

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT
PUIDUTÖÖTLEMISE ÕPPETOOL

**NIISKUSE JA UV-KIIRGUSE MÕJU
PUITPLASTKOMPOSIITIDE MEHAANILISTELE
OMADUSTELE**

Magistritöö

Heikko Kallakas

Juhendaja: Triinu Poltimäe, Puidutöötlemise õppetool, teadur

Kaasjuhendaja: Tiia-Maaja Süld, Polümeeride tehnoloogia õppetool, assistent

Materjalitehnoloogia õppekava KAOM02/10

Tallinn 2014

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi 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.

.....

Heikko Kallakas

MAGISTRITÖÖ ÜLESANNE

Magistrandi andmed:

Ees-ja perekonnanimi: Heikko Kallakas

Üliõpilaskood: 122043KAOMM

Magistritöö teema:

Niiskuse ja UV-kiirguse mõju puitplastkomposiitide mehaanilistele omadustele

(eesti keeles)

Effect of moisture and UV radiation on the mechanical properties of wood-plastic composites

(inglise keeles)

Juhendaja:

Ees-ja perekonnanimi: Triinu Poltimäe

Töökoht: Puidutöötlemise õppetool

(TTÜ instituut/õppetool või asutus)

Ametikoht: Teadur

Kaasjuhendaja:

Ees-ja perekonnanimi: Tiia-Maaja Süld

Töökoht: Polümeeride tehnoloogia õppetool

(TTÜ instituut/õppetool või asutus)

Ametikoht: Assistent

Töö eesmärk ja ülesanded:

Töö eesmärgiks on uurida erineva suurusega puiduosakeste, UV-kiirguse ja niiskuse mõju puitplastkomposiitide mehaanilistele omadustele.

Töö ülesanneteks on valmistada erinevate puidufraktsioonidega ja sidusagensidega komposiidid. Survevalutehnoloogial segudest katsekehade valmistamine. Puitplastkomposiitide mehaaniliste omaduste uurimine sõltuvalt puidu fraktsioonist ja erinevatest sidusagensidest. Puitplastkomposiitide mehaaniliste omaduste, struktuuri ja värvuse uurimine sõltuvalt materjali vanandamisest.

SISUKORD

| | |
|---|----|
| SISSEJUHATUS | 6 |
| 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE..... | 7 |
| 1.1 Puitplastkomposiitide koostis | 7 |
| 1.1.1 Looduslikud kiud..... | 7 |
| 1.1.2 Puit..... | 9 |
| 1.1.2.1 Puidujahu..... | 9 |
| 1.1.2.2 Puitmass | 10 |
| 1.1.3 Termoplastid..... | 10 |
| 1.1.3.1 Polüetüleen..... | 11 |
| 1.1.3.2 Polüpropüleen..... | 12 |
| 1.1.4 Sidusagensid | 14 |
| 1.2 Valmistamise meetodid..... | 19 |
| 1.3 Puitplastkomposiitide omadused | 20 |
| 1.3.1 Veeimavuse mõju PPK omadustele..... | 20 |
| 1.3.2 Mikrobioloogilise lagunemise mõju PPK omadustele | 21 |
| 1.3.3 Temperatuuri ja fotooksüdatsiooni mõju PPK omadustele | 22 |
| 2. MATERJALID JA MEETODID..... | 24 |
| 2.1 Materjalid..... | 24 |
| 2.1.1 Polümeerid..... | 24 |
| 2.1.2 Täiteained. | 25 |
| 2.1.3 Sidusagensid | 26 |
| 2.2 Katsekehad..... | 26 |
| 2.2.1 Nõuded katsekehadele. | 27 |
| 2.2.2 Katsekehade segude valmistamine | 30 |
| 2.2.3 Kompaundimine ja granuleerimine | 31 |

| | | |
|-------|------------------------------------|----|
| 2.2.4 | Survevalu | 32 |
| 2.3 | Katsetamine | 33 |
| 2.3.1 | Painekatse | 35 |
| 2.3.2 | Löögiomaduste määramine..... | 37 |
| 2.3.3 | UV-kiirgusega töötlemine | 38 |
| 2.3.4 | Veeimavuse määramine..... | 38 |
| 2.3.5 | Pundumise määramine paksuses | 39 |
| 2.3.6 | Värvuse muutumine..... | 40 |
| 2.3.7 | Mikroskoopia..... | 41 |
| 3. | TULEMUSED JA ANALÜÜS | 42 |
| 3.1 | Painekatse | 42 |
| 3.2 | Löögiomadused..... | 46 |
| 3.3 | Veeimavuse ja pundumise mõju | 49 |
| 3.4 | UV-kiirguse mõju | 55 |
| 3.5 | Mikroskoopiline analüüs..... | 58 |
| | KOKKUVÕTE | 60 |
| | SUMMARY | 62 |
| | KASUTATUD KIRJANDUS | 63 |

SISSEJUHATUS

Puitplastkomposiidid (PPK), mis on valmistatud puidujahu ja polüolefiinide baasil, on pakkunud huvi nii tööstuslikult kui ka teaduslikult, mille põhjuseks on materjali väga head omadused võrreldes mitmete teiste materjalidega. PPK mehaanilised omadused sõltuvad peamiselt komponentide omadustest ja nende vahekorrast komposiidis. Üks oluline tegur, mis määrab PPK omadusi on puidukiudude suurus. Erinevad uuringud on näidanud, et PPK materjalide tugevusomadused erinevad oluliselt kasutades pikemaid või lühemaid puidukiude. Lisaks sõltuvad PPK omadused ka polümeeride tüübist, puidusisaldusest, sidusagensidest ja valmistamise meetoditest.

PPK materjale kasutatakse mitmetes erinevates rakendustes, millest enamik hõlmab väliskeskkonnas kasutamist (terrassid, käsipuud, aiad). Kui PPK materjale kasutatakse väliskeskkonnas, sõltuvad nende omadused väliskeskkonna parameetritest (niiskuse ja UV-kiirguse mõju). PPK materjalide omaduste parandamisel on oluliseks teguriks polüolefiini ja puidujahu omavahelise tugeva sidestuse saamine. Kuna puidukiud on hüdrofiilsed ning termoplastne polümeer on hüdrofoobne, siis toimub niiskuse imendumine materjale põhiliselt puidukiudude kaudu. PPK pealmisel pinnal on puiduosakesed kaetud õhukese polümeerse kihiga ning hea sidestuse korral polümeeriga on materjal seega suhteliselt niiskuskindel. Kuid UV-kiirguse toimel võib see õhuke polümeerne kiht aga laguneda, mis vähendab PPK niiskuskindlust. Edasine materjali hoidmine väliskeskkonnas võib tekitada materjalis mädanikke, materjali keemiline koostis muutub ning omadused halvenevad.

Antud töö eesmärgiks on uurida erineva suurusega puiduosakeste, UV-kiirguse ja niiskuse mõju PPK mehaanilistele omadustele. Töö käigus valmistatakse erinevate puidufraktsioonidega ja sidusagensidega komposiidid. Survevalutehnoloogial valmistatakse segudest katsekehad. Uuritakse PPK mehaanilisi omadusi sõltuvalt puidu fraktsioonist ja erinevatest sidusagensidest. Seejärel uuritakse PPK vanandamist väliskeskkonna tingimustes UV-kiirguse ja niiskuse mõjul ning selle tagajärgi PPK mehaanilistele omadustele, struktuurile ja värvusele.

Antud töö jaotub kolmeks osaks. Esimeses osas (kirjanduse ülevaates) antakse ülevaade PPK koostisest, valmistamise meetoditest ja omadustest. Töö teises, praktilises osas (materjalid ja meetodid) kirjeldatakse kasutatavaid materjale, katsekehade valmistamist ja katsete metoodikaid. Töö kolmandas osas (tulemused ja analüüs) esitatakse ja tehakse analüüs katsete tulemustele ning antakse hinnang tehtud tööle.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Puitplastkomposiitide koostis

1.1.1 Looduslikud kiud

Taimse kiud võivad olla niinekiud, lehekiud või seemne kiud. Taimekiudusid kasutatakse tavaliselt tugevdusena plastides. Taimede seas on palju näiteid sellest, kuidas rakud ja rakkude grupid kujundavad taime tugevuse ja jäikuse. Ressursside säästlik kasutamine viib raku funktsioonide optimeerimiseni. Tselluloos looduslik polümeer, millel on suur tugevus ja jäikus massi kohta ning peamine ehituslik materjal pikkadele kiulistele rakkudele. Selliseid rakke võib leida vartes, lehtedes või taimede seemnetes. Puidukiud kuuluvad ka tselluloosi põhiste kiudude hulka, kuid erinevad taimekiust [1]. Looduslikud kiud klassifitseeritakse kõige enam botaanilise liigi järgi. Sellise jaotuse järgi on kuus peamist tüüpi looduslike kiudusid [2]:

- Niinekiud nagu džuuat, lina, kanep, ramjee ja kenaff;
- Lehekiud nagu banaan, sisal, agaavikiud ja ananassi kiud;
- Seemnekiud nagu kookos, puuvill ja taimevill;
- Südami kiud nagu kenaff, kanep ja džuuat;
- Rohu ja roo kiud nagu nisu, teravili ja riis;
- Muud kiud nagu puit ja juured.

Üksik taimne või puitkiud on kolmemõõtmeline biopolümeer, mis koosneb peamiselt tselluloosist, hemitselluloosist ja ligniinist ning väikestes kogustes vabadesuhkrutest, tärklisest, valkudest, ekstraktiivainest ja anorgaanilisest ainest. Kiu omadused vastavas rakenduses sõltuvad mitmetest teguritest, nagu keemiline koostis, füüsikalised omadused, mehaanilised omadused, kiu ja komposiidi maatriksi koostoime ja kuidas kiud või kiud/maatriks toimib erinevates keskkonningimustes. Puidu ja taimekiudude kasutuse laiendamiseks on oluline teada kiudude omadusi ja seda, millised tegurid neid mõjutavad. Lisaks on oluline teada tegureid, mis mõjutavad omadusi mingil kindlal kiul vastavas rakenduses [1]. Pikad taimekiud on väga head tugevad täiteained PPK-s. Näiteks kanepikiuga komposiit on isegi paremate tugevusomadustega, kui puidukiuga komposiit. Pikkade taimekiudude negatiivseks omaduseks on aga suur niiskuse imamine ja pundumine. Pikkasid kiudusid on ka halb sulaplastiga segada. Lisaks maksab pikk tselluloosikiud palju rohkem kui puidujahu. Sellepärast kasutatakse neid pikkasid tselluloosikiude rohkem autotööstuses, mitte laiatarbe komposiitides [3].

Looduslike kiudude struktuuri erinevuse tõttu, mis tuleneb peamiselt keskkonnatingimustest nende kasvamise ajal, on kiududel palju erinevaid iseloomulikke tunnuseid. Taime ja puidukiude on võimalik töödelda erinevate meetoditega, et saada neid tugevamate mehaaniliste omadustega. Hüdrofiilsus on tselluloosi kiudude peamiseks probleemiks nende kasutamisel plastides sarrusena. Kiudude niiskussisaldus sõltub mitte kiristallilistest osadest ja tühimike sisaldusest kius. Looduslike kiudude hüdrofiilsus mõjutab ka komposiidi mehaanilisi omadusi. Looduslike kiudude füüsikalased omadused on erinevad sõltuvalt kiudude mõõtmetest, defektidest, tugevusest ja struktuurist [1]. Looduslike kiudude mehaanilised omadused on toodud tabelis 1.

Tabel 1. Mõnede looduslike kiudude tõmbe- ja paindeomadused [2]

| Kiud | Tõmbe- purunemismoodul (MPa) | Tõmbe- elastsusmoodul (GPa) | Painde- purunemismoodul (MPa) | Painde- elastsusmoodul (GPa) |
|-------------|---|--|--|---|
| Puit | 30,5 | 8,2 | 55,3 | 7,5 |
| Bagasse | 27,0 | 5,4 | 47,8 | 5,1 |
| Kookos | 25,9 | 3,6 | 46,9 | 3,6 |
| Ananass | 48,1 | 7,1 | 77,6 | 6,1 |
| Lina | 36,1 | 6,1 | 58,4 | 5,8 |
| Kanep | 33,5 | 6,1 | 61,5 | 6,2 |
| Džuut | 34,6 | 7,2 | 57,8 | 6,9 |
| Ramjee | 43,2 | 5,4 | 70,2 | 5,1 |
| Sisal | 34,3 | 7,1 | 60,0 | 6,6 |

Üldiselt on kõige tugevamate omadustega niinekiud. Ananassi ja Ramjee kiududel on kõige suuremad tõmbe- ja paindetugevused. Ramjeekiud on kõige elastsem ja kookoskiud on kõige vähem elastsem [2].

1.1.2 Puit

Komposiitides kasutatakse puidu haket, laaste, kiude, puitmassi ja tselluloosi tugevdava sarrusmaterjalina. Puiduliigid jaotatakse kahte suurde rühma: lehtpuud ja okaspuud [2]. PPK toodetes eelistatakse rohkem okaspuutu, kuna neil on suurem pikkuse ja läbimõõdu suhe. Okaspuude ehitus on lihtsam kui lehtpuudel. Okaspuuduga PPK-l on suurem jäikus kui kuna okaspuudus on rohkem ligniini, 28%, kui lehtpuudel 20%. Üldiselt on lehtpuuduga komposiitidel parem tugevus ja jäikus, mis tuleneb lehtpuudu suuremast tselluloosi sisaldusest [4].

1.1.2.1 Puidujahu

PPK-s kasutatakse kõige enam täiteainena puidujahu. Puidujahu kujutab endast puidurakkude kimpe, millede läbimõõt on tavaliselt piires 180 - 840 μm . Puiduraku enda läbimõõt on tavaliselt piires 15 - 45 μm ning üks puidujahu osake sisaldab reeglina 10 - 20 puidurakku [4]. Puidujahu jaotatakse mõõtmete järgi: 50-150 μm , 100-200 μm , 200-450 μm ja 250-700 μm . Suuremad puidujahu osakeste mõõtmed tavaliselt parandavad sula komposiidi voolavust, vähendavad kahanemist ja tõstavad paindeelastsusmoodulit [3].

Puidujahu puistetihedus on tavaliselt piires 0,1 – 0,3 g/cm^3 . Puidujahu pikkuse ja läbimõõdu suhe jääb tavaliselt vahemikku 3:1 ja 5:1. Suurem pikkuse ja läbimõõdu suhe annab PPK-le parema mehaanilise tugevuse [3]. Puidujahu tihedus on 0,19...0,22 g/cm^3 . Puidujahu niiskuse imavus on tavaliselt 3 – 4 % ning niiskemates keskkonningimustes võib see olla oluliselt kõrgem (kuni 30 %). See toob kaasa aga puiduosakeste pundumise ja sisepinged tootes, mistõttu on puidujahu maksimaalne sisaldus puitplastides tavaliselt 50 – 65 %. Puidujahu optimaalse sisalduse kindlaks määramisel tuleb arvestada veel ka mitmete teiste parameetritega nagu UV-kiirgusega ja niiskuse sisaldusega. UV-kiirguse lõhustavale toimel puidus allub ligniin, mistõttu võib toote kaubanduslik välimus tuhmuda. Niiskuse toimel võib PPK punduda ja puidujahul leviv hallitus ja võib rikkuda materjali kaubandusliku välimust. Lisaks võib püsivalt niiskes olevas materjalis tekkida ka seenkahjustused, mis vähendavad PPK mehaanilisi omadusi [4]. Puit sisaldab ka tanniini, mida esineb rohkem tammepuidus. Tanniin kujutab endast vees lahustuvaid fenooli ja polüfenooli ühendeid, mis tekitavad metallisooladega ühinedes puidus tumedaid värvilaike. Sellepärast võib tamme puidujahuga PPK-l tekkida tumedaid laiike ümber kinnitusnaelte [3].

