest kasutatakse peamiselt polüpropüleen (PP), polüetüleen (PE) ning polüvinüülkloriidi (PVC). Eelnimetatud polümeerid leiavad kasutust paljudes igapäeva esemetes ning neid on lihtne ümber töödelda. Polümeerid nagu PE ja PP on vähem polaarsed, mis tähendab, et nende materjalidele värvi ning muu trüki kandmine on raskendatud võrreldes PVC-ga. PE ja PP on aga parema sulavoolavusega, mis teeb nende töötlemise kergemaks [6].

#### **1.3.1 Polüetüleen**

Polüetüleen (PE) ei ole väga tugev materjal, kuid üsna paindlik. Polüetüleeni toodetakse mitmes erinevas tiheduses ning molekulaarmassis, näiteks kõrgtihe polüetüleen (HDPE), madaltihe polüetüleen (LDPE) ja ülikõge molekulaarmassiga polüetüleen (UHMW-HDPE). Polüetüleen on maailmas üks enimlevinud plastikuid ning see leiab kasutust ka puitplastkomposiitmaterjalides, omades häid barjääriomadusi ning suhteliselt madalat sulamistemperatuuri (106-130 °C), mis teeb selle polümeeri sobivaks puitplastkomposiitide tootmiseks [4].

### **1.3.2 Polüpropüleen**

Polüpropüleen omab samuti väga häid barjääriomadusi ning on laialt levinud. Selle mehaanilised omadused on võrreldes poliüetüleeniga paremad, kuigi PP on hapram, eriti madalatel temperatuuridel. Polüpropüleen leiab kasutust peamiselt pakkematerjalides, tekstiilides ning erinevate anumate tootmisel. Polüpropüleen on vastupidav paljudele hapetele ja alustele ning selle sulamistemperatuur (140-165 °C) on suhteliselt madal, mis teeb selle sobivaks materjaliks puitplastkomposiitide valmistamiseks [4].

### **1.4 Sidusagensid**

Looduslikud kiud nagu puit on olemuselt hüdrofiilsed, lignotselluloosis leiduvate polariseeritud hüdroksüülrühmade tõttu. Paljud termoplastid aga on hüdrofoobsed ning nende materjalide vahel on halb adhesioon [7]. Nõrga adhesiooni puhul toimub lagunemine kahe materjali piirpinnal. Primaarsed jõud tekivad keemiliste sidemete abil, kovalentsete või iooniliste sidemete abil. Sekundaarsed jõud tulenevad füüsilisest kokkutõmbest või tänu vesiniksidemetele. Üldiselt mõjutavad nii primaarsed kui ka sekundaarsed jõud oluliselt adhesiooni[8]. Adhesiooni parandamiseks on erinevaid keemilisi ja füüsikalisi meetodeid.

Füüsikalised meetodid nagu plasma ja koroona tehnoloogiad muudavad kiudude pinnaenergiat, et need paremini polümeeridega ühilduksid. Eelnimetatud modifitseerimise meetodid muudavad vaid õhukese osa pinnast ning kiudude hügrokoopsed omadused ei muutu.[7]

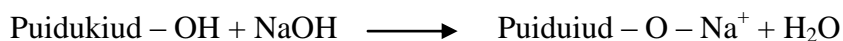
Keemilised meetodid muudavad jäädavalt kiu raku seinte käitumist. Keemiline modifitseerimine võib muuta kiud hüdrofoobsemaks, tõsta vastupidavust seenhaigustele aga ka halvendada mehaanilisi omadusi nagu löögikindlust tänu kiudude hapraks muutumise tõttu.[7]

#### **1.4.1 Keemilised meetodid**

Paljude kasutusel olevate puiduosakeste keemilise modifitseerimise meetoditest töötab põhimõttel, kus kemikaal reageerib ühelt poolt puidu kiududes leiduvate hüdroksüül rühmadega ning teiselt poolt maatriksiks oleva polümeeriga. Alusega töötlemine on üks kõige vanem looduslike kiudude töötlemise meetod. See meetod on odav ning efektiivne, alusega töötlemine



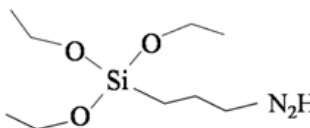
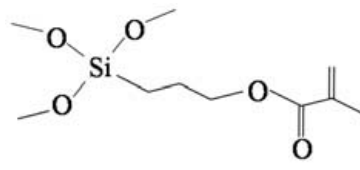
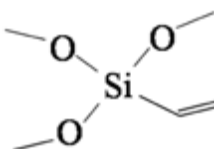
eemaldab suure osa ligniinist, vahast, õlist ning muudest ebapuhastustest, mis katavad kiu raku pinda.[8;9] Alusega töötlemise NaOH näitel:

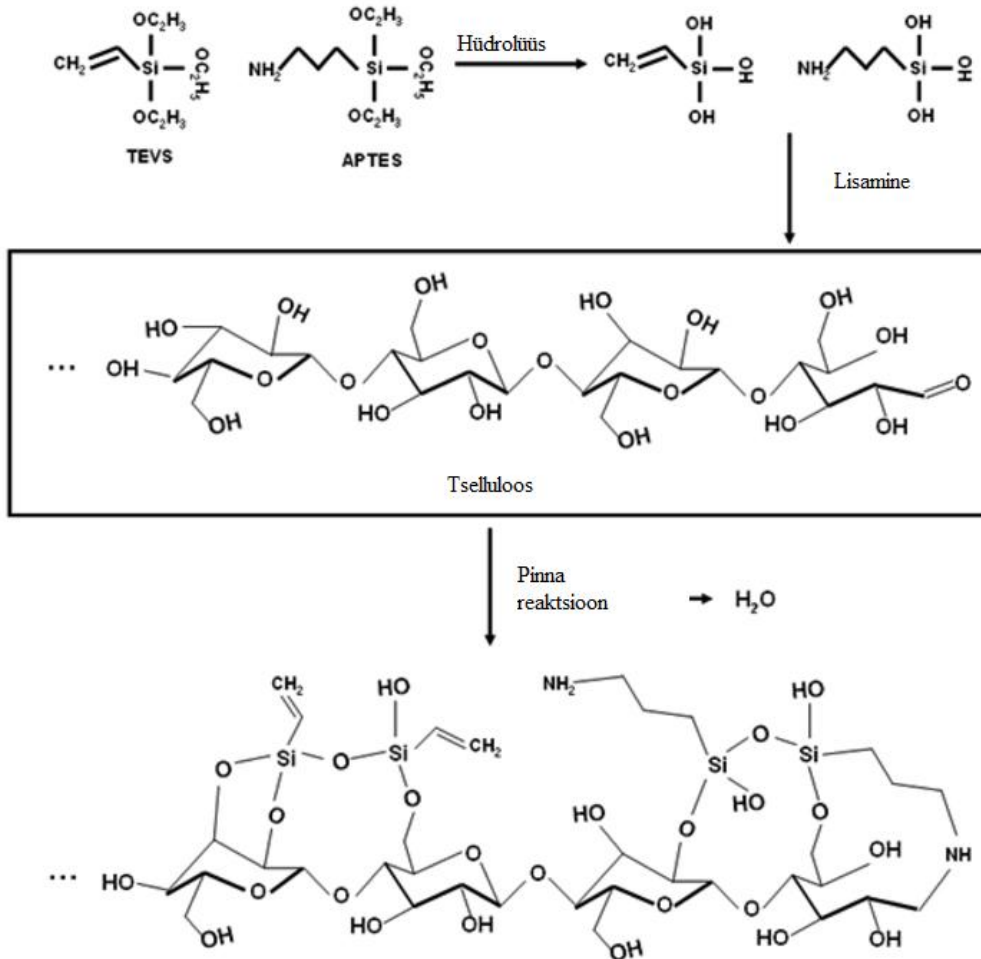


Silaanid nagu näiteks APTES -3-Aminopropüül-trietoksüsilaan, MPS - 3-metakrüülokso-propüültrimetoksüsilaan, VTMS - vinüültrimetoksüsilaan jt, mille keemiline struktuur ning muud füüsikalised näitajad on toodud tabelis 1 on hüdrofiilsed kemikaalid, mille räni aatomile on liidetud erinevaid reageerivaid rühmasid, kus ühelt poolt reageerib silaani molekul tselluloosi hüdroksüül rühmaga ning teiselt poolt polümeeriga (vt joonis 1) [10]. Silaniseeritud puidujahuga armeeritud komposiitide puhul on tähele pandud, et suureneb tõmbetugevus. Lisaks mehaaniliste omaduste paranemisele on leitud, et puidujahu dispersioon on ühtlasem.[11]

**Tabel 1**

**Silaanide keemilised struktuurid ning füüsikalised näitajad [6]**

	APTES	MPS	VTMS
Keemiline struktuur			
Valem	$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_6\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$
Molaarmass (g/mol)	221,37	248,35	148,23
Keemistäpp (°C)	217	190	125



Joonis 1. Silaani reageerimine tselluloosiga [12]

## 1.4.2 Füüsikalised meetodid

Peamisteks looduslike kiudude füüsikaliseks modifitseerimiseks on venitamine, kalendeerimine, termotöötlus, lõnga tootmine, plasma- ning koroona töötus. Plasma ja (elekronkiire kiirituse) koroona puhul hapniku või õhu juuresolekul tekivad puidu kiudude pinnale funktsionaalsed aldehüüdrühmad või vabad radikaalid ning kasvab pinnaenergia. Lisaks saab plasma kaudu puidu pinnale edasi anda funktsionaalseid rühmi nagu amiin, sulfonaat jt. See meetod on tänu kemikaalide mitte kasutusele keskkonnasõbralik ning vähe aega nõudev, sest puidukiudusid töödeldakse vaid 1-3 minutit. Džuudi (*Corchorus Capsularis*) kiudude näitel oli pärast koroona

töötlust suurem polaarsete osakeste pinna vabaenergia. Töötluste järel leiti, et komposiit on vastupidavam paindele ja tõmbele kui töötlemata kiududega armeeritud komposiit.[9]

### **1.4.3 Bakteriaalne meetod**

Bakteriaalse meetodiga saab unikaalselt muuta puidukiu struktuuri. Ensüümid ehk biokatalüsaatorid on valgud millele on lisandunud kofaktor. Ensüümid reageerivad väga täpselt valitud gruppidega. Sidumiseks on vaja polaarset või mitte polaarset aminohappe jääke, luues järjest hüdrofoobse ja hüdrofiilse keskkonna (cellulose binding domain - CBD). Ensüümide valiklikus hävitab osa kiudude komponentidest, näiteks hemitselluloosi ja osa ksülaani koostisest. Ensüümid ründavad ebaühtlaseid piirkondi kiududes ning muudavad need siledamaks, kuigi see tähendab, et kiudude ning polümeeri vahel ei ilmne head kokkusobivust. Ensüümid võivad aga ka kiu raku välimist seina hakata hävitama kui kasutada erinevate liikide, vanuste ning piirkondade puitu. Modifitseeritud kiudude omadused määrab ensüümi liik, reaktsiooniks vajaminev aeg ning ensüümi kontsentratsioon. Selle meetodi peamiseks puudujäägiks on selleks vajaminev pikk aeg ning kallis hind.[8;13]

## **1.5 Valmistamis meetodid**

Puitplastkomposiitide valmistamiseks kasutatakse traditsioonilisi tehnoloogiaid, mille hulka kuuluvad kompaundimine, granuleerimine, survevalu, surve/termovormimine, ekstrusioon, injektorvormimine (resin transfer molding - RTM).

Survevormimine on populaarne tootmismeetod tänu lühikesele tsükliajale ning kõrgele tootlikusele, kuid saadud plaadid tuleb veel mõõtu lõigata. Vormimine toimub madalal surveil ilma liigse materjali kokkusurumiseta, seega saab säilitada erinevate kihtide orientatsiooni.[14] Kasutades ligi 10 cm pikkuseid nisu õlgesid ning polüpropüleenil saadi komposiit, mille paindetugevus on ligi 69% suurem, elastsusmoodul 39% ning löögitugevus 18% suurem kui tavalisel polüpropüleenil.[15]

Survevalu meetodiga saab toota keeruka kujuga esemeid. Selle eeliseks on lisaks toodete heale pinnakvaliteedile taaskasutava termoplasti utiliseerimine. Toote kvaliteedi määrab mitu prameetrit, näiteks kasutatav materjal ja selle viskoosus, vormi kuju, masina tsoonide

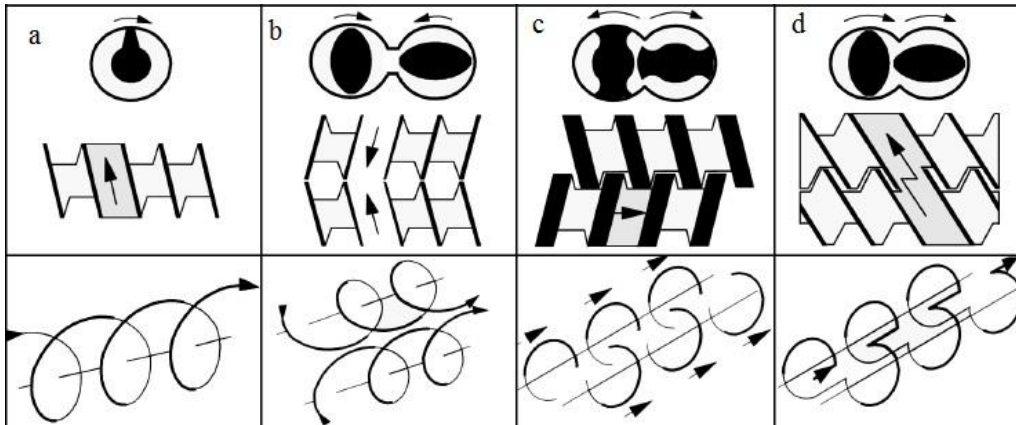
vormimise temperatuurid, vormimise surve ja jahutusaeg, seega on protsessi optimeerimine väga raske. Sarnaselt survevormimisega on saadud komposiidid mehaaniliselt paremate näitajatega, kuid ananassi lehe kiududest komposiitide puhul leiti, et need on termiliselt vähem stabiilsed.[9;16]

Injektorvormimise (RTM) eripäraks on termoseti lisamine vormi, kuhu on eelnevalt paigaldatud armeerimiseks kiududest koosnev matt. Saadud tooted võivad olla kõrge surve taluvusega, kui kiud mati sees on ühesuunalised või tagasihoidlikute mehaaniliste omadustega materjale, kus kiud on jaotunud korrapäraselt.[14]

### **1.5.1 Valmistamise parameetrid**

Niiskuse osakaal kiududes on oluline faktor, sest vesi käitub eraldava aina kiudude ja maatriksi vahel. Kuna termoplastide töötlemise temperatuur on üle 100°C siis vesi aurustub ning tekivad õõnsused, mis võivad vähendada mehaanilisi omadusi. Džuudi-epoksü komposiidi korral niiskuse sisaldusega 1% suureneb tõmbetugevus 10% võrreldes komposiidiga, mis koosneb kiudest niiskuse sisaldusega 10% [17]. Pärast puidujahu modifitseerimist on oluline kuivatamine ning tooraine ladustamise tingimused.

Nagu eelnevalt mainitud, on töötlemise temperatuur tähtis, sest puidu kiud on temperatuuri suhtes tundlikud. Lisaks temperatuurile on oluline teo pöörlemiskiirus, sest mida pikemat aega materjal kompaundimisel viibib seda suurem on oht puidu kiudusid kahjustada. Mida lühemat aega materjal segamisel viibib seda ebahühtlasem on puidujahu jaotus ning sellest tulenevalt võivad kannatada ka muud omadused. Kompaanderi teo erinevad konfiguratsioonid on toodud joonisel 2 (a- ühe teoline ekstruder, b,c,d – kaheteolised ekstruderid)



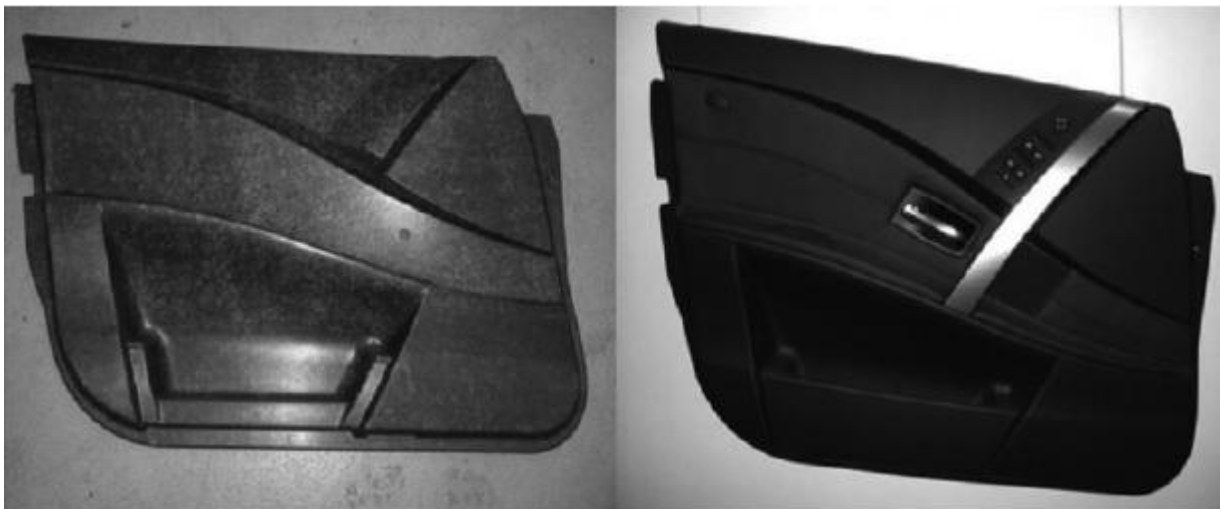
Joonis 2. Kompaanderite tigude erinevad konfiguratsioonid [2]

## 1.6 Puitplastkimposiitide omadused ja kasutus

Naturaalsed kiud sobivad üldiselt täiteaineks plastmaterjalidele tänu nende suurele tugevusele, sitkusele ning madalale tihedusele. Mehaanilised omadused on tähtsaks faktoriks spetsiifilise loodusliku kiu valikul kindlale rakendusele. Džuudi kiududega armeeritud, aluselisel töödeldud ning gamma kiirguse modifitseeritud biolagunevate komposiitide puhul leiti märkimisväärne tõmbetugevuse kasv. Looduslike kiudude miinuseks on madal löögitugevus ning halb vastupidavus niiskusele [18].

Tõmbetugevuse oluliseks faktoriks on ka kiudude pikkus. Lina (*Linum usitatissimum*) kiud on pikkuse suhtes sõltuvad tõmbetugevusele. Mida lühemad on kiud, seda suurem on kiudude tõmbetugevus ja vastupidi.[18]

Puitplastkomposiitide arengu tõttu mehaanilistes- ja vastupidavusomadustes on leidnud kasutust välitingimustes aiamajade konstruktsioonidetailides, terrassilaudades, mööbelitööstuses ning autotööstuses armatuurlaudade ning uksepaneelide konstruktsioonimaterjalina (vt joonis 3). Väiksem kaal võrreldes klaaskiududega armeeritud komposiitmaterjalidega ning keskkonnasõbralikus teeb PPK-dest hea alternatiivi tootjatele ning kasutajatele. [14]



**Joonis 3. PPK kasutus autoukse konstruktsioonis [9]**

# MATERJALID JA MEETODID

## 2. Materjalid

Maatrikmaterjalina kasutati antud töös ettevõtte Borealis Polymers Oy poolt toodetud polüpropüleen (PP) Borealis BC245MO. Selle polümeeri oadusteks on ühtlased omadused toatemperatuuril, dimensionaalset stabiilsust sitkus ja suur tugevuse ja massi suhe. Materjal, graanulite kujul varustati TTÜ polümeermaterjalide instituudi poolt. Antud polümeeri füüsilised omadused on toodud tabelis 2. Materjal varustati TTÜ Polümeermaterjalide instituudi poolt.

**Tabel 2**

### Polüpropüleen füüsilised omadused

Omadus	Tingimused	Väärtus	Ühik	Testi meetod
Sulavoolavusindeks	230 °C/2,16 kg	3,5	g/10 min	ISO 1133
Tihedus	-	905	kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183
Löögitugevus	+23°C	15 PB*	kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179

\*PB- partial brake ehk osaline murdumine

Täiteaineks kasutati kasepuidu (*Betula pendula*) jahvatatud pulbrit, mille osakese suuruseks määrati Tallinna Tehnikaülikooli mehaanikateaduskonnas kasutades desintegraatorit DSL-115. Antud puidujahu osakese suuruseks määrati sõelanalüüsi meetodil 0,045 mm (vt tabel 3, joonis - 6). Puidujahu saadi puidujäägi kujul UPM-Kymmene Otepää AS nimeliselt ettevõttelt.