Puidujahu kuumutamisel ei sula vaid laguneb temperatuuril üle 190 °C. Sellel temperatuuril hakkavad lagunema ligniin ja hemitselluloos. Puhastelluloos hakkab lagunema temperatuuril üle 240 °C. Termilise lagunemise tulemusena tekivad puidul iseloomulik lõhn ja pinna tumenemine [4].

1.1.2.2 Puitmass

PPK-s kasutatakse veel ka täiteainena puitmassi. Puitmass on toode, mille saagis puidust ületab 80 % ning selles tootes on enamjaolt säilinud kõik puidu keemilised komponendid. Puitmassi valmistamisel toimub puidu lahutamine kiududeks. Puitmass toodetakse puidukiudude eraldamisel üksteisest jahvatusprotsessil, muutes ka kiudude mõõtmed väiksemateks. Tulemuseks on puitmass pikkade kiudude ja peenkiudude segust. Pikad kiud moodustavad kiumaatriksi, mille vahel on peenkiud. Puitmassi kiud jäävad jahvatusprotsessil keemiliselt muutmata ja sisaldavad palju ligniini, mistõttu on kiud jäigad. Seega annab puitmass PPK-s täiteainena tugevust juurde [5-6].

Peale mehaanilise jahvatusega saadud puitmassi toodetakse ka kemikaalidega immutatud laastust puitmassi, mida nimetatakse keemiliseks puitmassiks. Immutatud laastu jahvatamisel kõrgel temperatuuril saadakse keemilis-temiline puitmass. Lisaks on veel erinevaid tehnoloogiaid puitmassi tootmiseks, kuid eelnimetatud on kõige enam kasutatavad puitmassi valmistamise tehnoloogiad. Termomehaaniline ja eriti kemi-termomehaaniline puitmass, millel on suurem tugevus, on sarnane omadustelt tselluloosile. Võrreldes tselluloosiga on puitmassi kiud jäigemad, hapramad ning lühemad. Neil on väiksem mehaaniline tugevus, siledus ning nad suurendavad segu kohevust. Puitmass on oma hinnalt odavam kui tselluloos [5-6].

1.1.3 Termoplastid

Termoplastidele on iseloomulik, et nad muutuvad kuumutamisel voolavaks ning jahtudes taastuvad esialgsed omadused. Nende makromolekulidel on enamasti lineaarne või hargnenud struktuur. Termoplastidel on hea löögitugevus, mehaanilised omadused ja elektrilised omadused ja optilised omadused. PPK tootmisel tuleb arvestada puidu suhteliselt madalat termokindlust, mistõttu saab PPK koostises kasutada ainult polümeere, millede töötlemistemperatuur on alla 200 °C. Temperatuuri omaduste parandamiseks on võimalik kasutada ligniini eemaldamist tselluloosist, kuna ligniin on kõige temperatuuri tundlikum

komponent puidus. Võimalik kasutada ka termoisolatsioonseid mineraalesid täiteaineid. Lisaks saab tõsta protsessi kiirust ja seega vähendada puidu kokkupuuteaega kuuma seguga [3].

PPK võib toota kas puhtast termoplastist või taas kasutatavast termoplastist. Peamised kasutatavad termoplastid on HDPE, LDPE, LLDPE, PVC, PP, ABS, PS ja PLA. Kõige enam kasutatakse PPK tootmiseks polüetüleen ja polüpropüleen [7].

1.1.3.1 Polüetüleen

Polüetüleen (PE) on termoplastiline polümeer, mis koosneb pikkadest etüleen monomeeride ahelatest. PE on poolkristalliline polümeer, mille omadused sõltuvad struktuurist, hargnemisest ja kristalsusmäärast. PE klaasistumispunkt varieerub väga madalast madalani ($T_g = -130$ kuni -20 °C), muutes plasti vormitavaks tavatemperatuuridel. PE-l on suhteliselt madal sulamistemperatuur, mis on tavaliselt vahemikus $T_s = 106 - 130$ °C sõltudes PE tihedusest/hargnevusest ning seda on võimalik toota mitmesuguse viskoossusega sulamina. Tänu heale segunemisomadustele täiteainetega ja madalale temperatuurile sobib PE-s täiteainena kasutada ka tsellulooskiudusid, ilma et need termiliselt laguneksid [3].

PE on pigem pehme polümeer, mistõttu on PE baasil valmistatud komposiitmaterjale lihtne ühendada naeltega ja kruvidega. Lisaks on neid lihte ka muudmoodi töödelda, näiteks saagides. PE-l on suur vastupidavus kemikaalidele, oksüdatsioonile ning niiskuse imavus on peaaegu olematu (umbes 0,02 % peale 24 tundi vees leotamist) [3]. PE on väikese tugevusega, sitke ja veniv materjal, mille lineaarsuse (tiheduse) suurenemisel kasvab tugevus [8]. Võrreldes puiduga on PE-l suurem soojuspaisumisetegur. PPK materjali uurimiste tulemused on näidanud, et sõltuvalt täiteainete liigist ja kogusest võib temperatuuri kõikudes (10 °C kuni 55 °C) 6 m pikkune HDPE laud paisuda või kahaneda 10-25 mm [3].

Toodetakse erinevaid PE-sid, mis erinevad molekulaarmassi, tiheduse, ahela hargnemise, küllastamatuse ja muude parameetrite poolest. Järgnevalt on ära tood PPK-s kasutatavad PE põhimargid ja nende iseloomustus (mehaanilised omadused on toodud tabelis 2) [3]:

- **Madaltihe polüetüleen (LDPE)**

LDPE on väikse kristalsusega (40 – 55 %), tihedusega $0,91 - 0,925$ g/cm³ tugevalt hargnenud pikkade ja lühikeste harudega polümeer [8]. Struktuuri hargnemise kasvades väheneb PE tihedus ja kasvab küllastamatus, oksüdatsioonitundlikus ja amorfsus. Seetõttu on LDPE-l väiksem roomele vastupidavus, oksüdatsioonikindlus ja

kuivamiskahanemine. LDPE baasil valmistatud PPK materjalid on elastsemad ja kergemini töödeldavad. Kuid neil materjalidel on väiksem tugevus, kulumiskindlus ja pinna kõvadus [3].

- **Lineaarne madaltihe polüetüleen (LLDPE)**

LLDPE on kristalsusega 55 – 65 %, tihedusega 0,915 – 0,93 g/cm³ keskmiselt hargnenud polümeer. Struktuuris on märkimisväärselt lühikesi hargnenud osasid [8]. LLDPE erineb struktuurilt LDPE-st sellepoolest, et pikk ahel ei ole hargnenud. LLDPE-l on suurem tõmbetugevus, löögitugevus ja pinna kõvadus kui LDPE-l. LLDPE baasil valmistatud PPK materjalidel on suur elastsus ja venivus, hea vastupidavus kemikaalidele ja head elektrilised omadused. Samas on aga materjalil halvem töödeldavus ja pinna väiksem läikeaste kui LDPE-l [3].

- **Kõrgtihe polüetüleen (HDPE)**

HDPE on kõrge kristalsusega (60 – 80 %), tihedusega 0,94 – 0,97 g/cm³, vähe hargnenud (lineaarne) polümeer, millel on suurem tugevus ja jäikus kui teistel PE markidel [8]. Suur kristalsuse tõttu HDPE-l suur tõmbetugevus, tihedus, vastupanu roomele, kulumiskindlus ja kõvadus. Puudusena on HDPE-l kõrge kristalsuse tõttu väiksem töödeldavus ja löögikindlus kui teistel PE markidel. HDPE baasil valmistatud PPK materjalid on rabedamad, kulumiskindlamad, vastupidavamad kemikaalidele, väiksem soojustpaisumine, gaasi ja vee läbilaskvus kui teistel PE baasil valmistatud materjalidel [3].

1.1.3.2 Polüpropüleen

Polüpropüleen (PP) on termoplastiline, poolkristallilise struktuuriga propeeni polümeer. PP-l on ahelas iga lüli juures metüül (CH₃) rühm, mistõttu on võimalikud mitmed kõrvalahelate asetuse variandid. Isotaktilise struktuuri puhul asetsevad kõik metüülrühmad ühel pool peaaahelat, sündiotaktilise struktuuri puhul range korra järgi üks ühel, teine teisel pool. Need on nn. stereoregulaarsed vormid. Nende kõrval esinevad aga ka mittestereoregulaarsed vormid – ataktiline struktuur (kõrvalahelad paiknevad korrapäratult) ja plokkstruktuur (isotaktiline ja ataktiline struktuur vahelduvad). Kõige väärtuslikumad on korrapärase struktuuriga polümeerid. Sõltuvalt molekulaarmassist ja isotaktilise struktuuri sisaldusest võivad PP omadused laiadest piiridest kõikuda. Kõige rohkem kasutatakse PP-d, mille molekulaarmass on 80000 – 200000 g/mol ja isotaktilise osa sisaldus 80 – 95 % [9].

PP ala jaotatakse homopolümeeriks ja kopolümeeriks. Homopolümeerid on suurema kristalliinsusega ning sulamistemperatuuriga $T_m = 161 - 165 \text{ }^\circ\text{C}$, pehmenevad juba $155 \text{ }^\circ\text{C}$ juures. Homopolümeeride puhul sõltuvad kristalliinsus ja sulamistemperatuur taktilisusest. Kopolümeerid sisaldavad tavaliselt mingi koguse etüleen komonomeeri ja selle tulemusena on nad alajaotatud plokk-kopolümeerideks. Kopolümeeride sulamistemperatuur on vahemikus $T_m = 140 - 155 \text{ }^\circ\text{C}$. Kopolümeeride puhul sõltuvad kristalliinsus ja sulamistemperatuur taktilisusest ja komonomeerist ja selle sisaldusest. PP tihedus jääb vahemikku $0,90 - 0,91 \text{ g/cm}^3$, mis on sarnane LDPE tihedusega, kuid madalam kui enamustel PE markidel. PP homopolümeerid on jäigemad kui kopolümeerid, homopolümeeride paindeelastsusmoodul on $1,14 - 1,65 \text{ GPa}$ ja kopolümeeridel on $0,90 - 1,20 \text{ GPa}$. Tüüpilised PP mehaanilised omadused on toodud tabelis 2 [3].

PP paindetugevus ($41,37 - 48,26 \text{ MPa}$) on palju suurem kui PE paindetugevus (umbes $9,65 \text{ MPa}$). Survetugevus on PP-l ka suurem kui HDPE puhul. PP on võrreldes PE-ga väiksema oksüdeerimiskindlusega, mistõttu tuleb neile lisada tootmisprotsessil antioksidante ja UV-stabilisaatoreid. Sarnaselt PE-le on ka PP veeimavus peaaegu olematu ($0,01 \%$ peale 24 h vees leotamist). PP-l on ka väiksem vormikahanemine ja termiline paisumine võrreldes PE-ga. Üldiselt on PP baasil valmistatud PPK materjalid paremate tugevusomadustega ja jäigemad, kergemad, parema vastupidavusega roomele, kulumiskindlamad ning nende pind on karedam. Samas on aga PP baasil PPK materjal raskemini töödeldav [3].

Tabel 2. PE ja PP omaduste võrdlus [3, 8]

| Omadus | LDPE | LLDPE | HDPE | PP |
|-------------------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| Tihedus (g/cm^3) | 0,91 – 0,925 | 0,915 – 0,93 | 0,94 – 0,97 | 0,90 – 0,91 |
| Kristallilisus (%) | 40 – 55 | 55 – 65 | 60 – 80 | 60 – 80 |
| Sulamistemperatuur $^\circ\text{C}$ | 108 – 115 | 120 – 130 | 130 – 180 | 165 – 175 |
| Veeimavus (massi %, 24h) | $\leq 0,01$ | $\leq 0,01$ | $\leq 0,01$ | 0,01 – 0,03 |
| Tõmbetugevus (MPa) | 8 – 23 | 15 – 30 | 18 – 35 | 31 – 41 |
| Tõmbeelastsusmoodul (GPa) | 0,2 – 0,4 | 0,5 – 0,9 | 0,6 – 1,5 | 1,1 – 1,6 |
| Paindetugevus (MPa) | | | 9,65 | 37 – 48 |
| Paindeelastsusmoodul (GPa) | 0,20 – 0,35 | 0,20 – 0,35 | 0,86 – 1,65 | 0,99 – 1,24 |

1.1.4 Sidusagensid

Polüolefiinide baasil valmistatud PPK on segu hüdrofoobsest plastist ja hüdrofiilsest puidust. Seetõttu on adhesioon puidu ja plasti vahel nõrk, plasti ja puittäitainega faasidevaheline ühendus on nõrk ning ei kannata koormusi. Kui kaks materjali omavahel ei ole ühilduvad, siis kasutatakse kolmandat materjali, millel on eelmise kahe materjali vahepealsed omadused ning on võimeline neid ühendama. Selliseid aineid nimetatakse sidusagensideks. Sidusagensid on sideained ja pindaktiivsed ained, et tsellulooskiu ja polümeeri omavahelise sidestumise saamiseks. Sidusagenside peamine funktsioon on parandada tsellulooskiu ja plasti adhesiooni, tekitades kovalentseid sidemeid kiu ja plasti vahel. Sidusagensid parandavad puidu ja polümeeri vahelist adhesiooni ühe või mitme järgneva mehhanismiga: kovalentne sidumine, polümeeriahelate põimumine või tugevate sekundaarsete sidemete tekitamisega (vesiniksidemed) [3].

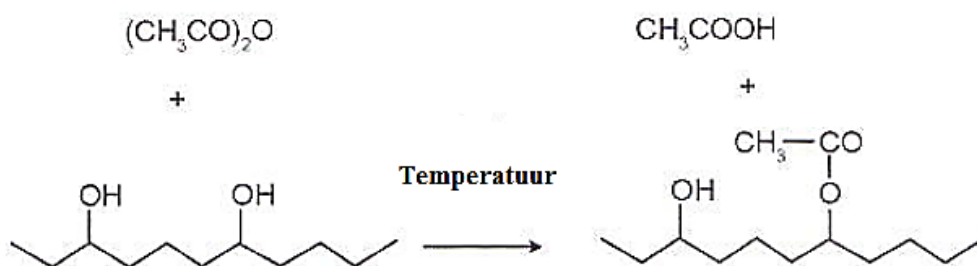
Puidu modifitseerimiseks on võimalik kasutada mitmeid erinevaid sidusagensid: orgaanilised, anorgaanilised ja orgaaniline-anorgaaniline grupid [10]. Puidu keemilise modifitseerimise eesmärgiks on puidu hüdroksüülrühmade vähendamine ja ristsidumise suurendamine polümeerse maatriksiga, tekitades hüdrofoobse ühenduse. Isotsüanaadi ($-N=C=O$), maleiinanühüdiidi ($-(CO)_2-O$) ja diklorotriasiini ($-Cl-$) funktsionaalsed rühmad tekitavad polaarseid hüdroksüülrühmi puiduga, et moodustada kovalentne side või vesinikside. Sellel protsessil moodustunud keemilised sidemed määravad komposiidi stabiilsuse. Need sidemed määravad PPK füüsikalased ja mehaanilised omadused. Kovalentsed sidemed moodustatakse peamiselt puidukiudude modifitseerimisel. Polümeermaatriksit võib paremini sidestada ka pook-kopolümersatsiooniga, mille tulemusena saadakse parem segunemine ja sidemete ristsidumine. Anorgaanilised sidusagensid toimivad aga kui dispergeerivad reagentid neutraliseerides puidukiudude ja polümeeri pinna polaarsust [11].

Puidukiudude puhul kasutatakse erinevaid keemilisi meetodeid, mis parandavad puidukiudude adhesiooni polümeeriga. Peamiselt kasutatakse nelja keemilist meetodit: esterdamine baasil töötlemine, silaanid, pook-kopolümersatsioon, erinevate kemikaalidega töötlemine [2].

Alljärgnevalt on seletatud peamised keemilised sidusagensidega modifitseerimise meetodid:

Esterdamine

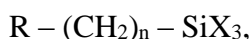
Esterdamisel kasutatakse erinevaid kemikaale, millel on võime moodustada puidukiud pinnaga estersideme. Kuna tselluloosikiu pinnal on palju OH-rühmasid, siis kasutatakse peamiselt karboksüülhappeid ja nende derivaate (anhüdriidi, kloriidid jne.). Põhimõte on katta tsellulooskiu hüdrofiilsed OH-rühmad hüdrofoobsete molekulidega. Esterdamisel kasutatakse kolme peamist keemilist protsessi: atsetüleerimine, bensüülimine ja töötlemine stearaatidega. Kõige rohkem kasutatakse atsetüleerimist. Atsetüleerimise põhimõte tsellulooskiul olevate OH-rühmade reageerimisel atsetüülrühmadega (CH₃CO-). Atsetüleerimisel tekivad kõikidele vabadele OH-rühmade asemel atsetüülrühmad (joonis 1) [2]. Selle protsessi tulemusena on puidul vähem aktiivseid OH-rühmasid, mille tulemusena puit imab vähem vett ning on võimalik kasutada PPK täiteainena. Selliselt töödeldud puidul on hea sidestumine polümeeriga. Atsetüleerimist kasutatakse peamiselt väikeste puidufraktsioonide töötlemisel [12].



Joonis 1. Atsetüleerimise reaktsioon tsellulooskiuga [2]

Silaanid

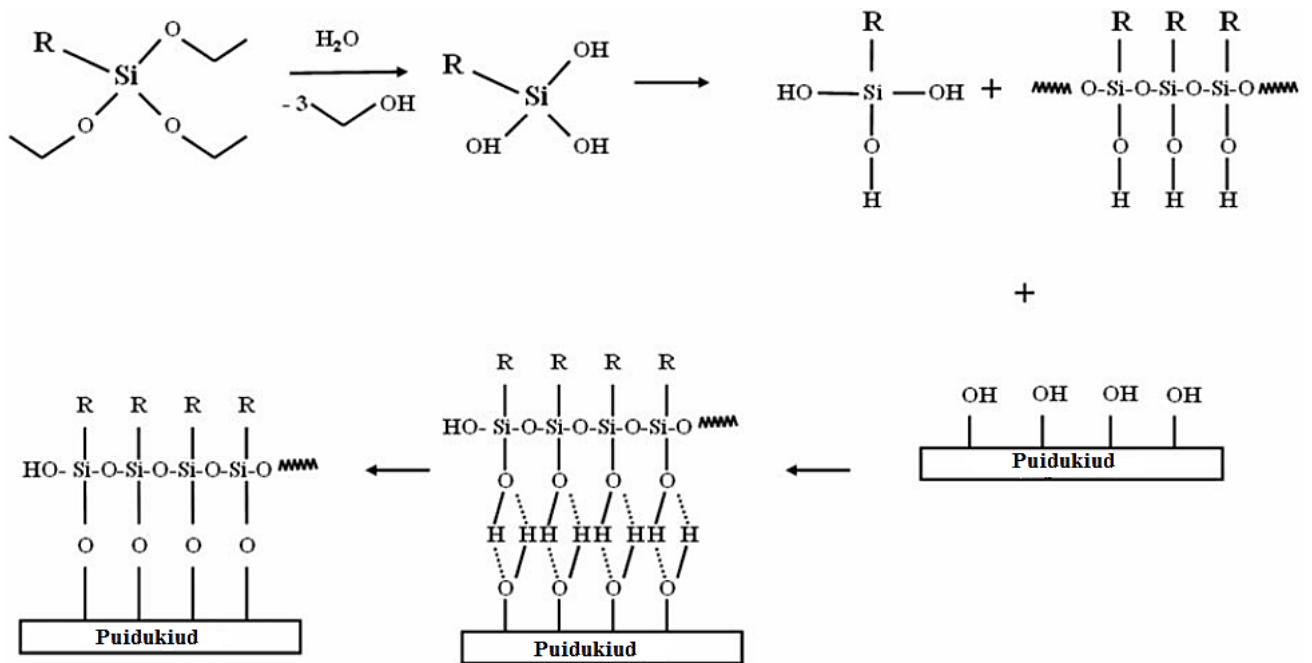
Silaanid on sellised sidusagensid, mille ühes otsas on hüdroksüülrühm, mis on vaheühend silanoolrühmade formuleerimisel stabiilse kovalentse sideme tekkimisel täiteaine pealispinnaga. Silaanide teises otsas on funktsionaalne rühm, mis seob ennast polümeeri molekuli ahelasse füüsikaliste sidemetega. Silaani üldine valem on [3]:



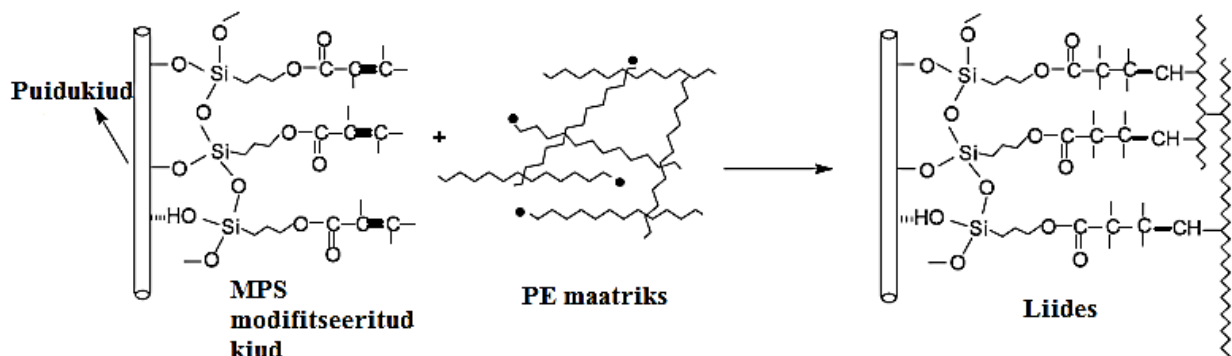
kus R on funktsionaalne rühm, mis vallandab külgetõmbe ja reageerimisvõime polümeeriga (amino, epoksü, vinüül, alküül) ning X on reaktiivne keemiline rühm, mis tagab kovalentse sideme tekke täiteainega (OCH₃, -OC₂H₅, CH₃COO-). Silaani puidukiu modifitseerimine ja ühendus PE maatriksiga on toodud joonistel 2 ja 3. Silaanid vähendavad puidukiududel vabaid

OH-rühmasid, muutes kiudu hüdrofoobsemaks. Seeläbi tekitatakse parem ühendus polümeeriga. PPK materjali tugevusomadustele silaanid mõju ei avalda [13].

Silaane on saadaval mitmete funktsionaalsete rühmadega, millest kõige kasutatavamad on γ -metakrüüloksüpropüültrimetoksüsilaan, vinüül silaanid, epoksü silaanid, amino silaanid ja alküül silaanid. PPK-s kasutatakse peamiselt aminosilaane, pikkade alküülhelalatega alkoksüsilaane, vinüül alkoksüsilaane ja nende oligomeere. Oluline on valida õige funktsionaalrühmaga silaan, mis reageerib vastava polümeermaatriksiga. Silaan lisatakse tavaliselt 3 – 10 % puidumassi järgi [3].



Joonis 2. Puidukiu pinna modifitseerimine silaanidega [13]

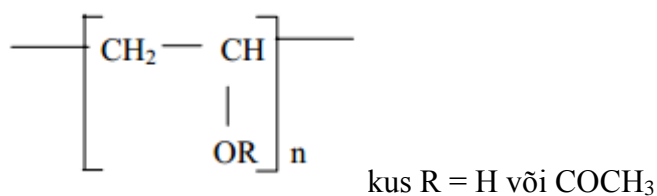


Joonis 3. Skemaatiline illustratsioon MPS modifitseeritud puidukiu ja LDPE baasil PPK ühendusest [14]

Polüvinüülalkohol (PVA)

PVA on vees lahustuv sünteetiline polümeer, millel on väga head adessiivsed omadused. PVA sulamistemperatuur on vahemikus 180 – 190 °C, molaarmass on 26300 – 30000 g/mol ja hüdrolüüsi aste 86 – 89 %. PVA ühineb OH-rühmade kaudu väga hästi puiduga [15]. PVA struktuur on toodud joonisel 4.

PVA-l on väga head mehaanilised omadused, parem kuumuskindlus, vastupidavus õlidele, rasvadele ja lahustitele. PVA kasutamine PPK materjalides annab tänu heale sidestusele puiduga, suurema tõmbetugevuse ja paindetugevuse, kuid need omadused sõltuvad ümbritseva keskkonna niiskusest. Vesi toimib plastifikaatorina ja vähendab PPK materjale tõmbetugevust, kuid suurendab venivust ja rebimistugevust. Puidukiudude hüdrofiilsuse ja PVA maatriksi polaarse iseloomu tõttu peab neid mõlemaid keemiliselt modifitseerima näiteks dialdehüüdidega, et vähendada veeimavust [16-17].



Joonis 4. PVA struktuurivalem (pooleldi hüdrolüüsitud) [15]

Pook-kopolümeerisatsioon

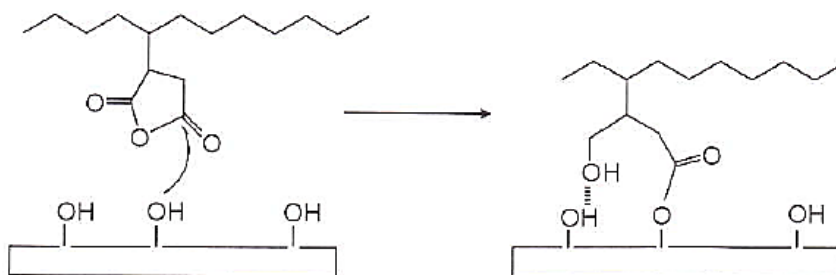
Pook-kopolümeerisatsioon on kõige kasutatavam ja kõige tõhusam meetod tsellulooskiudude modifitseerimiseks. See meetod seisneb tselluloosi molekulide reageerimisel sobivate ainetega nagu stüreeni monomeer, metüülmetakrülaadi, happeanhüdriidi ja isotsüanaadiga, mis ühilduvad polümeermaatriksiga. Reaktsioon võib toimuda kahel erineval meetodil. Esimesel meetodil aktiveeritakse polümeerisatsioon kiu pinnal (nt. vabad radikaalid). Vabad radikaalid moodustatakse tselluloosi molekulide lagunemisel. Teine meetod on põhineb tselluloosi molekulide ja valitud keemilise ühendi otsesel reaktsioonil ning see on kõige olulisem meetod. Pook-kopolümeerisatsioon jaotatakse kolme alamkategooriasse [2]:

- Töötlemine triasiini sidusagensidega;
- Töötlemine isotsüanaatidega;
- Töötlemine maleiinanühüdriidiga.

Töötlemine maleiinhüdriidiga.

Kõige olulisem ja kõige kasutatavam pookimise meetod on maleiinhüdriidiga (MAH) modifitseeritud polümeeride kasutamine sidestusainena PPK-s. Tsellulooskiu ja polümeeri vahel tekib keemiline side ja vesinikside MAH-i funktsionaalsete rühmade kaudu. MAH-ga polüolefiinid sisaldavad kahte funktsionaalset rühma: polüolefiin, mis on võimaline looma sidemeid polümeermaatriksiga ja teiseks MAH, mis on võimaline looma tugevaid sidemeid vesiniksidemete või iooniliste sidemete kaudu tsellulooskiuga [3].

MAH-ga modifitseeritud polüolefiinid toodetakse MAH-i pookimisega polümeeri peahela külge (radikaal reaktsioonil). Kovalentselt ühendatud MAH on võimaline ekstrusiooni temperatuuril edasi kovalentselt ühinema tselluloosi OH-rühmadega, ühendades tugevalt tsellulooskiud polümeermaatriksiga (joonis 5). MAH-ga polüolefiine lisatakse tavaliselt 1-5 % PPK kogu massist ning nad lisavad 4-20 % lõpptoote maksumusele. Plastide hind on tavaliselt 60-80% toote väärtusest. MAH-ga modifitseeritud polüolefiinide kasutamine parandab PPK mehaanilisi omadusi, niiskuskindlus ja mõõtmete stabiilsust [3].



Joonis 5. Maleiinhüdriidi reaktsioon tselluloosikiuga [2]

Peamised PPK materjalides kasutatavad MAH-ga polüolefiinid on [3]:

- Polybond® seeria (Chemtura Corp);
- Integrate™ seeria (Equistar Chemical);
- Fusabond® seeria (DuPont Industrial Polymers);
- Epolene seeria (Eastman Chemical);
- Exxelor seeria (Exxon Mobile Chemical);
- Orevac seeria (Arkema);
- Scona seeria (Kometra);
- Coesive seeria (Industrie Polieco—MPB, Italy);
- Licomont seeria (Clariant).

PPK materjalide valmistamisel on peamiselt kasutusel Fusabond® seeria tooted.

1.2 Valmistamise meetodid

PPK valmistatakse sarnaselt nagu paljusid teisi termoplastilisi materjale. PPK valmistamisel segatakse omavahel hoolikalt puiduosakesed eelnevalt kuumutatud termoplastiga. Kõige tavalisem töötlemismeetod, mida kasutakse, on survevalu. Enne töötlemist tuleks puidukiud kuivatada, sest kiudude pinnal olev vesi takistab ühinemist polümeerse matriksiga. Märja puidukiud kasutamisel võivad materjali sisse tekkida tühimikud, mis vähendavad materjali mehaanilisi omadusi. Töötlemisprotsessid on piiratud ka puidukiudude termilise stabiilsusega. (kuni 230 °C), mis omakorda piirab kasutatavate termoplastide võimalusi [7, 18].

PPK tootmine on peamiselt kahe astmeline protsess. Esmalt toimub materjalide segunemine kompaundimisel ning seejärel toimub segu vormimine tooteks. PPK tootmise meetoditeks on ekstrusioon, survevalu, kalandeerimine, termovormimine, survevormimine. Kõige rohkem kasutatakse PPK valmistamiseks ekstrusiooni, kasutades erinevaid ekstruuderi tüüpe ja tehnoloogiaid. Survevalu ja survevormimise protsessi kasutatakse peamiselt, kui valmistatakse erimõõdus, keerulisema kujuga ja kergema kaaluga tooteid [19].