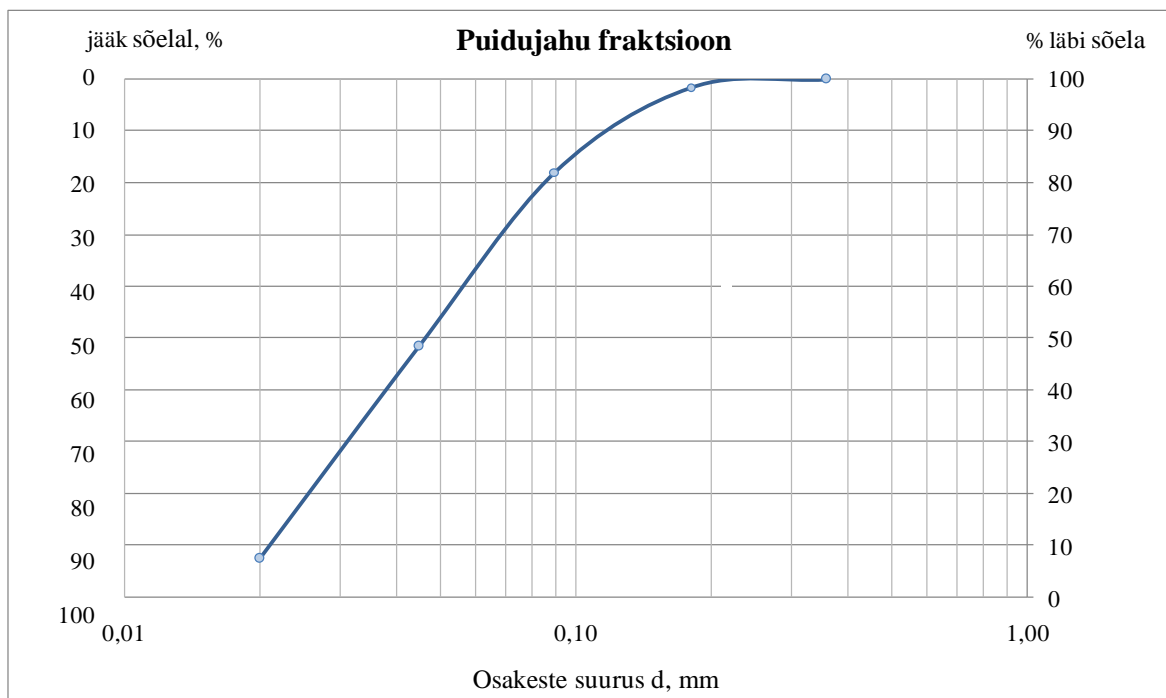
Tabel 3

Kase puidujahu fraktsiooni jaotus

Sõel, mm	1,4	0,72	0,355	0,180	0,090	0,045	0,020	-0,020	$d_{50}^*$	$d_M^{**}$
Proov	%								mm	mm
Kasepuu		0	0,1	1,4	11,5	36,6	42,4	8,2	0,059	0,045

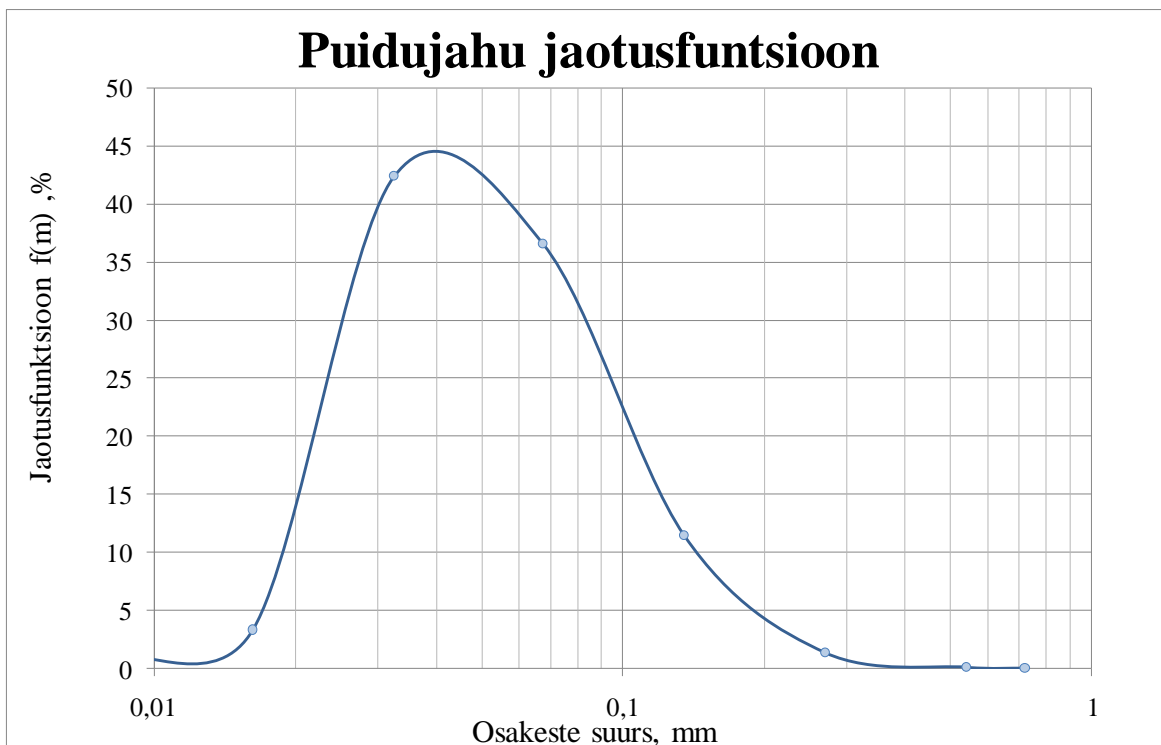
\*  $d_{50}$  – aritmeetiline keskmine

\*\*  $d_M$  - median

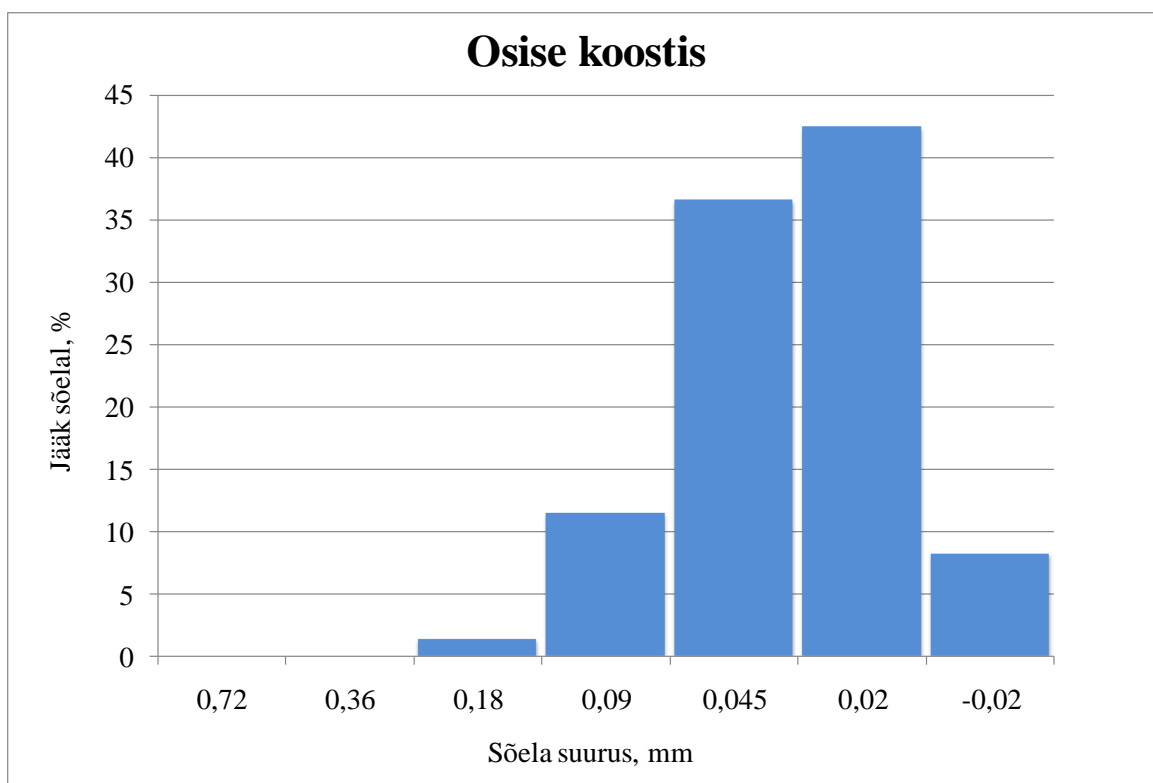


Joonis 4. Kase puidujahu fraktsiooni protsentuaalne jaotus läbi sõela





Joonis 5. Puidujahu jaotusfuntsioon



Joonis 6. Puidujahu koostis

Sidusagensina kasutati Sigma-Aldrich silaani (3-Aminopropüül-trietoksüsilaan) APTES, mille molekulaarmass on  $M_w=221,37$  g/mol ja keemistemperatuur atmosfäärirõhul 217 °C.

## **2.1 Katsekehad**

Katsekehad valmistati Tallinna Tehnikaülikooli Polümeermaterjalide instituudis. Katsekehade valmistamine algas puidujahu modifitseerimisega, mille järel valmistati erineva modifitseeritud puidujahu osakaaluga segud, mis kompaunditi ning granuleeriti. Viimaseks etapiks jäi granuleeritud puitplaskkomposiidi vormimine survevalu meetodil.

### **2.1.1 Nõuded katsekehadele**

Katsekehad valmistati kooskõlas ISO 178 standardiga. Katsekehad on loodud plastmaterjalide painde- ja löögiomaduste uurimiseks. Katsekehade mõõtmed on 10x4x64 mm. Katsekehade koguse juures tuli silmas pidada, et löögikatsele kulub 10 , painde ja veeimavuse katsele 5 katsekeha. Katsekehad peavad olema dimensionaalselt ning välimuselt ühtlased.

### **2.1.2 Katsekehade segude valmistamine**

Katsekehade segude valmistamine algas puidujahu kaalumiseega. Kahte nõusse kaaluti 500 g puidujahu. Seejärel valmistati NaOH vesilahus. NaOH suhe puidujahuga oli 1:20 massi järgi, ehk 25 grammi. Sellele lisati 800 ml kraanivett ning saadud vesilahus töödeldi läbi puidujahuga. Kuivanud NaOH-ga läbi töötatud puidujahu pesti läbi kraaniveega, et eemaldada liigne NaOH.

Silaniseerimisel lähtuti varasemalt välja töötatud meetodist[7;12;19;20]. Valmistati lahus, mis koosneb 80 ml kraaniveest, 720 ml etanoolist ning 25 g silaanist. Saadud lahus segati puidujahuga ning asetati ahju 70 °C juurde 24 tunniks.