PPK tootmine levinumate tootmisprotsessidega:

Ekstrusioon

Ekstrusiooni kasutatakse plastitööstuses graanulite ja poolvalmis toote saamiseks. Protsessi kasutatakse üheteolisi või kaheteolisi ekstruudereid, mis töötavad ühes suunas või vastassuunaliselt. Üheteolisi kasutatakse, kui segamise efektiivsus ei ole väga kõrge. PPK tootmisel kasutatakse vastassuunas pöörlevaid kaheteolisi ekstruudereid, sest puidukiud jaotatakse siis ühtlaselt kogu segus. Vastassuunaline pöörlemine tagab pideva materjali ette ande ja kompaktse väljatuleku ekstruuderist. Protsessil on oluline jälgida teo pöörlemise kiirust, konfiguratsiooni ja temperatuuri, et vältida puidu termilist lagundamist protsessil [2].

Survevalu

Protsessil lisatakse seadmesse algne materjal graanulitena, mis seejärel sulatatakse vedelaks massiks. Vedel termoplastne mass surutakse seejärel suurel survele vormi [2]. Puidukiud mõjutavad survevalu protsessi, sest kõrgema puidusisaldusega komposiitide puhul (üle 50 %), tuleb tõsta ka sulamassi surve kiirust, sest muidu jääb vorm täitmata. Lisaks tuleb jälgida ka protsessi temperatuuri, sest kõrgematel temperatuuridel üle 200 °C hakkavad puidukiud lagunema [19].

Survevormimine

Survevormimine on PPK toodete puhul sagedasti kasutatav protsess, kuna protsessi tsükli aeg on väike, tootel on suur katkevenivus ning toodet on võimalik ka ümber töödelda [2]. Toote kuju saavutatakse sujuvalt, ilma suure surveta, mistõttu ei toimu üle pressimist. Selliselt saadakse materjalis erinev kihtide orienteerumine [18]. Protsessil pannakse poolvalmis toode (puidukiud/polümeeri matt) eelkuumutamise kambrisse ja kuumutatakse maatriksmaterjali sulamistemperatuurini. Seejärel juhikase pressimisseadmesse, pressitakse ja vormitakse ümber. Survevormimise protsessil valmistatud PPK toodetel on hea tugevus ja jäikus ning komposiidi väike tihedus [2].

1.3 Puitplastkomposiitide omadused

PPK omadused sõltuvad palju kasutatava täiteaine – puidu omadustest. Puidukiud sobivad komposiitide sarrusmaterjaliks, kuna neil on suhteliselt suur tugevus, jäikus ja väike tihedus. Puidukiud mõtmed mõjutavad oluliselt PPK materjalide mehaanilisi omadusi. Lisaks on väga oluline ka puidukiudude sidestus polümeermaatriksiga. Uuringud on näidanud, et puidukiudude töötlus silaaniga tõstab komposiidi paindetugevust kuni 30%. Puidukiudude tugev sidestus polümeermaatriksiga on väga oluline ka PPK niiskuskindluse tõstmiseks [18]. Võrreldes puiduga ja teiste puitmaterjalidega nagu vineer, MDF ja OSB, on PPK-l oluliselt väiksem veeimavus. Seetõttu on neil palju parem mõõtmete püsivus ja vastupidavus mikroorganismidele kui puidul [20]. Paindetugevus on PPK-l väiksem kui puidul, sest puidu pikki tihedasti kõrvuti asetsevad kiude seob ligniin. Võrreldes puiduga on PPK kõvem ja kulumiskindlam, mehaaniliselt tugevam, kestvam ja vajab vähem hooldust [21].

1.3.1 Veeimavuse mõju PPK omadustele

Puitplastkomposiitide veeimavus peale 24 h vees leotamist on 0,7 – 2%, peale nädal vees leotamist 1 – 5 % ja peale mõne kuu 18 – 22%. Veeimavus tõuseb oluliselt kui suurendada PPK koostises puidu sisaldust (üle 40 %), sest puidukiud puutuvad üksteisega kokku ja moodustavad omavahel ahelaid, mida mööda vesi kandub materjali sees kiiremin edasi. PPK-s puutuvad materjali pindmised puidukiud kokku veega ja hakkavad vett imama ning punduma. Puidukiudude pundumise tagajärjel tekivad polümeeris mikrolõhed, kust toimub vee edasikandumine materjali sisemusse [3].

PPK veeimavuse käigus tungivad vee molekulid polümeermaatriksi tühimikesse. Samaaegselt vee molekulid difundeeruvad ja tungivad läbi polümeermaatriksi ja puidujahu liidesest ning liiguvad materjali sisse. Kui täitain ja polümeeri ühilduvus on ebapiisav, kiirendab see oluliselt vee kokkupuutumist puittäiteainega. Vesi võib plastifitseerida polümeeri ahelaid ja tungida läbi struktuuri ning halvendada komponentide omavahelist sidusust. See toob kaasa kogu PPK materjali mehaaniliste ja füüsikaliste omaduste halvenemise. See on tingitud peamiselt vee ühinemisest PPK-s puidukiudude OH-rühmadega vesiniksidemete kaudu. PPK-s imenduv vesi põhjustab materjali hüdrotermilise vananemise ja vähendab materjali tõmbe- ja paindeelastsu-moodulit, voolavuspiiri ja klaasistumistemperatuuri [22].

PPK materjali veeimavuse tagajärjel muutub materjali kaal suuremaks, tugevus väheneb ja läbipaine ning pundumine suurenevad. Suurem niiskussisaldus tekitab puitu lagundavaid seeni, mis toob kaasa mädaniku leviku PPK täiteaines, mille tagajärjel tekib oluline tugevusomaduste langus [3].

1.3.2 Mikrobioloogilise lagunemise mõju PPK omadustele

PPK materjalid on tüüpiliselt poorsed, mis tuleneb täitain mõningasest niiskussisaldusest ning protsessi tingimustest (üle kuumutamine). Poorid on tavaliselt avatud ja moodustavad ahela, läbides terve polümeermaatriksi. Nendes poorides on puidukiud polümeeriga katmata, mistõttu toimub nendes poorides vee imamine puitu. PPK materjali hoidmisel niiskes (üle 20 – 25 %) ja soojematel temperatuuridel (25 °C) võib hakata nende pooride kaudu materjalile tekkima erinevaid bioloogilisi kahjustusi [3].

PPK materjalil on võimalikud kolme liiki mikrobioloogilisi kahjustusi: hallitusseened, puitu lagundavad seened ja bakterkahjustused. Erinevad hallitusseened moodustavad PPK materjalide pinnale värvilaike. Hallitus toitub tolmust, õhus lenduvatest õietolmust jne. Hallitus võib nõrgendada ka puidu mehaanilisi omadusi [3].

Puitu lagundavad seened hävitavad puidu koostisaineid, lagundavad tselluloosi. Seenkahjustus kasvab PPK materjalide poorides edasi ja hävitab tselluloosi kuni kogu PPK materjal puidukiud on hävitatud. Selline bioloogiline kahjustus vähendab tugevalt PPK materjalide mehaanilisi omadusi. Lisaks muudavad seened PPK välimust täielikult, kattes kogu komposiidi pealmise kihi seentega. Bakterkahjustusi esineb PPK materjalides vähem, kuna nad vajavad rohkem niiskust, mida leidub aga pealispinnal [23].

1.3.3 Temperatuuri ja fotooksidatsiooni mõju PPK omadustele

PPK materjalide vananemine toimub peamiselt oksüdatiivsel lagunemisel, mis võib kaasa tuua mehaaniliste omaduste halvenemise. PPK materjalide on palju tundlikumad oksüdatiivsele lagunemisel kui puhtad plastmassid. PPK materjalide oksüdatiivset lagunemist mõjutavad tegurid on [3]:

- Polümeeri füüsikaline ja keemiline struktuur;
- Plastmasside eluiga (puhtad plastmassid, ümber töödeldud);
- Puidukiu puuliik, osakaal, suurus;
- Mineraalsete lisainete liik ja osakaal;
- Sisepingete olemasolu materjalis;
- Katalüsaatorite olemasolu (värvained, õlid, täiteained jne.);
- Niiskussisaldus;
- Antioksidandid ja nende kogus.

PPK materjalides esinevad poorid, mis on tekkinud ekstrusioonil auru ja lenduvate orgaaniliste ühendite mõjul. Nende pooride kaudu liigub materjali sisemusse hapnik, mis oksüdeerib tugevalt selle sisemust. Vesi PPK materjalis mõjub oksüdatsiooni protsessi katalüsaatorina. Lisaks toimivad katalüsaatorina ka materjalis esinevad metallid (värvained, õlid, biotsiidid, täiteained). Selle tulemusena on oksüdatiivne degradatsioon palju kiirem (50-100 korda) kui PPK koostises olevatel plastidel endal. Termiline oksüdatsioon ja fotooksidatsioon kiirendavad PPK oksüdatiivset lagunemist. Fotooksidatsioon koosneb kahes etapist. Esiteks toimub fotooksidatsioonil kuumutamine, mis põhjustab termilise oksüdatsiooni. Teiseks tekitab fotooksidatsioon PPK pinnale vabaid radikaale [3].

PPK materjalides alluvad kõik puidu peamised koostisosad fotolagunemisele, mis toimib UV-kiirguse toimele. Protsess sõltub puidu koostisosade UV-kiirguse neeldumise võimest. Kõige enam neeldub UV-kiirgust ligniinis (80 – 95 %). UV kiirguse neeldumine puidukiududes käivitab fotokeemilise reaktsiooni puidukiudude pinnal, mille tulemusena tekivad aromaatsed ja teised vabad radikaalid. Vabade radikaalide tekkimine põhjustab ligniini lagunemist, tselluloosi ja hemselluloosi fotooksidatsiooni, millega kaasnevad puidu värvimuutused. Ligniini fotooksideerumise tulemusena muutuvad PPK materjalid kollakaks ja pruuniks. Värvimuutusi põhjustavad metoksüül rühmade kadumine ligniini koostisest, C-C sidemete lõhustumine ning karbonüülsete kromofoorsete ühendite tekkimine [24].

PPK polümeerses maatriksis olevate polüolefiinide puhul toimub sarnane fotodegradatsioon nagu puidu puhul. Polümeerid alluva UV-kiirguse toimele kiirgusspektri UV piirkonnas 290 – 400 nm. Selle tulemusena muutub PPK materjal heledamaks. UV-kiirguse protsessil toimub polümeeri makromolekulis olevate C-C ja C-H kovalentsete sidemete lõhustumine. Selle tulemusena polümeeri makromolekul tükeldub ja materjalil tekivad lõhed. Lõhed tulemusena tekib valguse hajumise materjal, mille tulemusena muutub materjal heledamaks ning PPK mehaanilised omadused langevad [25].

Mitmed uuringud on näidanud, et PPK töötlemisel UV-kiirgusega muutuvad materjali tugevusomadused nõrgemaks. Oksüdatiivse lagunemise toime hakkab PPK materjal lagunema, pealmine pind muutub pehmeks. PPK pealmine pind muutub lahtiseks, pulbritaoliseks ja nõrgaks. Mõne aja möödudes muutuvad materjalide erinevad kihid täiesti lahtiseks ning tugevus kaob [3, 24].

2. MATERJALID JA MEETODID

Antud töös valmistatati PPK katsekehad kompaundimise ja survevalu tehnoloogiaga Tallinna Tehnikaülikoolis, Polümeermaterjalide instituudis. Katsekehad valmistatakse erineva puidujahu fraktsiooniga ja erinevate sidusagenside sisaldusega. Seejärel katsetatakse materjali vastavalt Euroopa EN ja Rahvusvahelistele ISO standarditele ja määratakse füüsikalise-mehaanilised parameetreid.

2.1 Materjalid

2.1.1 Polümeerid

Katsekehade valmistamiseks kasutati antud töös maatriksmaterjalina termoplastne: Fusabond E MB226DE segu ja Polüpropüleen (PP). Polümeer Fusabond oli ettevõtte DuPont toodetud granuleeritud Fusabond E MB226DE segu, mis koosneb maleiinhappe anhüdriidiga (MAH) modifitseeritud LLDPE-st. Fusabondi kasutatakse peamiselt sidusagensina polümeeride ja täiteainete vahel. Antud töös kasutatud Fusabond E MB226DE parandab lõpptoodangu vastupidavust veemavusele ja teistele kemikaalidele.

Teiseks töös kasutatud polümeeriks oli ettevõtte Borealis Polymers Oy toodetud polüpropüleen BC425MO. PP (BC245MO) on väga jäik, kõrge löögitugevusega polüpropüleen heteroahelaga kopolümeer, mida kasutatakse peamiselt survevalu protsessides. Selle PP kvaliteediklassi omadusteks on kombinatsioon heast jäikusest, vastupanust roomavusele, väga suur löögitugevus ka madalatel temperatuuridel, kõrge termiline stabiilsus, hea töödeldavus, suurepärase pingetaluvuse ja keemilise vastupidavuse. Kristalliseerimine, hea voolavus ja suur jäikus võimaldavad vähendada ka töötlemistsükli aega.

Töös kasutatavate polümeeride füüsikalased omadused on välja toodud tabelis 3.

Tabel 3. töös kasutatavate polümeeride füüsikalased omadused [27-29]

| Omadused | Fusabond E (MB226DE) | PP (BC245MO) |
|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| Tihedus | 0,93 g/cm ³ | 0,905 g/cm ³ |
| Sulavoolavusindeks | 1,75 g/10 min | 3,5 g/10 min |
| Sulamispunkt | 120 °C | 166 °C |
| Kasutamise tingimused | 190 °C/2,16 kg | 230 °C/2,16 kg |

2.1.2 Täiteained.

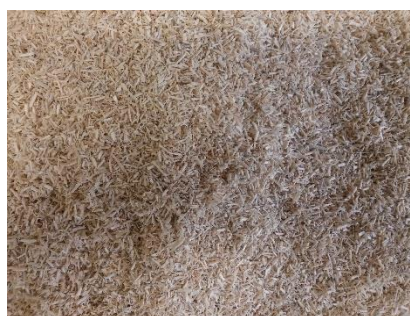
Antud töös kasutati puitplastkomposiitide täiteainena kasepuidu (*Betula*) erinevaid fraktsioone. Kasepuidu fraktsioonid valmistati Tallinna Tehnikaülikoolis, Mehaanikateaduskonnas, Materjalitehnika instituudi Materjalide taaskasutus teadus- ja katselaboris. Kase puitjätmed olid algselt toodud ettevõttest UPM Kymmene Otepää AS vineeritehasest ja tegemist oli peenestatud kasepuidu spoonijätmetega (joonis 6). Algsete puidu jätmete mõõdud ei olnud ühtlased ja seega tuli need jahvatada sobivatesse fraktsioonidesse, milleks kasutati seadet Desintegraator DS-A. Peale jahvatust saadi kolme erineva fraktsiooniga kasepuidu osakesed (joonis 7). Puiduosakeste fraktsioonide suurused on toodud tabelis 4.