Pärast kuivamist määrati puidujahu pH indikaatorpaberiga, mille väärtuseks oli 10-11, mis on liiga suur. Eelnevatele uurimustele on soovitud pH silaani hüdrolüüsumisel vahemikus 4-5[7]. Selleks, et pH neutraliseerida valmistati 5 ml kraaniveest, 5 g silaanist ning 45 ml äädikhapest koosnev lahus, mis segati silaniseeritud puidujahule. Protseduuri lõpuks määrati pH kasutades Mettler Toledo MP 220 mõõteseadet ning pH väärtuseks määrati 5,18, mis on sobiv, et

puitplastkomposiidi valmistamisega edasi minna. Tabelis 4 on toodud puitplastkomposiidi koostis protsentuaalselt massi järgi.

**Tabel 4**

**Puitplastkomposiidi koostis protsentuaalselt massi järgi**

Segu nr.	PP, %	Puidujahu, %	NaOH (% puidujahu massist)	Silaan (% puidujahu massist)	Kaltsium-stearaat (% puidujahu massist)
1	90	10	5	5	5
2	80	20	5	5	5
3	70	30	5	5	5
4	65	35	5	5	5
5	60	40	5	5	5

### 2.1.3 Kompaundimine ja granuleerimine

Kuivamise käigus oli modifitseeritud puidujahu tükki läinud ning selleks jahvatati puidujahu veelkord. Jahvatamiseks kasutati veskit Retsch SM 100. Saadud pulber kaaluti, lisati polümeeri graanulid ning kaltsium stearaat (5% massi järgi). Saadud segud töödeldi kahe-teolise kompanderiga Brabender Plast-Corder PLE651 (vt joonis 7). Segud töödeldi tsoonide temperatuuridega 170°C, 175°C, 180°C, 180°C juures ja teo pöörlemiskiirus oli 40 pöört/min. Düüsist väljunud komposiit jahutati ventilaatoritega ja juhiti liikuval lindil granuleeriasse. Granuleerimine toimus Brabenderi granuleerijaga. Kompaanderist väljunud materjal oli 40%, 35% ja 30% puidujahu osakaaluga segu puhul okkiline ning 20% ja 10% puhul sile. Tabelis 4 on toodud komposiitmaterjali segude koostis.



**Joonis 7. Kompaander**



**Joonis 8. Survevalu masin**

### **2.1.4 Survevalu**

Eelnevalt granuleeritud puitplastkomposiit vormiti kasutades Battenfeld BA 230E suvevalu masinat (vt joonis 8). Masinasse sisestati järgimööda granuleeritud PPK segud ning kuumutati sulaolekusse, millejärel pressiti sulaolekus PPK segu survevalu vormi. Vastavalt kasutatavale materjalile tuli seadistada temperatuur, esimeses tsoonis 175 °C ning teises tsoonis 180 °C. Segu surve seadistati 6,5 MPa, vormi pressimissurve 7,5 MPa ning jahutusaeg 15 s. Joonisel 9 on toodud pilt katsekehdest, kus on näha, et puidujahu osakaalu suurenedes muutusid katsekehad värvuselt tumedamaks.



**Joonis 9. Erineva puidujahu osakaaluga katsekehad (5-10% puidujahu, 4-20% puidujahu, 3-30% puidujahu, 2-35% puidujahu ja 1-40% puidujahu)**

## 2.2 Katsetamine

Puitplastkomposiidi omaduste analüüsimiseks valiti erinevaid mehaanilisi ja füüsilisi katseid, mis on toodud tabelis 5. Katsed teostati Tallinna Tehnikaülikoolis, Polümeermaterjalide instituudis. Mehaaniliste omaduste uurimiseks valiti painde- ning löögikatse. Materjali termiliste omaduste uurimiseks valiti diferentsiaal skaneeriv kalorimeetria (DSC). Veeimavuse uurimiseks sukeldati katsekehad kindlat ettenähtud ajaks vette.

**Tabel 5**

### **Katsete nimetused ning meetodid**

Katse nimetus	Katse meetod
Löögitugevus	ISO 179
Paindetugevus	ISO 178
Diferentsiaal skaneeriv kalorimeetria	ISO 1135
Veeimavus ja pundumine	ASTM D-7031-04
Sulavoolavusindeks	ISO 1133

## 2.2.1 Paindekatse

Paindekatse teostati toatemperatuuril (20°C) plastmaterjalide paindeomaduste ISO 178 standardi järgi Instron 5866 katseseadmega. Enne katsetamise alustamist mõõdeti katsekehade laius ning paksus. Paindekatse jaoks kalibreeriti masin kolme punkti paindekatse jaoks (vt joonis 10). Tugede vahe oli 60 mm ning katse kiiruseks oli 20 mm/min. Katsekehad paigutati nii, et jõud rakenduks katsekeha keskele. Igas puidujahu osakaaluga segust valiti 5 katsekeha. Paindetugevuse arvutamiseks kasutati valemit 1 ning elastsusmoodul arvutati kasutades valemeid 2 ning 3.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}, \quad (1)$$

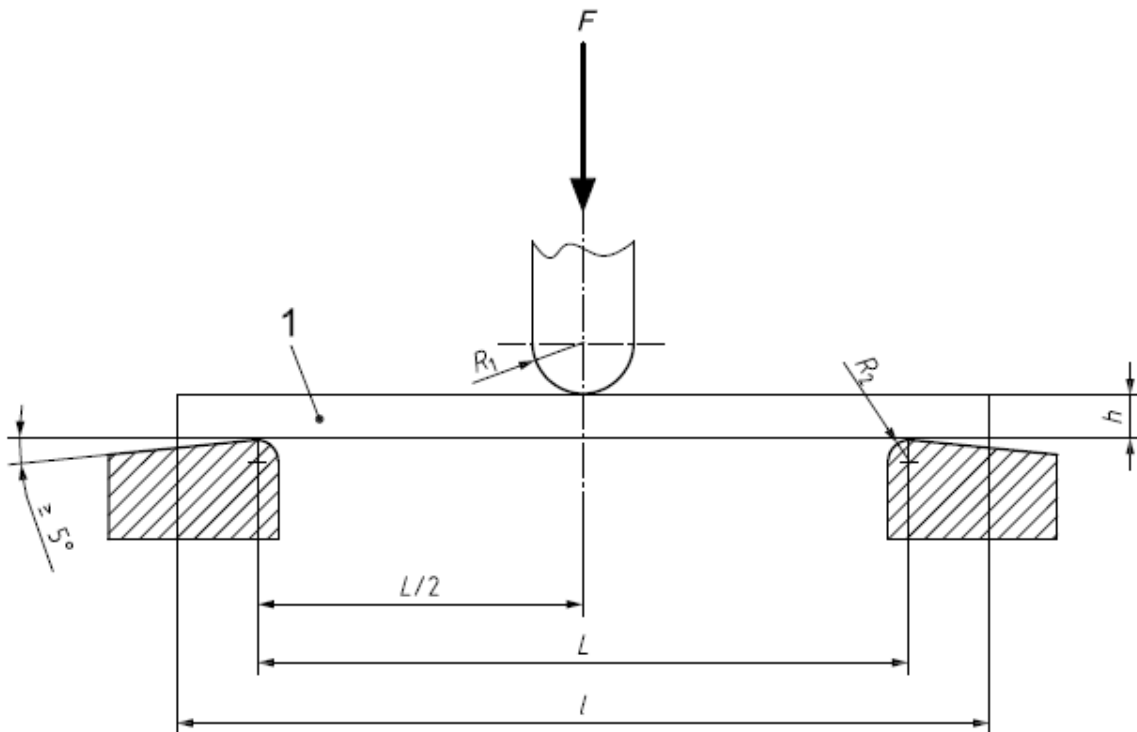
kus  $\sigma_f$  – paindetugevus, MPa  
 $F$  – rakdandatud jõud, N  
 $L$  – tugede vahekaugus, mm  
 $b$  – katsekehade laius, mm  
 $h$  – katsekehade paksus, m

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

kus  $S_i$  – läbipaine, mm  
 $\varepsilon_{fi}$  – vastav paindepinge, mille väärtused  $\varepsilon_{f1}=0,0005$  ja  $\varepsilon_{f2} = 0,0025$

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}}, \quad (3)$$

kus  $E_f$  – elastsusmoodul, Mpa  
 $\sigma_{f1}$  – paindetugevus läbipaindel  $s_1$ , MPa  
 $\sigma_{f2}$  – paindetugevus läbipaindel  $s_2$ , MPa



**Joonis 10. Kolme punkti paindekats**

### 2.2.2 Löögikatse

Löögikatse teostati toatemperatuuril ( $20^{\circ}\text{C}$ ) kooskõlas ISO 179 standardiga kasutades Zwick Charpy 5102 pendliga löökkatse seadet. Pendli energia oli 4 J. Eelnevalt olid katsekehadesse, mille mõõtmed olid 10x4x64 mm, lõigatud sälgud, mille sügavus on 2 mm (vt joonis 11-12). Mõõdeti katsekehade paksus, laius ning asetati tugelele nii, et sälguga pool oleks löögi trajektoorist eemal ning löök toimuks katsekeha keskel. Löögienergia mõõdeti, pandi kirja materjali purunemise tüüp, (C – täielik purnemine, H – mittetäielik purnemine, katsekeha hoiab koos väike osa materjali, P – poolik murdumine, NB – ei toimu purnemist, ainult katsekeha paindumine) ning arvutati löögitugevus kasutades valemit 4. Iga puidujahu osakaaluga segust valiti 10 katsekeha välja arvatud 40% puidujahu koostisega segust, sest selle osakaaluga segust saadi vähe katsekehi ning katsetati 5 katsekehaga.

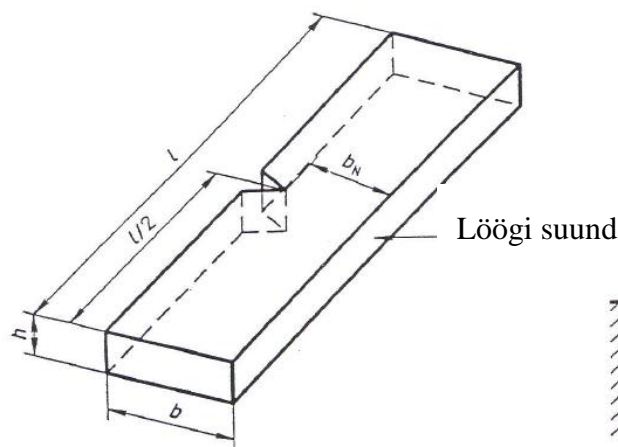
$$a_{cN} = \frac{W}{hb_n} \times 10^3, \quad (4)$$

kus,  $a_{cN}$  – löögitugevus,  $\text{kJ/m}^2$

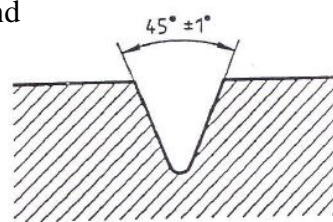
$W$  – katsekeha poolt absorbeeritud energia, J

$h$  – katsekeha paksus, mm

$b_N$  – katsekeha laius sälgu põhjast, mm



Joonis 11. Katsekeha kujutis



Joonis 12. Sälgu raadius

### 2.2.3 Viskoosus

Viskoosuse määramiseks kasutati sulavoolavusindeksit (MFI). Määratakse sulanud polümeeri kogus kindlalt määratud temperatuuri ja aja juures läbi fikseeritud suurusega ava. Katsetamine on kooskõlas ISO 1133 standardiga. Selleks tuli kaaluda 5 grammi uuritavat materjali ning sisestada CEAST Melt Flow Junior katseseadmesse. Vastavalt katsetatava materjali keemilisele koostisele on vaja määrata katsetamise temperatuur ning lisaraskus. Katseseadmele määrati järgmised seaded, temperatuuriks valiti  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , eelsoojenduse ajaks valiti 300 s ning lõikusajaks 60 s. Lisaraskuseks valiti 1,85 kg ning düüsi läbimõõt 2 mm. Seade soojendas sisestatud materjali 300 s ning düüsi väljunud materjal lõigati 60 s tagant ning kaaluti. Sulavoolavusindeksi saamiseks on vaja andmed teisendada ühikuks  $\text{g}/10\text{ min}$ .



## 2.2.4 Materjali termiline analüüs

Puitplaskomposiidi termiliste omaduste uurimiseks kasutati diferentsiaal skaneeriv kalorimeetria (DSC) meetodit. Järgmine katse oli DSC ehk materjali termiline analüüs. Selleks katseks kasutati Mettler Toledo FP90 ning FP85 TA Cell katseseadmeid. Selleks lõigati survevalu meetodil valmistatud katsekehast väikesed tükid, mille kaal oli ligikaudu 10 mg. Katse parameetriteks oli soojendus 30 °C 350 °C-ni, ning seejärel jahutus tagasi 30 °C juurde. Soojenduse ning jahutuse kiirus oli 10 °C/min.

## 2.2.5 Veeimavus ja Pundumine

Veeimavuse uurimiseks tuli võtta igast PPK segust 5 katsekeha, need nummerdada, mõõta paksus täpsusega 0,01 mm ning kaaluda täpsusega 0,01 g. Need parameetrid näitavad aja möödudes veeimavust ja pundumist paksuse ja kaalu suurenedes. Eelnevalt uuritud meetodi kohaselt tuli mõõdetud katsekehad seejärel asetada ahju kuivama 102 °C juurde 24 tunniks [20]. Seejärel tuli uuesti mõõta katsekehade paksus, kaaluda ning asetada kraanivette toatemperatuuril ning atmosfäärirõhul. Katsekehad paigutati vesivanni nii, et võimalikult suur pindala oleks kokkupuutes veega. Katsekehade alla asetati 2 tugitala, peale lisati puitplaat ning lisaraskus 2 kg. Edaspidi mõõdeti katsekehi korra nädalas. Enne mõõtmist eemaldati katsekehadelt liigne vesi paberrätikutega. Saadud katseandmete põhjal arvutati veeimavus protsentuaalselt kasutades valemit 5 ning pundumine kasutades valemit 6.[20;21]

$$WA = \frac{W - W_t}{W_t} \times 100, \quad (5)$$

kus WA – veeimavus, %

W – algne katsekeha mass, g

W<sub>t</sub> – katsekeha mass ajahetkel t, g

$$TS = \frac{h - h_t}{h_t} \times 100, \quad (6)$$

kus TS – pundumine, %

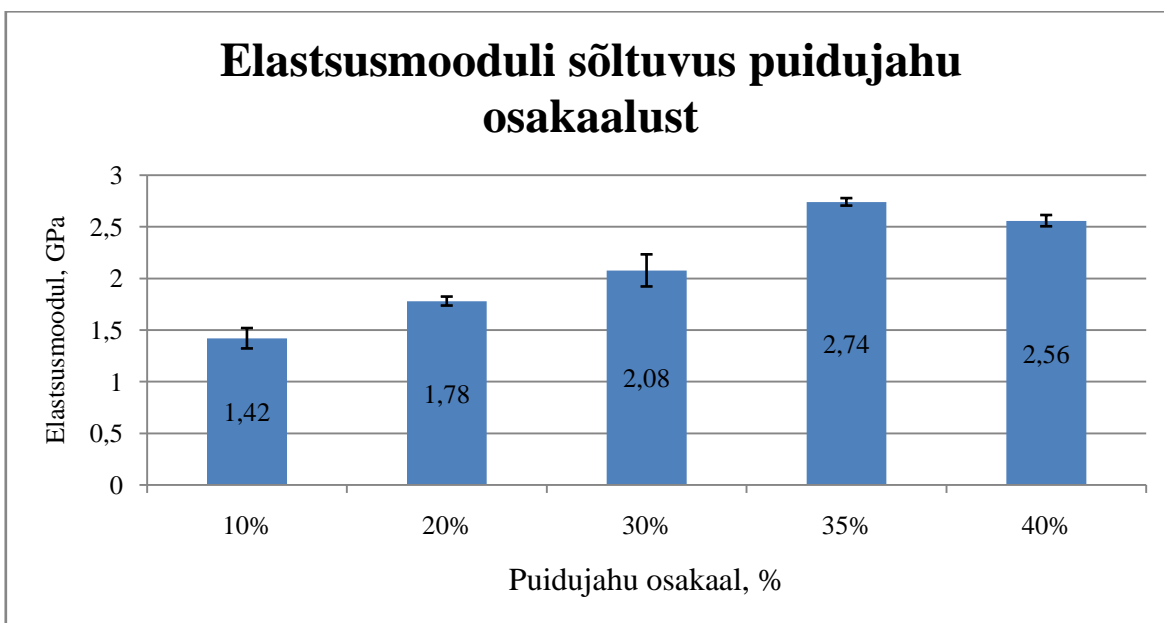
h – algne katsekeha paksus, mm

$h_t$  – katsekeha paksus ajahetkel t, mm

# TULEMUSED JA ANLÜÜS

## 3.1 Paindekatsed

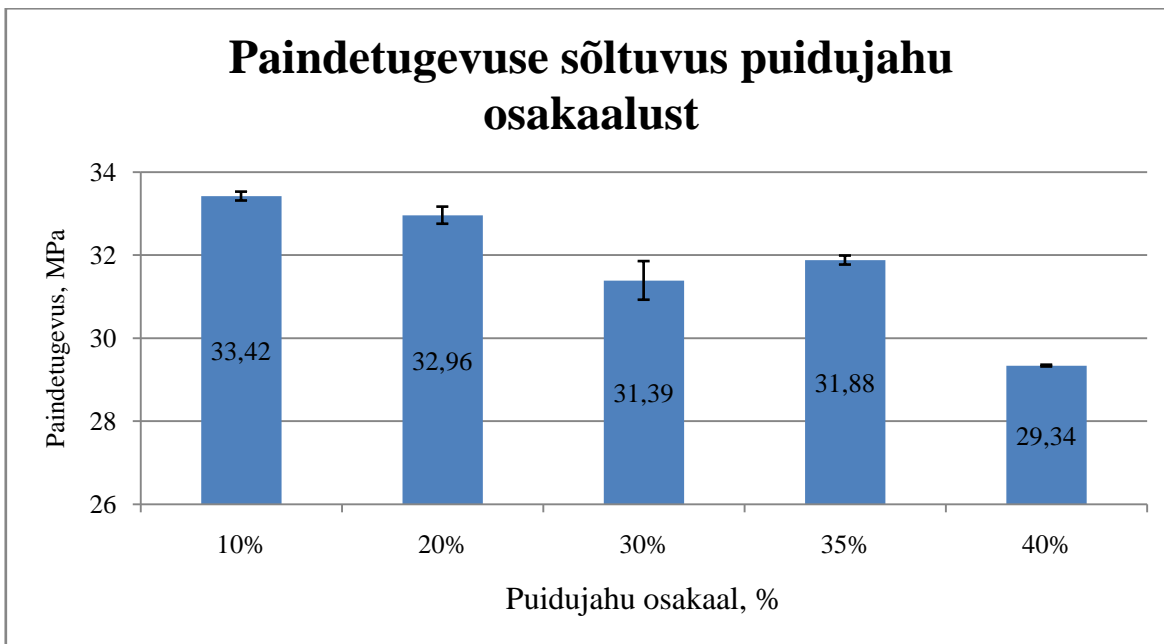
Joonisel 13 on kujutatud elastsusmooduli sõltuvust puidujahu osakaalust. Elastsusmoodul iseloomustab materjali võimet avaldada vastupanu välisjõule. Nagu näha, tõuseb elastsusmoodul puidujahu osakaalu suurenedes. Suurim elastsusmoodul esines 35% puidujahu osakaalu juures. Võib järeldada, et puidujahu lisamisel suureneb materjali jäikus ja seega muutub materjal hapramaks. Eelnevalt oli määratud puhta PP elastsusmooduliks 1,01 GPa, elastsusmooduli kasvu võib selgitada puidujahu juuresolekuga, mille käigus tekib ühtlane survejaotus, mis kandub PP maatriksilt edasi dispergeeritud puidujahu osale [19].



Joonis 13. Elastsusmooduli sõltuvus puidujahu osakaalust

Paindetugevus sõltub oluliselt kahe materjali vahelisest adhesioonist. Surve materjal kandub edasi kiududele, mille tulemusel paindetugevus silaaniga töödeldud PPK puhul suureneb kuni 60% [7;22]. Paindetugevuse sõltuvus puidujahu osakaalust on toodud joonisel 14. Puidujahu

osakaalu suurenedes langeb materjali paindetugevus. Eelnevalt oli määratud puhta PP paindetugevuseks 32,76 Mpa ning antud töös võib paindetugevuse langus olla seotud halva jaotuse ja adhesiooniga puidujahu ning polümeeri vahel, mille tõttu surve ei kandu üle puidu kiududele. Lisaks võis paindeomadusi muuta asjaolu, et kompaundimisel ilmnes puidujahu söestumist kuna materjal viibis kompaundersis liiga pikalt kõrgel temperatuuril. Segud 30% ja enama puidujahu osakaaluga ei olnud hea sulavoolavusega ning kompaander ummistus.