Joonis 6. Kase puitjätmed enne jahvatust



Fraktsioon III



Fraktsioon II



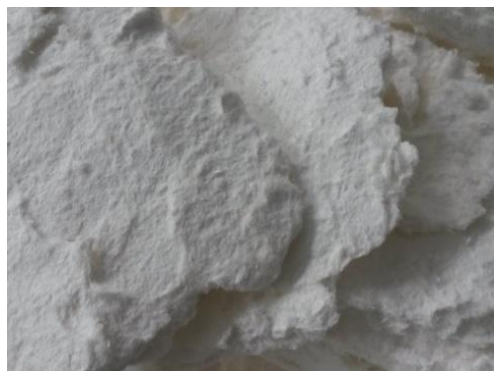
Fraktsioon I

Joonis 7. Kolm erinevat kasepuidu fraktsiooni

Tabel 4. Kasepuidu fraktsioonid

| Fraktsioon | Suurus (mm) |
|------------|-------------|
| I | $\leq 0,63$ |
| II | 0,63-1,25 |
| III | 1,25-2 |

Lisaks kasepuidu osakestele kasutati veel ka haava (*Populus tremula*) puitmassi, mis on toodetud ettevõttes AS Estonian Cell. Tegemist oli kemi-termo-mehaanilisse (KTM) haava puitmassiga kvaliteediga 450/80 HB. Puitmass jahvatati peeneks jahuks ja kasutati täiteainena puitplastkomposiitides. Ettevõttest toodud KTM haava puitmass oli esialgu suurte kokku pressitud laastudena ja seega tuli seda kõigepealt jahvatada peeneks (joonis 8a). Jahvatus teostati veskiga Retsch SM100. KTM haava puitmassi osakeste fraktsiooni suurus peale jahvatust oli $\leq 0,126$ mm (joonis 8b).



a



b

Joonis 8 AS Estonian Cell KTM haava puitmass (kvaliteet 450/80 HB): a – tehastest toodud haava puitmassi tükid; b – jahvatatud haava puitmass. *Osakeste suurus on $\leq 0,126$ mm*

2.1.3 Sidusagensid

Kuna polümeeri ja puidu omavaheline side on nõrk, siis lisatakse puidule sidusagensi parema sidestuse saamiseks polümeeriga. Antud töös kasutati kahte erinevat sidusagensi: 3-aminopropüül-trietüksüsilaani (APTES) ja polüvinüülalkoholi (PVA). Silaan ühineb puiduga OH-rühmade kaudu, tekitades tugeva ühenduse. PVA seob ennast tugevalt puiduga OH-rühmade kaudu ja jaotab puitu paremini komposiidis.

2.2 Katsekehad

Puitplastkomposiitide katsekehad valmistati Tallinna Tehnikaülikoolis, Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonnas, Polümeermaterjalide instituudi laboris. Katsekehad valmistati lähtudes sellest, et kõiki katsekehasid katsetati paindele, seega valmistati katsekehad standardi EN ISO 178:2010 järgi. Katsekehad valmistati kahe erineva polümeeriga Fusabond E ja PP ning täiteaineks oli kasepuit kolmes erinevas fraktsioonis ning KTM haava puitmass.

Puiduosakeste modifitseerimiseks kasutati kahte erinevat sidusagensi: APTES ka PVA. PP puhul kasutati kõikide segude puhul ka lisandina Fusabond E segu, mida lisati 5% puidujahu massi järgi.

PPK katsekehade segud valmistati kahe erineva täiteaine kontsentratsiooniga, et võrrelda ka täiteaine kontsentratsiooni mõju PPK omadustele. Segude koostised olid: 65% polümeeri ja 35% puitu ning 80% polümeeri ja 20% puitu. Segudele lisati sidusagensi 5% puidujahu massi järgi. Võrdluseks tehti segud ilma sidusagensideta, et uurida sidusagenside mõju PPK tugevusomadustele. Segu voolavuse parandamiseks ekstruuderis lisati kõikidele segudele 3% segu massist Ca-stearaati ja 3% segu massist silikoonõli. Tulemuste võrdlemiseks valmistati ka ilma täiteainete ja puitu modifitseerivate lisanditeta polümeeridest katsekehad, et välja selgitada lisandite mõju PPK tugevusomadustele.

Katsekehade segude valmistamise aluseks oli katsekehade valmistamise plaan (tabel 5). Kokku valmistati katsekehasid 23 erineva retseptuuriga segu järgi.

Kuna kõikidele katsekehadele taheti määrata paindeomadusi, siis valmistati katsekehad standardi EN ISO 178:2010 Plastid – Paindeomaduste määramine järgi. Katsekehad valmistati survevalu protsessil.

2.2.1 Nõuded katsekehadele.

Valmistatavate katsekehade mõõdud standardi EN ISO 178:2010 järgi olid [29]:

Mõõdud (mm):

Pikkus, l: 60 ± 2

Laius, b: $10 \pm 0,2$

Paksus, h: $4,0 \pm 0,2$

Katsekehad ei tohi olla väändes ja eelistatavalt peavad olema vastamisi täisnurga all asetsevad pinnad. Kõik pinnad peavad olema ilma kriimustusteta, vormi jälgedeta, aukudeta ja muude defektideta. Vastavalt katsekehadele esitatud nõuetele tuleb kontrollida katsekehade pindasid visuaalsel vaatlusel sirge servaga või lameda plaadiga ja mõõta mikromeetriga. Katsekehad, mis ei vasta standardis esitatavatele nõuetele, tuleb enne testimist eemaldada või töödelda ümber nõuetele vastavaks. Survevalul vormitud katsekehadel on tavaliselt vormi stantsikaldenurk $1^\circ - 2^\circ$, et hõlbustada katsekehade väljatulekut vormist. Seetõttu survevalul vormitud katsekehadel ei ole tavaliselt külgpinnad päris paralleelsed ja täiesti ilma vormi

jälgedeta. Lisaks on erinevuste tõttu jahutussüsteemis ka katsekehade paksus keskelt väiksem kui äärtes [29].

Miimum katsekehade arv katseseerias on viis katsekeha. Täpsemate tulemuste saamiseks tuleb kasutada rohkem katsekehasid ühes katseseerias. Soovitatavalt on kõik katsekehad testimise ajal orienteeritud alati ühtemoodi [29].

Katsekehade ja katseseadmete temperatuur peab olema katse sooritamise ajal standardi ISO 291 järgi soovitud vahemikus. Eelistatavad katsetingimused on temperatuur 23 °C ja õhuniiskus 50% [29].

Tabel 5. Katsekehade tabel (PP – polüpropüleen, LLDPE – lineaarne madaltihe polüetüleen, APTES – 3-Aminopropüül-trietüksüsilaan, PVA – polüvinüülalkohol).

| Jrk. nr | Segu tähis | Polümeer | Polümeeri modifitseeriv lisaine | Lisaaine sisaldus, (% puidu massist) | Puidu fraktsioon (mm) | Puitu modifitseeriv sidusagens | Sidusagensi sisaldus, (% puidu massist) | Polümeer % / Puit % |
|---------|------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|---|---------------------|
| 1 | PP1 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | | | | 100% |
| 2 | PP2 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | Puitmass (≤0,126) | | | 80% / 20% |
| 2 | PP3 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | Puitmass (≤0,126) | APTES | 5 | 80% / 20% |
| 4 | PP4 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | Puitmass (≤0,126) | PVA | 5 | 80% / 20% |
| 5 | PP5 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | ≤0,63 | APTES | 5 | 65 % / 35 % |
| 6 | PP6 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | 0,63-1,25 | | | 65 % / 35 % |
| 7 | PP7 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | 0,63-1,25 | APTES | 5 | 65 % / 35 % |
| 8 | PP8 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | 0,63-1,25 | PVA | 5 | 65 % / 35 % |
| 9 | PP9 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | 1,25-2 | APTES | 5 | 80% / 20% |
| 10 | PP10 | PP (BC245MO) | Fusabond E MB226DE | 5 | 1,25-2 | APTES | 5 | 65 % / 35 % |
| 11 | PE1 | Fusabond E MB226DE | | | | | | 100% |
| 12 | PE2 | Fusabond E MB226DE | | | Puitmass (≤0,126) | | | 80% / 20% |
| 13 | PE3 | Fusabond E MB226DE | | | Puitmass (≤0,126) | APTES | 5 | 80% / 20% |
| 14 | PE4 | Fusabond E MB226DE | | | Puitmass (≤0,126) | PVA | 5 | 80% / 20% |
| 15 | PE5 | Fusabond E MB226DE | | | ≤0,63 | APTES | 5 | 65 % / 35 % |
| 16 | PE6 | Fusabond E MB226DE | | | 0,63-1,25 | | | 65 % / 35 % |
| 17 | PE7 | Fusabond E MB226DE | | | 0,63-1,25 | APTES | 5 | 65 % / 35 % |
| 18 | PE8 | Fusabond E MB226DE | | | 0,63-1,25 | PVA | 5 | 65 % / 35 % |
| 19 | PE9 | Fusabond E MB226DE | | | 1,25-2 | APTES | 5 | 80% / 20% |
| 20 | PE10 | Fusabond E MB226DE | | | 1,25-2 | APTES | 5 | 65 % / 35 % |

2.2.2 Katsekehade segude valmistamine

Antud töös valmistati katsekehade segud kahe erineva polümeer/puit kontsentratsiooniga: 80 % polümeer ja 20 % puit ning 65 % polümeer ja 35 % puit. Kaks erinevat kontsentratsiooni valiti selleks, et võrrelda täiteaine kontsentratsiooni muutumise mõju PPK tugevusomadustele. KTM haava puitmassi puhul tehti kõik segud ainult 80 % polümeer ja 20 % tselluloos, sest jahvatatud tselluloos oli täiesti jahuna ning kerge ja kohev. Seetõttu oli tselluloosi keeruline suurema kontsentratsiooni protsendiga ekstruuderist läbi lasta, sest ekstruuder oleks sellisel juhul ummistunud.

Maatriksi ja täiteaine omavahelise adhesiooni parandamiseks kasutati segudes ka kahte erinevat sidusagensi. Sidusagensidena kasutati antud töös 3-Aminopropüül-trietüksüsilaani (APTES) ja polüvinüülalkoholi (PVA). APTES moodustab puiduga tugevad kaksiksidemed ja PVA omab keemilisi sidemeid puiduga OH-rühmade kaudu ning jaotab puitu paremini komposiidis. Kaks erinevat sidusagensi valiti, et uurida ja võrrelda nende mõju eraldi PPK tugevusomadustele. Lisaks tehti ka segud ilma sidusagensiteta, et võrrelda sidusagenside mõju PPK tugevusomadustele.

Sõltuvalt erinevate sidusagenside kasutamisega ja erineva oli PPK katsekehade segude valmistamise protsessid erinevad.

- **Segu 3-aminopropüül-trietüksüsilaaniga (APTES) modifitseeritud puiduga.**
 1. Metallvanni kaaluti puiduosakesed.
 2. Valmistati etanooli ja destilleeritud vee lahus (ainete suhe 9:1). Lahus segati korralikult läbi ning lisati 3-aminopropüül-trietüksüsilaan 5% puiduosakeste massist.
 3. Puiduosakesi töödeldi silaanilahusega pritsides ning korralikult segades. Kogu silaanilahus pritsiti puiduosakeste peale.
 4. Sidusagensiga töödeldud puiduosakesed asetati seejärel 110 °C juurde kuivatuskappi 2 h kuivama.
 5. Polümeeri (Fusabond E või PP) graanulid kuumutati enne puiduosakestega segamist parema puiduosakeste sidumise eesmärgil. Fusabondi segu puhul 140 kraadi juures 30 min ja PP puhul 170 kraadi juures 60 min.
 6. Kuiv puidujahu segati polümeeriga uhmris korralikult läbi.
 7. PP puhul lisati ka puiduosakeste parema sidestumise saamiseks polümeeriga lisaainena Fusabond E segu 5% puiduosakeste massist.

8. Polümeeri ja puidu segule lisati ka ekstruuderis voolavust parandavaid lisandeid: silokoonõli – 3% ja Ca stearaat – 3% segu massist.
 9. Segu kompaunditi.
- **Segu polüvinüülalkoholiga (PVA) modifitseeritud puiduga.**
 1. Metallvanni kaaluti puiduosakesed.
 2. Võeti plüvinüülalkoholi pulber 5% puidujahu massist. Valmistati polüvinüülalkoholi ja destilleeritud vee lahus (ainete suhe 9:1). Lahus kuumutati keemiseni ja segati pidevalt korralikult läbi homogeense lahuse saamiseni.
 3. Puiduosakesi töödeldi polüvinüülalkoholi lahusega pritsides ning korralikult segades. Kogu lahus pritsiti puiduosakestele peale.
 4. Sidusagensiga töödeldud puiduosakesed asetati seejärel 110 °C juurde kuivatuskappi 2 h kuivama.
 5. Polümeeri (Fusabond E või PP) graanulid kuumutati enne puiduosakestega segamist parema puiduosakeste sidumise eesmärgil. Fusabondi segu puhul 140 kraadi juures 30 min ja PP puhul 170 kraadi juures 60 min.
 6. Kuiv puidujahu segati polümeeriga uhmris korralikult läbi.
 7. PP puhul lisati ka puiduosakeste parema sidestumise saamiseks polümeeriga lisainena Fusabond E segu 5% puiduosakeste massist.
 8. Polümeeri ja puidu segule lisati ka ekstruuderis voolavust parandavaid lisandeid: silokoonõli – 3% ja Ca stearaat – 3% segu massist.
 9. Segu kompaunditi.

Puitmassi kasutamisel tule sidusagensidega töödeldud puitmass enne polümeeriga segamist veel jahvatada veskis Retsch SM100. Puitmass oli eelnevalt ebaühtlaste osakestena ning ühtlasema jaotuse saamiseks polümeeris pidi puitmassi enne polümeeriga segamist jahvatama.

2.2.3 Kompaundimine ja granuleerimine

Segu granuleeritud polümeeri, puidujahu ja lisanditega kompaunditi vastassuunaliselt pöörlevas kaheteolises ekstruuderis Brabender Plast-Corder PLE-651 (joonis 9a). Kompaundeeri temperatuur oli polümeeriga Fusabond E segu puhul 175-180 °C ja PP puhul 180-185 °C. Teo pöörlemiskiirus oli 30-40 pöört/min. Sulaolekus kompaund surutakse seejärel kruvi teel läbi düüsi ning juhitakse liikuvale lindil granuleerijasse. Kompaundi liikumisel lindil toimub samaaegselt jahutamine ventilaatoritega. Granuleerimine teostati Brabenderi granuleerijaga.

Antud töös kompaundi visuaalsel vaatlusel oli väljatuleku kvaliteet kõige parem Fusabon E segude puhul. PP segud tuli kompaunderist kohati okkalisena ja rabadana välja. Puitmassiga tehtud segude puhul oli probleemiks see, et peeneks jahvatatud puitmass ei tahtnud esialgu polümeeriga hästi seguneda ja hakkas ekstruuderit ummistama. Seetõttu tuli segu välja vaevaliselt ja kohati kõrbes puitmass ära.



a



b

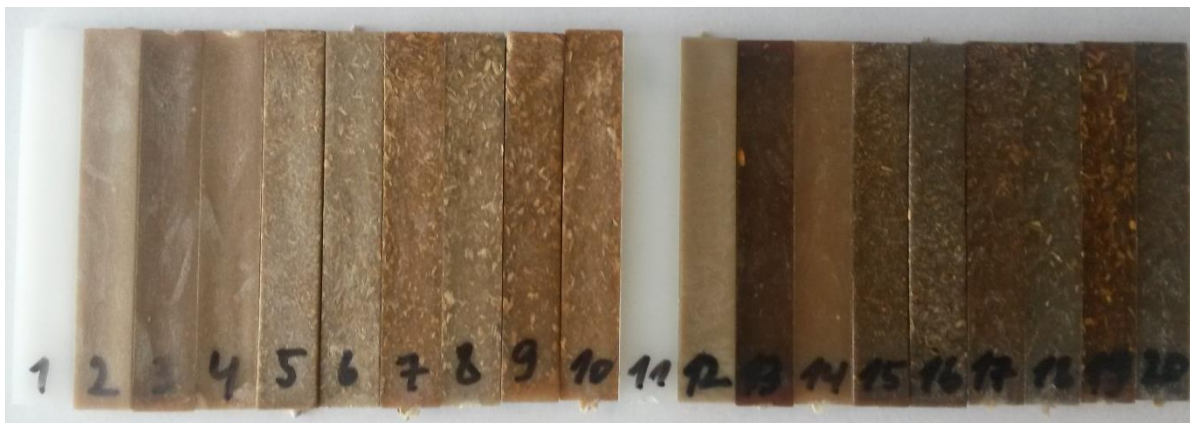
Joonis 9. a – Ekstruuder Brabender Plasti-Corder PLE 6; b – Survevalu masin Battenfeld BA 230 E

2.2.4 Survevalu

Kompaunditud segudest valmistati katsekehad survevalu seadmel Battenfeld BA 230 E (joonis 9b). Katsekehad valmistati survevalu protsessil survevalu vormi kasutades. Survevalu seadmesse valati eelnevalt saadud segude graanulid. Segude graanulid kuumutati ülesse ja viidi üheteolises ekstruuderis sulaolekusse. Materjal segati uuesti ekstruuderis läbi. Survevalu seadmel toimib ka horisontaalset survet rakendava pressina st. teo tagasi liikumisel koguneb suland selle ette, teo edasi liikumisel surutakse sulasegu survevalu vormi. Survevalimasinas oli temperatuur seadistatud Fusabond E segude puhul 180 °C peale ja PP segude puhul 190 °C peale.

Antud töös oli survevalu protsessil valmistatud katsekehade väljatulek hea. Ebaõnnestunud katsekehasid oli vähe. Probleeme oli aga suurema puidufraktsiooniga segude segunemisel, sest

puiduosakesed liikusid survele vormi ühte otsa. Selliselt oli katsekehades ühes otsas rohkem puiduosakesi kui teises otsas, seetõttu muutusid katsekehad anisotroopseks. Puiduosakesed olid orienteeritud vormi sissepritse suunaliselt. Valmistatud katsekehad vastasid standardis EN ISO 178:2010 toodud nõuetele ja neil puudusid pinna defektid. Seega sobisid katsekehad edaspidisteks katsetamiseks. Survevalu protsessil valmistatud katsekehad on toodud joonisel 10.



Joonis 10. Survevalu valmistatud katsekehad

2.3 Katsetamine

PPK katsed teostati lähtudes standardist DD CEN/TS 15534-3:2007 Puitplastkomposiidid [30]. Kõikidele katsekehadele määrati löögitugevus, paindetugevus ja paindeelastsusmoodul. Lisaks töödeldi katsekehi ka niiskuse ja UV-kiirgusega ning määrati nende tegurite mõju materjali füüsikalise-mehaanilistele omadustele. Kokku oli katsetamiseks 20 erineva koostisega katsekeha.

Katsete meetodika:

- Paindekatse teostati standardi järgi EN ISO 178:2010 Plastid. Paindeomaduste määramine
- Löögitugevuse katse teostati standardi järgi EN ISO 179-1:1993 Plastid. Charpy löögiomaduste määramine. Osa 1: Ilma mõõteaparatuurita löögiteim
- Veeimavuse katse teostati standardi järgi EN ISO 322:1993 Puitplaadid. Niiskussisalduse määramine
- Pundumise katse teostati standardi järgi EN ISO 317:2000 Puitlaastplaadid ja puitkiudplaadid. Pundumise määramine paksuses pärast leotamist

- UV-kiirguse mõju määramise katse teostati standardi järgi EN ISO 4892-3:2006 Plastid Laboratoorsete valgusallikatega valgustamise meetodid. Osa 3: UV-luminestsentslambid
- Värvimuutuse uurimine teostati standardi järgi EN ISO 4582:1998 Plastid. Värvija omaduste muutuse määramine peale kokkupuudet päevavalgusega läbi klaasi, loodusliku valguse või laboratoorse valgusallikaga

Töös teostatud katsete ja tsüklite arv on toodud tabelis 6.

Tabel 6. Katsed ja katsetsüklid

| Katse | Standardid | Mõõtmiste arv |
|--|------------------------------------|----------------------|
| Paindekatse | EN ISO 178:2010 | |
| Standardtingimused | | 100 |
| Peale 3 nädalat UV-kiirgusega töötlust | | 80 |
| Peale 3 nädalat vees leotatud | | 80 |
| Löögikatse | EN ISO 179-1:1993 | |
| Standardtingimused | | 100 |
| Peale 3 nädalat UV-kiirgusega töötlust | | 80 |
| Peale 3 nädalat vees leotatud | | 80 |
| UV-kiirgusega töötlemine | EN ISO 4892-3:2006 | 160 |
| Veeimavus ja pundumine | EN ISO 322:1993 EN ISO 317:1993 | |
| Algkaal ja paksus | | 160 |
| 1 nädal vees leotatud, mass ja paksus | | 160 |
| 2 nädalat vees leotatud, mass ja paksus | | 160 |
| 3 nädalat vees leotatud, mass ja paksus | | 160 |
| Värvimuutuse uurimine | EN ISO 4582-1998 | |
| Algne katsekehade värv | | 160 |
| Värvimuutus peale 3 nädalat vees leotamist | | 160 |
| Värvimuutus peale 3 nädalat UV-kiirgusega töötlust | | 160 |

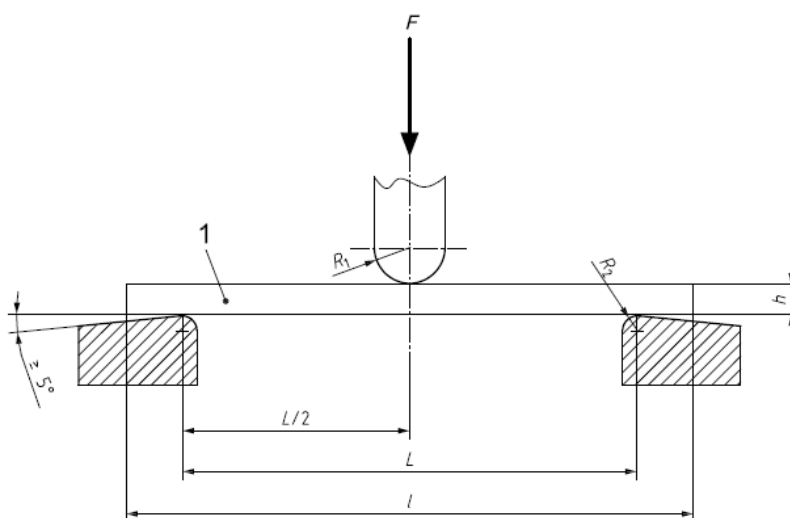
Kokku tehti katsete käigus 1800 mõõtmist

Vanandamiskatsetel UV-kiirguse, veeimavuse ja pundumise katsetele tehti ka eelnevalt mikrostruktuuri uuring. Peale katsetsükli lõppu tehti uuesti mikrostruktuuri uuring, et uurida vanandamise mõju PPK struktuurile. Lisaks teostati UV-kiirgusega töötlemise ja veeimavuse ning pundumise katsekehadel värvuse muutuse uuring. Katsekehade värvus mõõdeti enne UV-kappi ning vette panemist ning pärast UV-kiirgusega töötlust ja leotamise tsükli lõppemist. Katses eesmärgiks oli uurida PPK katsekehade värvuse muutust niiskuse mõjul ning UV-kiirguse käes.

Antud töös teostati kõik katsed Tallinna Tehnikaülikoolis, Keemia- ja materjalitehnoloogia teaduskonnas. Paindekatse, löögikatse, UV-kiirgusega töötlemine, veeimavus ja pundumine ning värvimuutuse uurimine teostati Polümeerimaterjalide instituudi laborites. Mikroskoopiline analüüs teostati Materjaliteaduse instituudis, Pooljuhtmaterjalide tehnoloogia õppetooli laboris.

2.3.1 Paindekatse

Kõikidele katsekehadele teostati kolme punkti paindekatse (joonis 11) lähtudes standardist EN ISO 178:2010. Plastid. Paindeomaduste määramine. Paindekatse teostati seadmega Instron 5866. Katsed teostati vastavalt standardis toodud mõõtmetega katsekehadega temperatuuril 23 °C. Katse kiirus oli 20 mm/min ning rakise sille oli 60 mm. Katsekehadel mõõdeti eelnevalt laius ja paksus keskkohast, kuna paindeelastsusmooduli arvutab katsemasin katsekeha paksuse ja laiuse alusel. Paindekatsetel määrati katsekehade purunemise jõud, läbipaine, paindetugevus, deformatsioon ja paindeelastsusmoodul.



Joonis 11. Kolme punkti paindekatse [29]

Arvutuskäik:

- Paindetugevus (*flexural stress*) arvutatakse valmiga [29]:

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

kus

σ_f on otsitav paindetugevus (MPa),

F on rakendatud jõud (N),

L on rakise sille (mm),

b on katsekeha laius (mm),

h on katsekeha paksus (mm).

- Venivus ehk deformatsioon (*flexural strain*) arvutatakse valemiga [29]:

$$\varepsilon_f = \frac{600sh}{L^2} \% \quad (2)$$

kus

ε_f on otsitav deformatsioon (%),

s on katsekeha läbipaine (mm),

h on katsekeha paksus (mm),

L on rakise sille (mm).

- Paindeelastsusmoodul (*flexural modulus*) arvutatakse [29]:

Paindeelastsusmooduli määramisel arvutatakse kõigepealt läbipaine väärtused s_1 ja s_2 , mis vastavad etteantud deformatsiooni väärtustele $\varepsilon_{f1} = 0,0005$ ja $\varepsilon_{f2} = 0,0025$ kasutades valemit:

$$S_i = \frac{\varepsilon_{fi}L^2}{6h} \quad (i = 1 \text{ või } 2) \quad (3)$$

kus,

s_i on üks läbipainetest (mm),

ε_{fi} on etteantud deformatsiooni väärtus ε_{f1} ja ε_{f2} .

L on rakise sille (mm),

h on katsekeha paksus (mm).

Paineelastsusmoodul arvutatakse valemiga [29]:

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (4)$$

kus

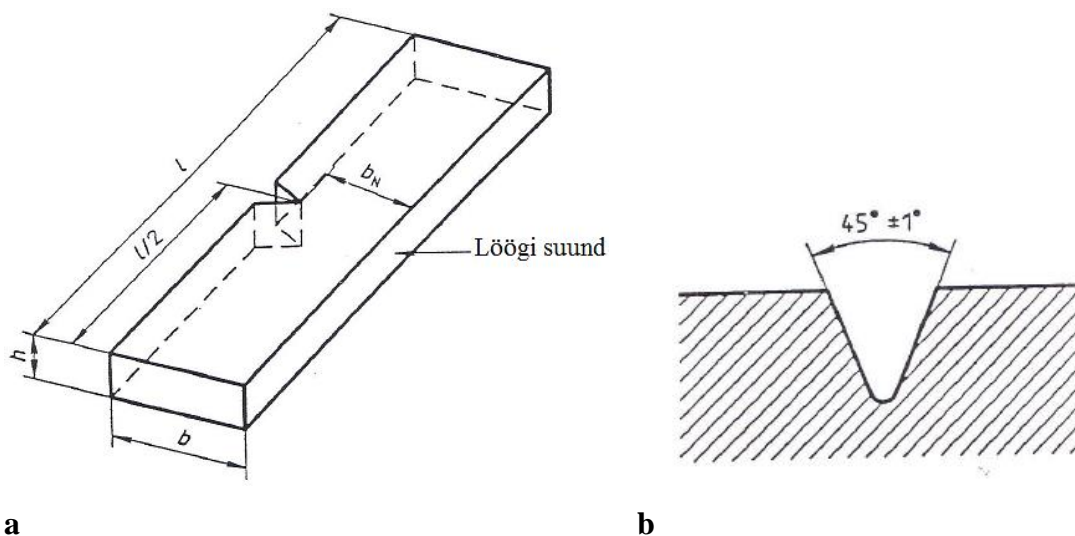
E_f on otsitav paindeelastsusmoodul (MPa),

σ_{f1} on paindetugevus läbipainde s_1 korral (MPa),

σ_{f2} on paindetugevus läbipainde s_2 korral (MPa).

2.3.2 Löögiomaduste määramine

Kõikidele katsekehadele teostati pendliga löögikatse lähtudes standardist EN ISO 179-1:1993 Plastid. Charpy löögiomaduste määramine. Osa 1: Ilma mõõteaparatuurita löögiteim. Charpy löögiomaduste määramine teostati seadmega Zwick 5102 pendlilöögiga katseseadmehel, temperatuuril 23 °C. Katses kasutatud pendli nominaalne löögienergia oli 4 J. Katse teostati vastavalt paindekatse standardis toodud mõõtmetega katsekehadega. Katsekehadele tehti eelnevalt ühele küljele katsekeha keskele 2 mm sügavune v-kujuline sälg. (joonis 12) Katsekehadel mõõdeti enne katsetamist laius ja paksus keskkohast ning katsekeha laius sälgu põhjast vastas küljeni. (joonis 12a) Seejärel asetati katsekeha horisontaalelt kahele toele. Katses tabab pendlilööök katsekeha keskk kohta. Katses mõõdetakse löögil vabanenud energiat ja arvutatakse löögitugevus.



Joonis 12. a – Charpy ühe sälguga katsekeha serviti löögikatse; b – Katsekeha sälg. Sälgu põhjaraadius $r_n = 0,25\text{mm} \pm 0,05\text{mm}$ [31]

Charpy löögitugevus arvutatakse valemiga [31]:

$$a_{cN} = \frac{W}{hb_n} \times 10^3 \quad (5)$$

kus

a_{cN} on otsitav Charpy löögitugevus (kJ/m²),

W on katsekeha purustamiseks kulutatud energia (J),

h on katsekeha paksus (mm),

b_N on katsekeha laius sälgu põhjast vastasküljeni (mm).

2.3.3 UV-kiirgusega töötlemine

Kõikidest katsegruppidest valiti välja eraldi katsekehad, milledele tehti UV-kiirguse mõju uurimine. Katse teostati lähtudes standardist EN ISO 4892-3:2006 Plastid. Laboratoorsete valgusallikatega valgustamise meetodid. Osa 3: UV-luminestsentslambid [32]. UV-kiirgusega töötlemine teostati spetsiaalses UV-kiirgusega kambris. Antud töös kasutati komposiitide vanandamiseks suure energiaga UVC kiirgust.

Katses kasutati kahte Pihilips UV-lampi: 30W, G30T8 UV-C ja 15W, G15T8 UV-C. Mõlema energiaallika UV-kiirgusspekter on piirkonnas 250 nm. Vanandamiseks kasutati korraga mõlemat UV-lampi. Katse teostati vastavalt paindekatse standardist toodud mõõtmetega katsekehadega. Katse teostati toatemperatuuril 23 °C ja katsesükkel oli 3 nädalat (500 h). Lisaks uuriti ka PPK katsekehade värvuse muutust võrreldes värvust enne UV-kambrisse panekut ja peale UV katsesükli lõppemist lähtudes standardist EN ISO 4582:1998 [33].