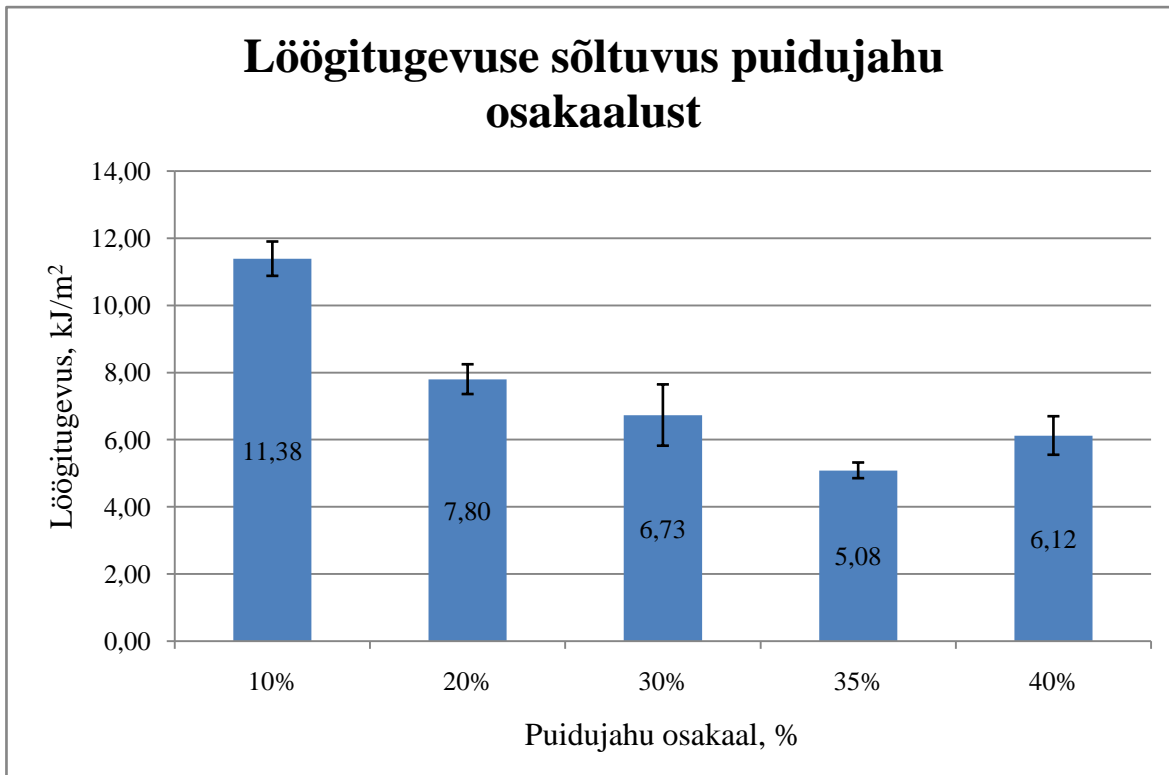


Joonis 14. Paindetugevuse sõltuvus puidujahu osakaalust

### 3.2 Löögikatse

Löögitugevus on materjali võime vastu pidada löögienergiale purunemata. Antud töös kasutatud puhta polüpropüleenilöögitugevus on  $15 \text{ kJ/m}^2$ . Joonisel 15 on kujutatud PPK löögitugevuse sõltuvust puidujahu osakaalust ning nagu näha, langeb löögitugevus puidujahu osakaalu suurenedes. Löögitugevuse vähenemist võib seostada makromolekulide vähese liikuvusega tänu täiteainele, mille tõttu ei saa makromolekulide ahelad vabalt deformeeruda. Halb adhesioon materjalide piirpinnal võib esile tuua õõnsusi puidujahu ja maatriksi vahel, mis loob mikropragusid [7;22]. Eelnevalt analüüsitud elastsumooduli näitele on lisaks näha, et puidujahu osakaalu suurenedes on vaja vähem energiat, et materjali purustada, mis tähendab, et materjal on

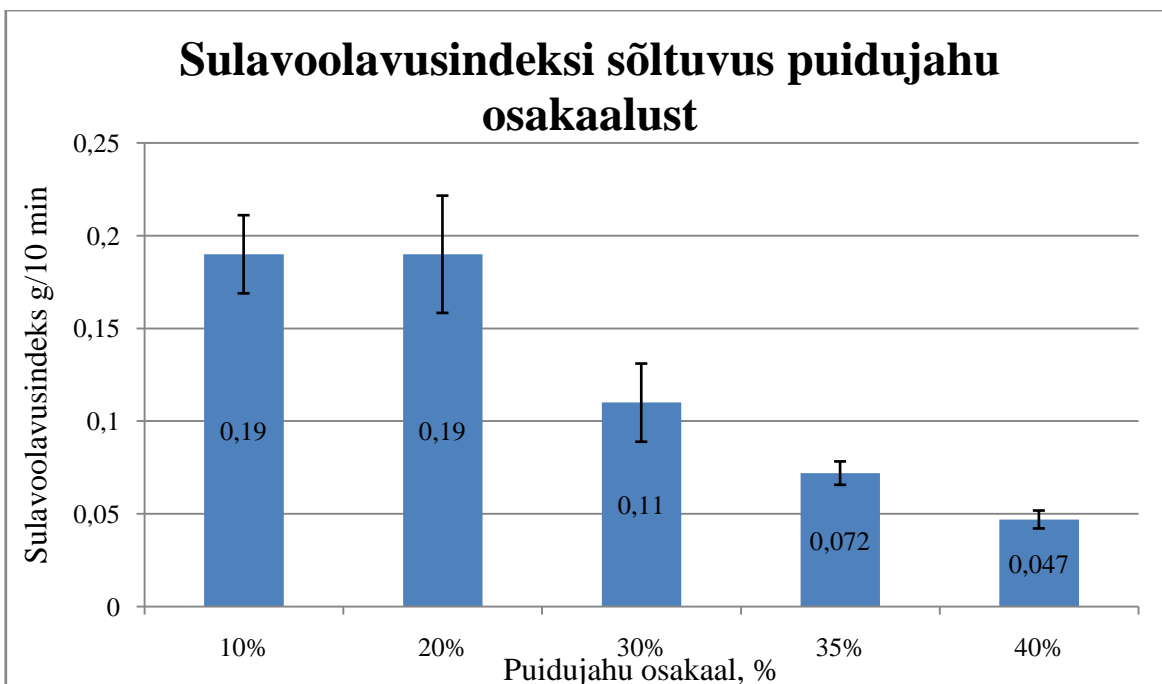
muutunud hapramaks. Hüdrolüüsi käigus võisid tekkida pikad siloksaani ahelad, mis löid kahe materjali piirpinnale nõrga sideme, mis võib seletada löögitugevuse vähenemist [20].



Joonis 15. Löögitugevuse sõltuvus puidujahu osakaalust

### 3.3 Viskoosus

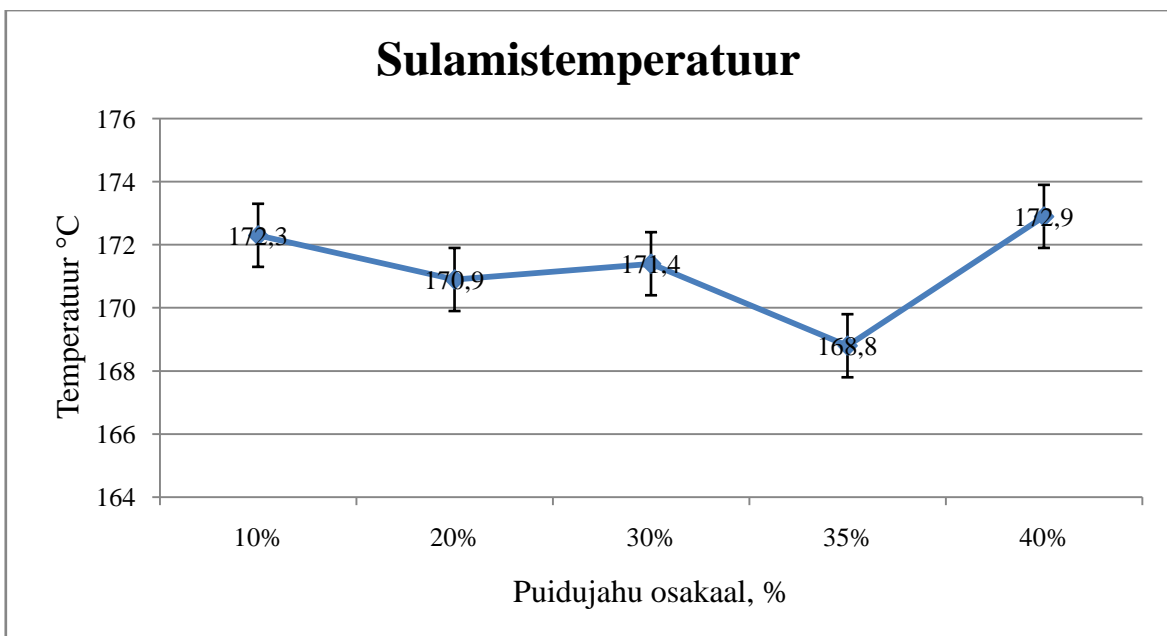
Paljude uuritud looduslike kiududega armeeritud komposiitide puhul on leitud, et kiudude osakaalu suurenedes väheneb sulavoolavusindeks (MFI). Kiud käituvad jäiga osana ning polümeerne maatriks ei saa vabalt voolata [23]. Nagu näha jooniselt 16 langeb materjali viskoosus puidujahu osakaalu suurenedes. Kuni 20% puidujahu osakaalu juures ei ole näha viskoosuse vähenemist, kuid sellest suurema puidujahu osakaalu juures on näha suurt viskoosuse vähenemist. Seega võib väita, et kiudude osakaaluga kuni 20% ei ole puidujahul mõju materjali sulavoolavusele.