2.3.4 Veeimavuse määramine

Kõikides katsegruppidest valiti välja eraldi katsekehad, milledele määrati veeimavus lähtudes standardist EN ISO 322:1993 Puitplaadid. Niiskussisalduse määramine. Katse teostati vastavalt paindekatse standardis toodud mõõtmetega katsekehadega. Veeimavuse määramiseks katsekehad kaaluti ja seejärel asetati destilleeritud vette, mille temperatuur oli 20±1 °C. Proovid paigutati vette külgpindadega vertikaalselt. Katsesükkel kestis 3 nädalat, kokku tehti 4 mõõtmist: kuivkaal ja seejärel iga nädala tagant. Ettenähtud aja möödudes proovid kuivatati filterpaberiga ja kaaluti digitaalkaaluga Mettler Toledo PL202-S, mille täpsus on 0,01g.

Kaalitud masside järgi arvutatakse veeimavus valemiga [34]:

$$\Delta w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (6)$$

kus

Δw on otsitav veeimavus (%),

m_1 on proovi mass enne leotamist (g),

m_2 on proovi mass pärast leotamist (g).

2.3.5 Pundumise määramine paksuses

Kõikides katsegruppides valiti välja eraldi katsekehad, milledele määrati pundumine paksuses lähtudes standardist EN ISO 317:2000 Puitlaastplaadid ja puitkiudplaadid. Pundumise määramine paksuses pärast leotamist. Katse teostati vastavalt paindekatse standardis toodud mõõtmega katsekehadega. Pundumise määramiseks kasutati samu katsekehasid, milledele määrati veeimavus. Pundumise määramiseks mõõdeti enne leotamist katsekehade paksus ja seejärel asetati destilleeritud vette, mille temperatuur oli 20 ± 1 °C. Proovid paigutati vette külgpindadega vertikaalselt. Katsetsükkel kestis 3 nädalat, kokku tehti 4 mõõtmist: algmõõdud ja seejärel iga nädala tagant. Ettenähtud aja möödudes võeti katsekehad veest välja, eemaldati liigne vesi filterpaberiga ja mõõdeti katsekehade paksus digitaalnihkkaliibriga täpsusega 0,01 mm. Mõõtmised tehti katsekeha diagonaalide ristumiskohas. Pundumine paksuses arvutatakse valemiga [35]:

$$\Delta s = \frac{s_2 - s_1}{s_1} \times 100\% \quad (7)$$

kus,

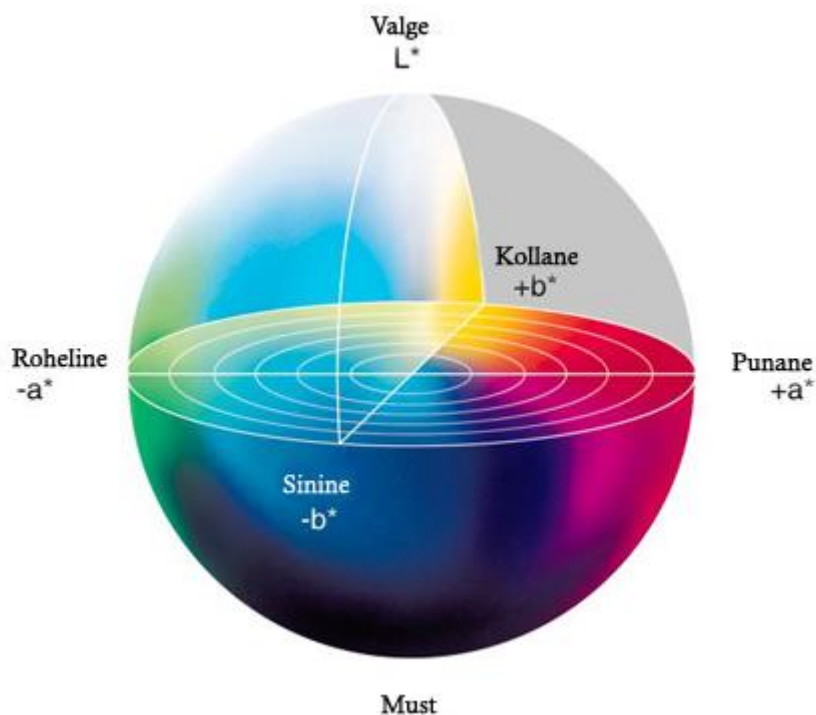
Δs on otsitav pundumine paksuses (%),

s_1 - proovi mass enne leotamist (g),

s_2 - proovi mass pärast leotamist (g).

2.3.6 Värvuse muutumine

Vanandamise katsekehadel uuriti värvimuutusi pinnal peale katsesükli lõppemist. Värvimuutuse uurimine teostati kolorimeetriga Minolta Chroma Meter CR-121. Katse teostati lähtudes standardist EN ISO 4582:1998 Plastid. Värv- ja omaduste muutuse määramine peale kokkupuudet päevavalgusega läbi klaasi, loodusliku valguse või laboratoorse valgusallikaga [33]. Katses kirjeldati värvimuutuseid Rahvusvahelise Valgustuskomisjoni (CIE – *pr.k. Commission internationale de l'éclairage*) $L^*a^*b^*$ (Lab) värvimudeli järgi, mida tähistatakse CIELAB. Lab numbriline parameeter kirjeldab kõiki neid värve, mida normaalse nägemisega inimene näeb. Lab kirjeldab värvi parameetreid: L – heledus (*luminance*) ja kahte värvuskomponenti: a – rohelisest punaseni ja b – sinisest kollaseni. Värv- parameetrite skaala on joonisel 13.



Joonis 13. CIE $L^*a^*b^*$ -värvimudel [36]

Katsekehadel mõõdeti Lab süsteemis kolorimeetriga värvimuutused enne vanandamist ja pärast vanandamist. Mõõtmised tehti katsekehade keskkohast. Lab parameetritest arvutati vanandatud katsekehade värvimuutus (ΔE) järgmise valemiga:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (8)$$

kus ΔL , Δa ja Δb on erinevused esialgsete ja pärast katset saadud $L^*a^*b^*$ väärtuste vahel [24].

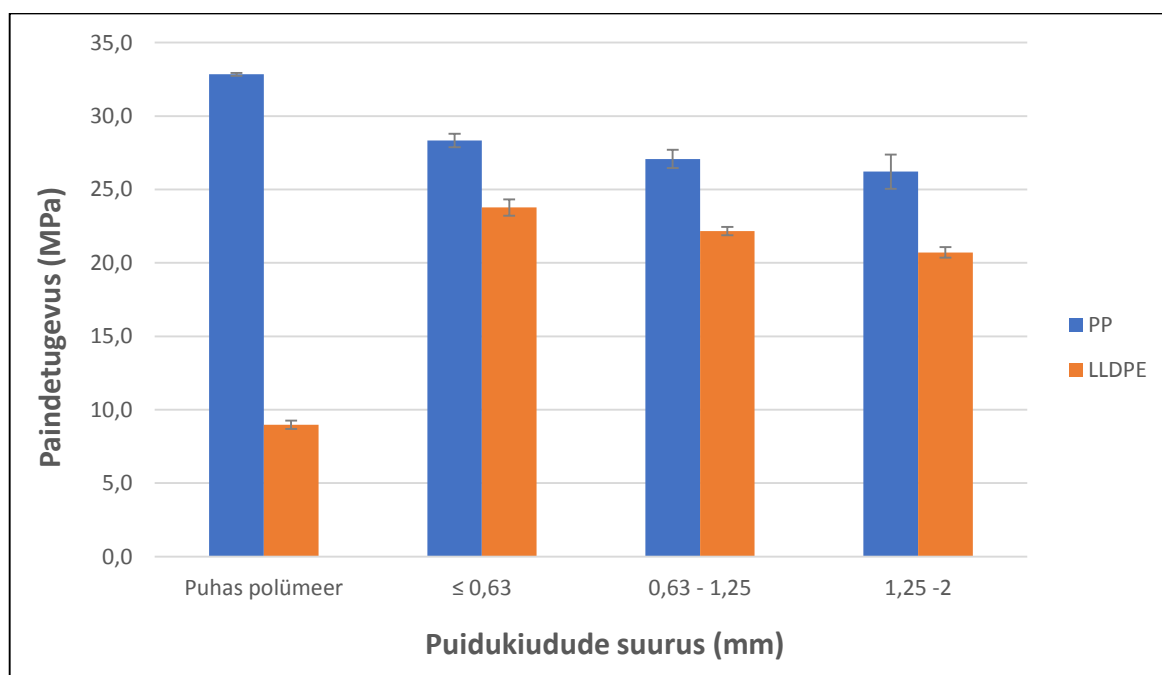
2.3.7 Mikroskoopia

Mikroskoopiline analüüs teostati skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM) ZEISS Ultra-55 FE-SEM. Seade on varustatud GEMINI sekundaarsete elektronide (SE) detektoriga objektiiviga selgete topograafiliste piltide tegemiseks. SEM mikroskoobiga uuriti polümeeri ja puidujahu sidestust ja puidujahu jaotumist komposiidis enne vees leotamist ja pärast 3 nädalat vees leotamist. Katsekehadest lõigati välja kaks erinevat tükki pikkustega 8 mm ja 4 mm. 8 mm pikkusel tükil uuriti PPK pealmist pinda ning 4 mm pikkusel tükil uuriti PPK ristlõiget. Uuritavad pinnad kullati enne SEM analüüsi üle, et muuta nad elektrit juhtivateks. Lõigetest tehti erineva suurendusega (100 – 2000 korda) pildid ning võrreldi struktuuri muutusi PPK vanandamisel.

3. TULEMUSED JA ANALÜÜS

3.1 Paindekatse

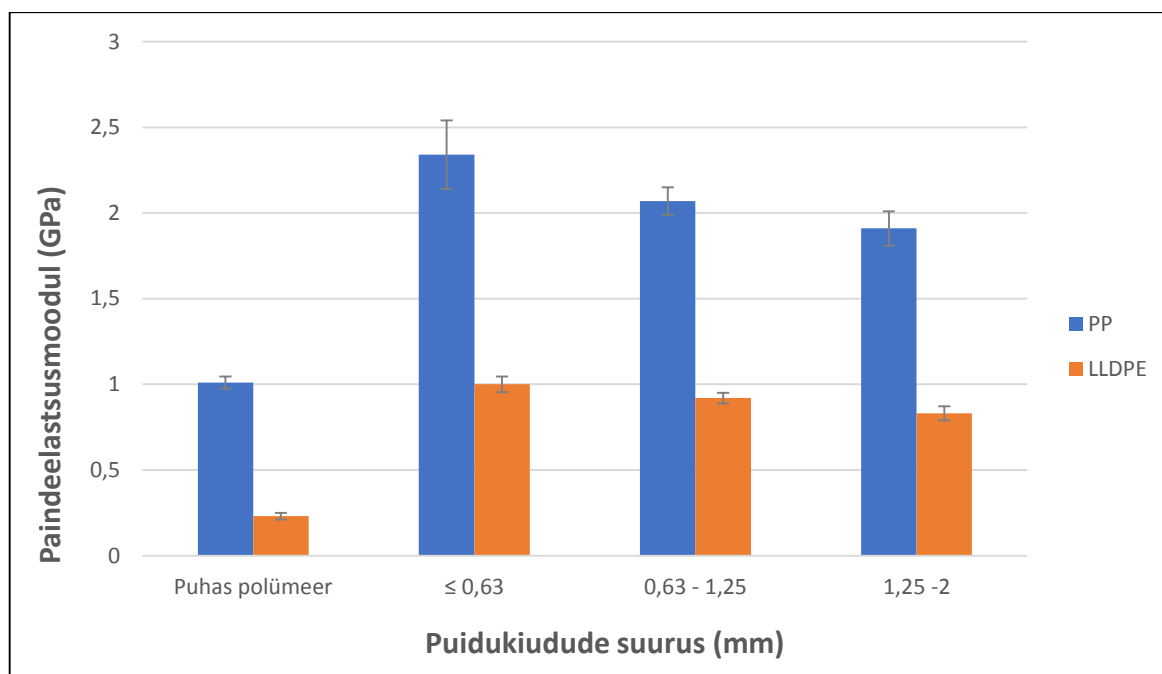
Töös uuriti erineva puidukiudude suuruse, erinevate sidusagensside ja erineva puidujahu osakaalu mõju PPK paindeomadustele. Paindekatsete tulemused on toodud tabelis 7. Kõikide katsekehade puhul saab tulemuste põhjal järeldada, et puidujahu lisamine polümeeri hulka muutis oluliselt komposiitide paindeomadusi. PPK mehaanilised omadused sõltusid suuresti sellest, millise puidujahu osakaaluga ja puidukiudude suurusega katsekehad valmistati. Lisaks mängis olulist rolli ka millise polümeeri ja sidusagensiga komposiidid valmistati.



Joonis 14. APTES-iga modifitseeritud puidukiudude suuruse mõju PPK paindetugevusele

Joonis 14. kirjeldab PPK paindetugevuse muutust erinevate puidukiudude (APTES-ga modifitseeritud) suuruse ja polümeeride korral. Tulemustest on selgelt näha, et LLDPE polümeerile puidujahu lisamine tõstab paindetugevust. Samas PP puhul puidujahu lisamine aga vähendab paindetugevust. 35 % puidujahu lisamine LLDPE-le tõstab paindetugevust võrreldes esialgsena 200 %. Puidukiudude suuruse võrdlusest paindetugevusele järeldub, et kõige parema tulemuse andis puidujahu fraktsioon I ($\leq 0,63$ mm), paindetugevused PP komposiidil 28,3 MPa ja LLDPE komposiidil 23,8 MPa. Mõlema polümeeri (PP ja LLDPE) puhul on tulemustest näha, et paindetugevus väheneb puidukiudude suuruse kasvades minimaalselt (kuni 8 %). Sarnast tendentsi on näidanud ka teised uuringud, et puidukiudude suuruse muutus mõjutab vähe PPK mehaanilisi omadusi [37-38]. PPK mehaanilistele omadustele avaldab rohkem mõju

puidukiudude pikkuse ja läbimõõdu suhe, mis parandab oluliselt paindetugevust [37-38]. Paindetugevuse vähenemine puidukiudude suuruse kasvades on tingitud ka sellest, et survevalu protsessil jaotusid väiksemad puidukiud ühtlasemalt katsekehas. Suuremad puidukiud jaotusid aga ebahühtlaselt, kogunedes sulamassi surve tulemusena katsekeha ühte otsa.