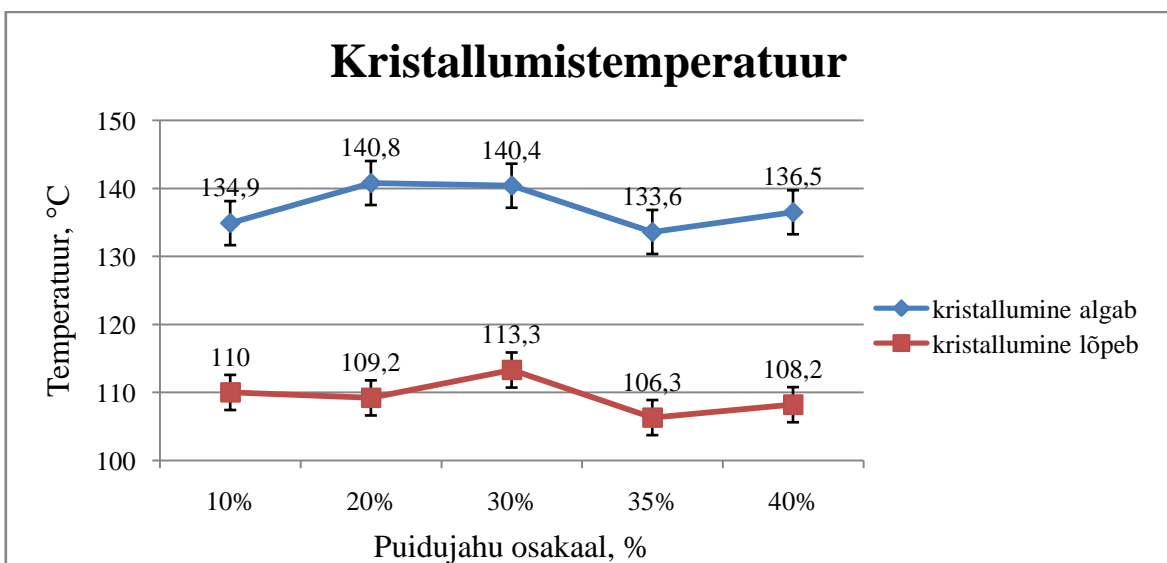
**Joonis 16. Sulavoolavusindeksi sõltuvus puidujahu osakaalust**

### **3.4 Materjali termiline analüüs**

Puidu osakaalu tõusuga võib ilmned materjali sulamistemperatuuri kasv, sest puidu kiud võivad takistada materjali voolavust sulamise käigus. Sarnaselt antud tööle leiti, et alla 50% puidujahu osakaalu korral oli kristallisatsiooni temperatuuri muutus tühine [24]. Vastupidiselt on leitud, et polümeeri ahela pikkus on puitplastkomposiitides väiksem, sest puidu osakesed takistavad pikkade ahelate formeerimist ja see langetab materjli sulamistemperatuuri [25]. Nagu näha jooniselt 17, ei saa puidujahu lisamisel erilist seaduspärasust välja tuua, sest sulamistemperatuur erines ebaregulaarselt. Sama võib öelda ka kristallisatsioonitemperatuuride kohta joonisel 18. Vale kapsel, katsekehade lõikamine, liiga kõrge temp.



Joonis 17. Sulamistemperatuuri sõltuvus puidu osakaalust

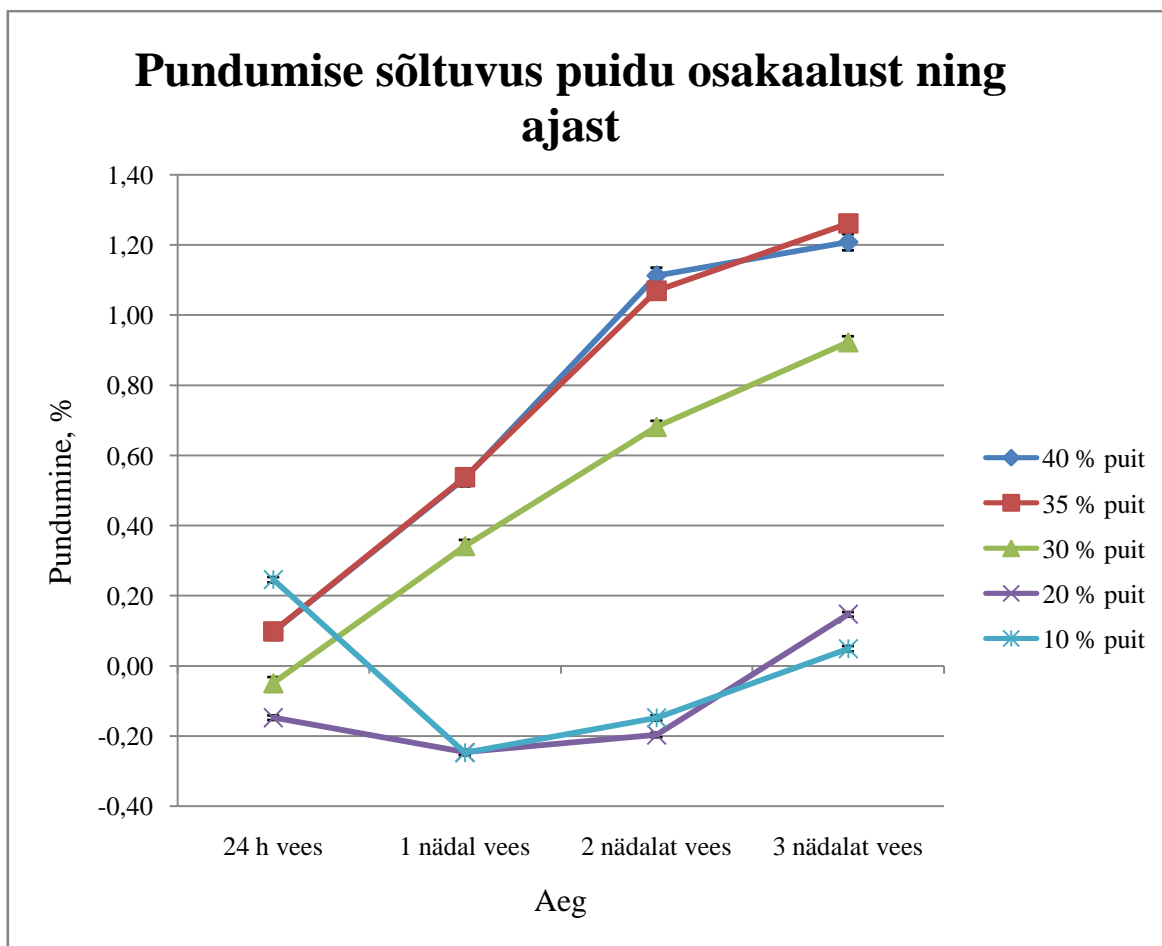


Joonis 18. Kristallumistemperatuuri sõltuvus puidu osakaalust

### 3.5 Veeimavus ja pundumine

Puidujahu pinnal on palju hüdroksiülrühmasid, mis on valmis reageerima vee molekulidega vesiniksidemete abil, seega võivad puidujahuga armeeritud komposiidid imada palju vett, mis aga üldiselt vähendab materjali mehaanilisi omadusi. Joonisel 19 on toodud PPK pundumise

protsentuaalne sõltuvus puidujahu osakaalust ning ajast. 30%, 35% ning 40% puidujahu osakaaluga segude puhul on näha peaaegu lineaarset pundumise kasvu ajas. Suurim pundumise väärtus esines 35% puidujahu osakaaluga segu korral, mille väärtuseks oli 1,26%. Mida rohkem on puiduosakesi või mida suurem on puidujahu osakaal materjalis, seda rohkem on ka reaktsiooniks valmis hüdroksüülrühmasid, mis tähendab, et materjal imab rohkem vett [20;22].

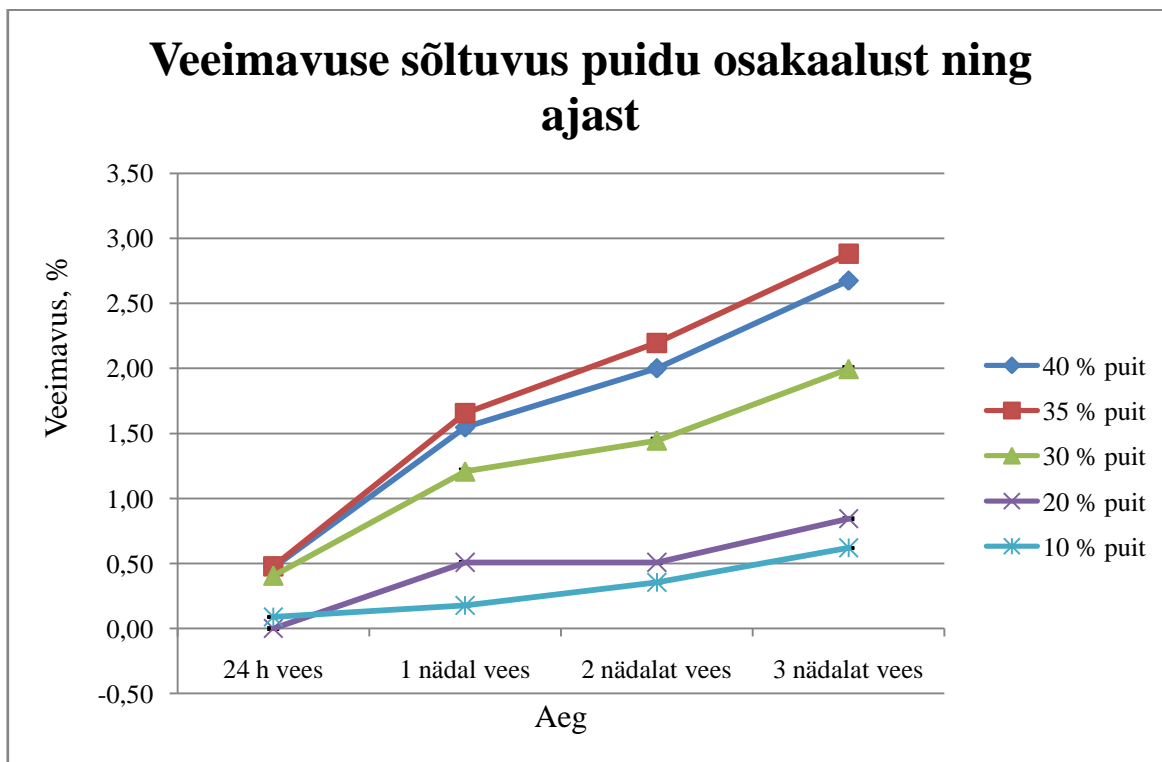


**Joonis 19. Pundumise sõltuvus puidu osakaalust ning ajast**

Joonisel 20 on näidatud PPK veemavuse protsentuaalset sõltuvust puidujahu osakaalust ning ajast. Sarnaselt pundumisega, on näha, et puidujahu osakaalu suurenedes veemavus suureneb, mida saab samuti seletada hüdroksüülrühmade suurema kontsentratsiooniga materjalis. Suurim veemavus oli 35% puidujahu osakaaluga segu puhul, mille väärtus oli 2,88%. Puidujahu osakaaludega 10% ja 20% võib öelda, et veemavus on pärast 3 nädalast vees leotamist väga väike. Pundumise korrapärasus 10% ja 20% puidujahu osakaaluga segude puhul on ilmselt seotud mõõtevigaadega. Mõõteandmete töötluse käigus ilmnes



Kanepi kiududest ja polüpropüleenist komposiitmaterjali veeimavus oli sarnane. Pärast 18 päeva vees leotamist oli näha veeimavuse aeglustumist, mis näitab efektiivset sidusagensi toimimist.[26]



Joonis 20. Veeimavuse sõltuvus puidujahu osakaalust ning ajast

## KOKKUVÕTE

Antud töö eesmärgiks oli PPK materjalide mehaaniliste ning füüsikaliste omaduste uurimine erinevate kase puidujahu osakaalude juures. Töös analüüsiti silaani käitumist sidusagensina ning selle mõju materjali omadustele.

Antud töö põhjal võib öelda, et puidujahu osakaalu erinevus ei muutnud materjali paindetugevust, parimad paindeomadused olid 10% puidujahu osakaaluga segul. Erinevus puidujahu osakaalus avaldas olulist mõju elastsusmoodulile, suurim elastsusmooduli väärtus saavutati 35% puidujahu osakaaluga segu puhul. Puidujahu vähendas materjali löögitugevust, vähim väärtus saadi 35% puidujahu osakaaluga segust. Elastsusmooduli kasv ning löögitugevuse vähenemine puidujahu osakaalu suurenedes tähendab, et materjal muutus hapramaks.

Materjali sulavoolavus vähenes puidujahu osakaalu suurenedes, 10% ja 20% puidujahu osakaaluga segu puhul ei olnud materjali viskoosuses näha muutumist.

PPK termilised omadused muutusid seaduspärasuseta ning võib öelda, et puidujahu lisamine polüpropüleenile ei mõjuta sulamis- ja kristallisatsioonitemperatuuri.

Materjali veeimavus ning pundumine suurenesid ajas lineaarselt, välja arvatud 10% ja 20% puidujahu osakaaluga segude puhul, kus muutused 3 nädala möödudes olid minimaalsed.

Uute ja paremate materjalide valmistamiseks saab edukalt kasutada puidutööstuse jääkmaterjale. Töö põhjal võib öelda, et puidujahu muutis oluliselt mõningaid materjali omadusi. Vastavalt rakendusele väliskeskkonnas või konstruktsioonimaterjalina, saab leida sobiva puidujahu osakaalu ja soovitud omadused.

## SUMMARY

Wood plastic composites (WPC) are materials that consist of wood fibers and a thermoplastic polymer. Such reuse of wooden waste material would reduce the use of fossil fuels at the expense of polyolefines. WPC properties are determined by a number of factors including filler percentage, wood particle size, moisture content of wood, coupling agent and technology used for manufacturing.

Research was carried out in Tallinn University of Technology. Chemical modification of birch wood flour started by using sodium hydroxide (NaOH) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) as coupling agents. Polypropylene (PP) was used as a matrix material. Specimens used for testing were made using injection moulding.

The objective of the thesis was to investigate the effect of different wood flour ratios on the mechanical and physical properties of wood plastic composites. The mechanical properties were studied using three-point bend test and notched Charpy impact test. Melt flow properties were examined using MFI method. Differential scanning analysis (DSC) was used to inspect the thermal properties of WPC. Weight gain and thickness were measured to examine water absorption and swelling.

Mechanical testing results showed that flexural strength and impact strength decreased when wood filler was increased. Furthermore the modulus of elasticity (MOE) increased when wood filler percentage increased thus making the material brittle. Wood filler had small to no effect on the melting and crystallisation temperature. Water absorption and swelling increased with wood flour content in time.

Residual wood materials can be successfully used to manufacture WPC. Results showed that wood flour content had an effect on the properties of the WPC. These materials have desirable properties but it is important to use the right wood flour content and coupling agent for use outdoors or as construction materials.

## KASUTATUD KIRJANDUS

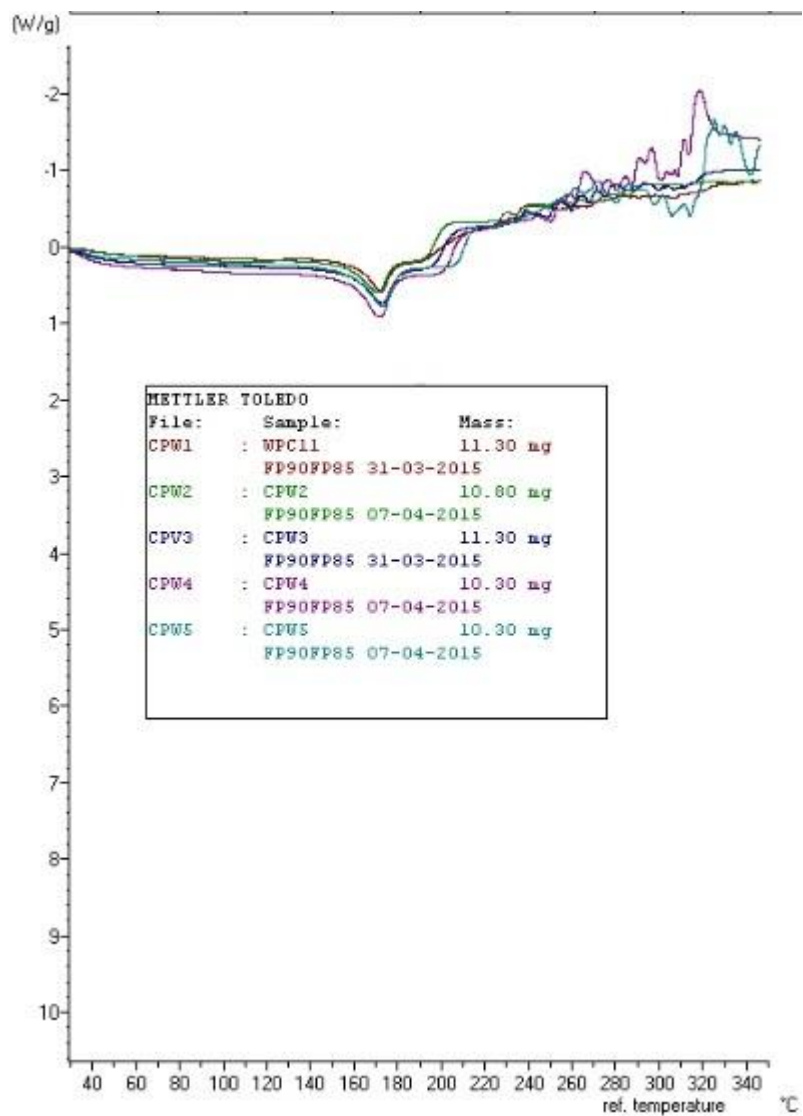
1. Rowell, R.M. Wood Chemistry and Wood Composites. CRC Press, 2005.
2. Niska, K.O., Sain, M. Wood-Polymer Composites. New York: CRC Press, 2008. 366.
3. Stark, M. N., Rowlands, R. E. Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites - *Wood and Fiber Science*, 2003, 35(2), 167-174.
4. Klyosov, A.A. Wood-Plastic Composites. New Jersey: Wiley, 2007, 702.
5. Xie, Y., Hill, C.A.S, Xiao, Z., Militz, H. , Mai, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites - A review - *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41 (7), 806-819.
6. Godavarti, S. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites. New York: CRC Press, 2005
7. Kim, T. W., Lee, S. Y., Chun, S. J., Doh, G. H., Paik, K. H., Effect of silane coupling on the fundamental properties of wood flour reinforced polypropylene composites – *Journal of Composite Materials*, 2010, 45 (15), 1595-1605.
8. Kim, K.K., Pal, K. Recent advances in the processing of Wood-Plastic Composites. London: Springer, 2011. 175.
9. Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.P., Sain, M. Biocomposites reinforced with natural fibers 2000 - 2010 *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(1), 1552-1596.
10. John, J. M., Anandjiwala, D. R. Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites - *Polymer Composites*. 2008, 29 (2), 187-207.
11. Nakatani, H., Iwakura, K., Miyazaki, J., Okazaki, N., Terano, M. Effect of Chemical Structure of Silane Coupling Agent on Interface Adhesion Properties of Syndiotactic Polypropylene/Cellulose Composite – *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119 (3), 1732-1741.
12. Gwon, J. G., Lee, Y. S., Chun, S. J., Doh, G. H., Kim, J. H. Effect of chemical treatments of wood fibers on the physical strength of polypropylene based composites - *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2010, 27 (2), 651-657.

13. Hill, C.A.S. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. Wiley 2006. 260.
14. Bledzki, A.K., Sperber, V.E., Faruk, O. Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers. Shrewsbury, GBR: Smithers Rapra, 2002. 156.
15. Zou, Y., Huda, S., Yang, Y. Lightweight composites from long wheat straw and polypropylene – *Bioresource Tehcnology*, 2010, 101 (6), 2026-2033.
16. Threepopnatkul P., Kaerkitcha N., Athipongarporn N. Effect of surface treatment on performance of pineapple leaf fiber–polycarbonate composites - *Composites Part B*, 2009, 40 (7), 628–32.
17. Bledzki, A.K., Gassan, J. Composite reinforced with cellulose based fibres - *Progress in Polymer Science*, 1999, 24 (2), 221-274.
18. Bledzki, A. K., Sperber, V.E., Frauk, O. Natural Wood and Fibre Reinforcement in Polymers Shrewsbur :Smithers Rapra, 2002. 156.
19. Farsi, M. Wood–plastic composites: influence of wood flour chemical modification on the mechanical performance - *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29 (34), 3587-3592.
20. Ichazo, M.N., Albano, C., Gonzalez, J., Perera, R., Candal, M.V. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties – *Composite Structures*, 2001, 54 (2), 207-214.
21. Ghasemi, I., Kord, B. Long-term Water Absorption Behaviour of Polypropylene/Wood Flour/Organoclay Hybrid Nanocomposite – *Iranian Polymer Journal*, 2009, 18 (9), 683-691.
22. Khalil, H.S.P.A., Sharifah Shanaz, S.B., Ratnam, M.M., Ahmad, F., Nik Fuaad, N.A. Recycle Polypropylene (RPP) – Wood Sad Dust (WSD) Composites – Part 1: The Effect of Different Filler Size and Filler Loading on Mechanical and Water Absorption Properties - *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2006, 25 (12), 1291-1303.
23. Caraschia, J.C., Alcides, A.L. Woodflour as Reinforcement of Polypropylene - *Materials Research*, 2002, 5 (4), 405 – 409.
24. Cui, Y.H., Tao, J., Noruziaan, B., Cheung, M., Lee, S. DSC Analysis and Mechanical Properties of Wood–Plastic Composites – *Journal of Reinforced Plastics*, 2010, 29 (2), 278-289.

25. Xie, L., Grueneberg, T., Steuernagel, G.Z., Militz, H. Influence of Particle Concentration and Type on Flow, Thermal, and Mechanical Properties of WoodPolypropylene Composites – *Journal of Reinforced Composites*, 2010, 29 (3), 1940-1951.
26. Rachini, A., Mougin, G., Delalande, S., Charneau, J.-Y., Barres, C., Fleury, E. Hemp Fibers/Polypropylene Composites by Reactive Compounding: Improvement of Physical Properties Promoted by Selective Coupling Chemistry – *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97 (10), 1988-1955.

# LISAD

## LISA 1. Termilise analüüsi sulamistemperatuuri graafik



## LISA 2. Termilise analüüsi kristallisatsioonitemperatuuri graafikud