Joonis 15. APTES-iga modifitseeritud puidukiudude suuruse mõju PPK paindeelasticusmoodulile

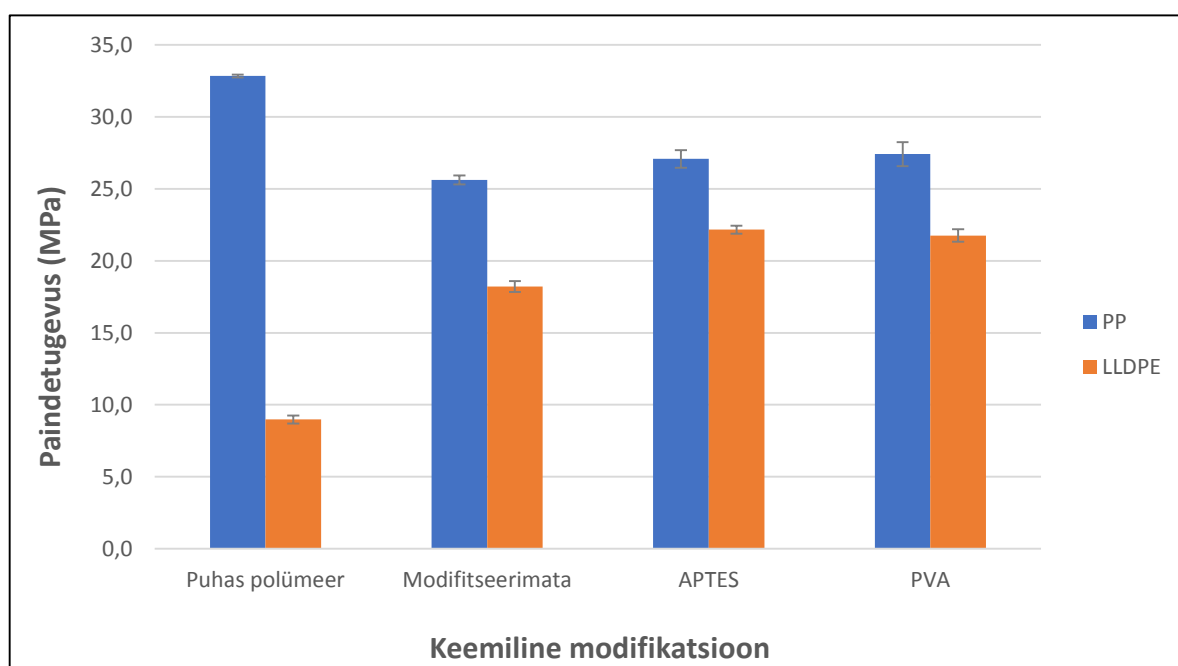
Joonis 15 kirjeldab PPK paindeelasticusmooduli sõltuvust puidukiudude suurusest ja erinevatest polümeeridest. Tulemustest on näha, et paindeelasticusmoodul muutub puidukiudude mõõtmete suurenedes vähe. Selgelt on näha, et puidujahu lisamine polümeerile tõstab oluliselt PPK paindeelasticusmoodulit. Katsekehade läbipaine on kõige suurem puhaste polümeeride puhul. Puidujahu lisamisega muutub materjal oluliselt jäigemaks (kuni 80%). Võrreldes puidukiudude suuruse mõju paindeelasticusmoodulile, siis kõige suurema paindeelasticusmooduli annab puidujahu fraktsioon I ($\leq 0,63$ mm) (PP komposiit = 3,76 GPa ja LLDPE komposiit = 1 GPa). Selle põhjuseks on nagu paindetugevuse korral väiksemate puidukiudude parem jaotumine komposiidis.

PPK mehaaniliste omaduste parandamisel on väga oluline ka puidu ja polümeeri hea sidestus. Töös kasutati võrdlusena kahte erinevat sidusagensi (APTES ja PVA), mille tulemused on toodud tabelis 7 ja joonisel 16. Jooniselt 16 saadud tulemustes järeldub, et sidusagensidega töödeldud puidujahu annab parema sidestuse polümeeriga ja seeläbi ka parema paindetugevuse kui modifitseerimata puidujahu. Modifitseerimata puidujahuga PPK väiksem paindetugevus tuleneb hüdrofiilse puidujahu ja hüdrofoobse polümeeri halvast sidestusest ning puidujahu

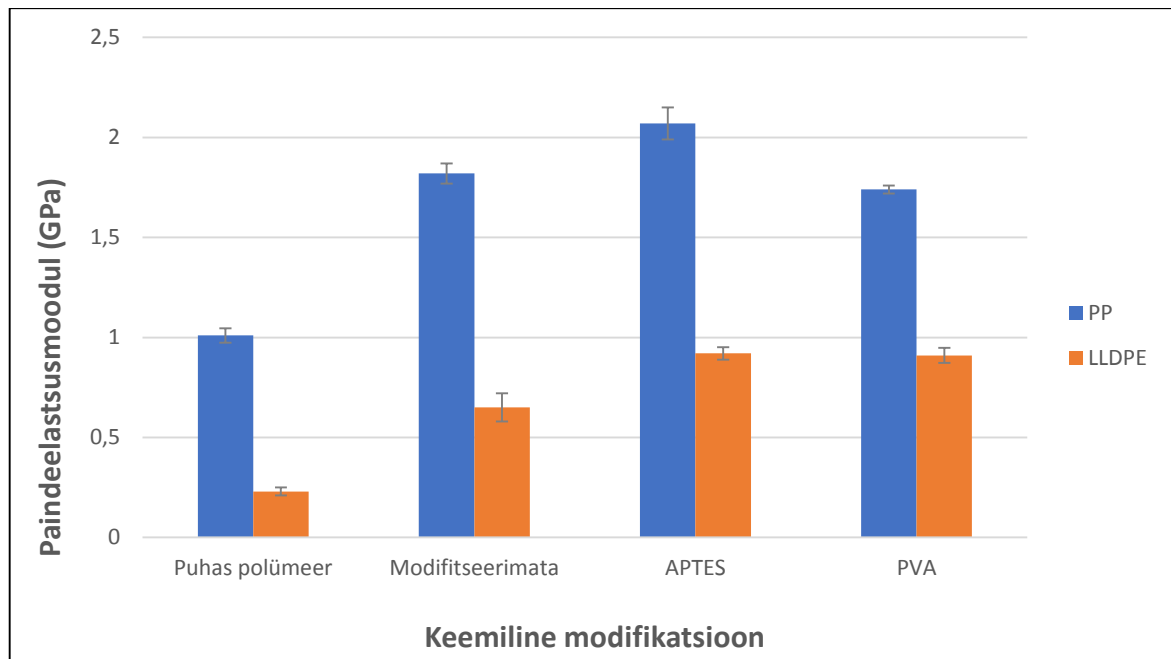
halvast dispersioonist polümeeri maatriksisse, kuna puidukiudude vahel on tugevad vesiniksidemed [39]. Halb polümeeri ja puidujahu sidestus võib olla ka põhjuseks, miks paindetugevus vähenes puidukiudude mõõtmete suurenedes.

Kõige parem paindetugevus APTES-iga saadi modifitseeritud puidujahu ja LLDPE-ga (22,2 MPa). PVA-ga modifitseeritud puidujahu puhul andis kõige parema tulemuse aga PP (27,4 MPa). PVA moodustab puidujahuga tugeva sideme OH-rühmade kaudu [42-43]. Samas aga väheneb PVA lisades paindeelastsusmoodul (joonis 17)

Tulemustest järeldeb, et APTES-i lisamine puidujahule tõstis paindetugevust PP/puit korral 6 % ja LLDPE/puit korral 22 %. Ka paindeelastsusmoodul tõuseb APTES-i lisamisega puidujahule, mistõttu komposiit muutub natuke jäigemaks. Antud töös ei saavutatud nii suurt paindeomaduste kasvu kui teistes uuringutes, kuna puidukiudusid ei töödeldud enne modifitseerimist NaOH-ga [39-41]. NaOH tekitab parema ühenduse silaaniga, mis omakorda seob puidu tugevamini polümeeri külge. Parema sidestuse polümeeri ja puidu vahel jaotab paindejõudusid komposiidis ühtlasemalt. Paindetugevuse arenemine komposiidis sõltub tugevast ühendusest polümeeri ja puidujahu vahel. Seetõttu komposiidi pinnale rakendatud jõud võib üle kanduda pinnal olevatele puidukiududele ja sealt edasi puidukiult puidukiule läbi polümeermaatriksi [39].



Joonis 17. Sidusagensside mõju PPK paindetugevusele puidujahu fraktsioon II korral



Joonis 18. Sidusagensside mõju PPK paindeelasticusmoodulile puidujahu fraktsioon II korral

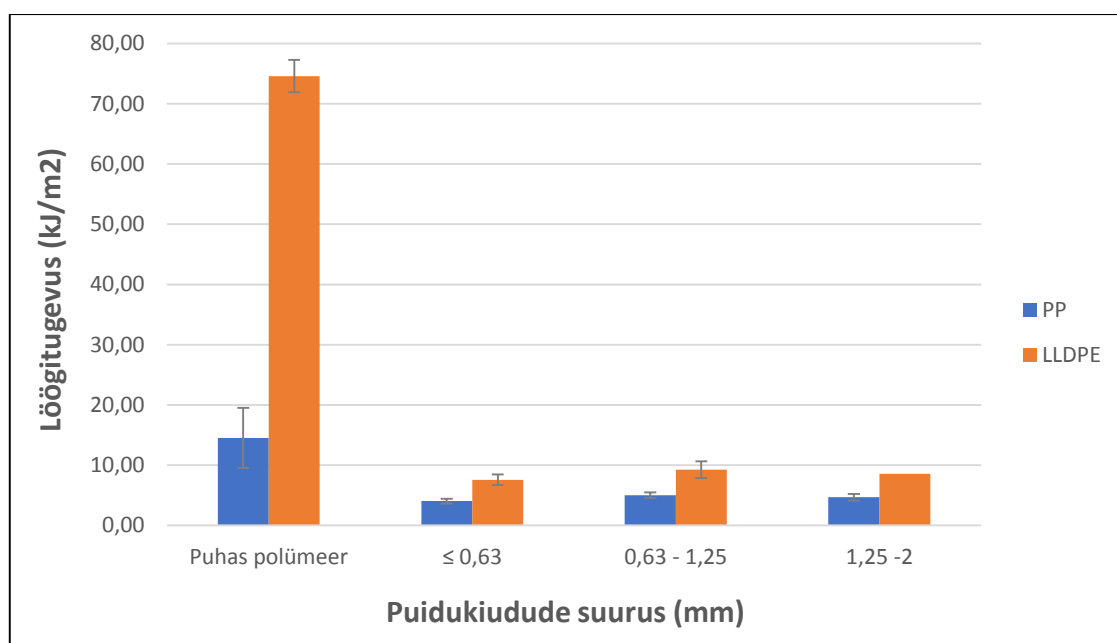
Töös uuriti ka puidujahu osakaalu mõju PPK omadustele. Tabelis 7 toodud tulemuste põhjal saab järeldada, et LLDPE puhul kasvas puidujahu (fraktsioon III) osakaalu suurenedes paindetugevus komposiidis kuni 28 %. Seega muutus puidujahu osakaalu suurendamine LLDPE puhul komposiidi tugevamaks ja jäigemaks. PP puhul oli paindetugevus aga natuke väiksem suurema puidujahu osakaaluga komposiidil. Need erinevused LLDPE ja PP puhul tekivad puidu ja polümeeri sidestusest. LLDPE oli Fusabond (E MB226DE) segu, kus LLDPE-le on külge poogitud ka MAH, mis tõstab oluliselt puidu ja polümeeri sidestust. PP puhul oli lisatud ka Fusabond segu, aga MAH-i osakaal oli PP hulgas palju vähem kui LLDPE hulgas ja seetõttu ei ole PP puhul puit hästi seotud polümeeriga ja tugevusomadused vähenevad.

Lisaks tehti töös katsed ka KTM haava puitmassiga, mille osakaal komposiidis oli 20 %. Tabelis 7 olevatest tulemustest on näha täpselt samasuguseid paindeomaduste muutusi nagu puidujahu puhul. Jahvatatud KTM haava puitmassi lisamisel tõusis paindetugevus LLDPE puhul 23 %, peaaegu sama palju kui puidu fraktsioon I ($\leq 0,63$ mm) lisamisel. Kuna KTM haava puitmass oli jahvatatud hästi peeneks ($\leq 0,126$ mm), siis jaotus ja ühtlaselt polümeermaatriksis ja seega tõstis tunduvalt paindeomadusi. Eelnevalt on uuritud, et puitmassi osakeste suurus üle 1 mm tõstab mehaanilisi omadusi märgatavalt aga alla 1 mm hakkab mõju vähenema [44].

3.2 Löögiomadused

Töös uuriti PPK löögiomadusi, mis määravad materjali rabeduse ja kõvaduse. Löögiomaduste uurimisel oli näha, et puidu lisamine polümeeri hulka muutis oluliselt materjali mehaanilisi omadusi (joonis 19). Omadusi mõjutasid puidukiudude suurus, puidu osakaal polümeeris ja erinevad kasutatud sidusagensid. Kõige enam avaldas materjali kõvadusele mõju puiduosakaal komposiidis. Kõik PPK mehaanilised omadused on toodud tabelis 7. Tabelist järeldub, et PP puhul oli 20 % puidujahu (fraktsioon III) lisamisel materjali löögitugevuse vähenemine 40 %, kuid juba 35 % puidujahu (fraktsioon III) osakaaluga oli löögitugevuse vähenemine 210 %. Oluliselt suurem löögitugevuse vähenemine toimus, kui elastsele LLDPE-le lisati puidujahu. LLDPE puhul vähenes 20 % puidujahu (fraktsioon III) lisamisel löögitugevus 210 % ning 35 % puidujahu (fraktsioon III) osakaalu puhul 770 %. Kõikide katsete puhul vähenes löögitugevus puidujahu lisamisel polümeerile, mida on näidanud ka teised uuringud [45-48]. Puidujahu lisamine polümeerile tekitab komposiidis pingekontsentratsiooni piirkondasid, mis vajavad komposiidi pragunemiseks vähem energiat, mistõttu väheneb ka löögitugevus [38]. Seega muutis puidujahu lisamine polümeerile komposiidi rabedamaks.

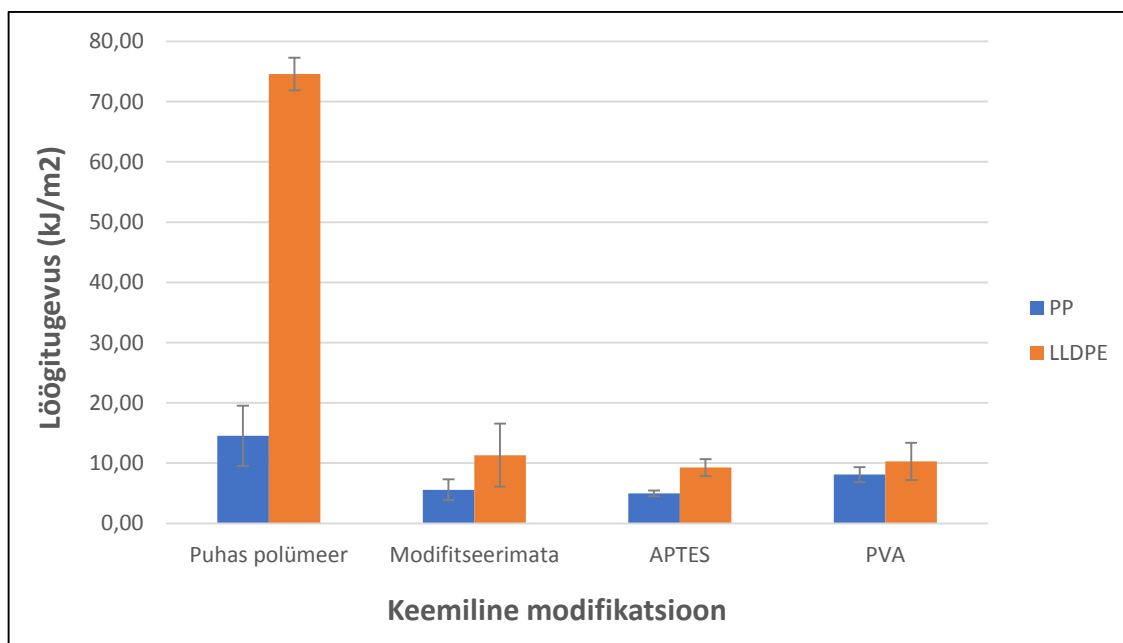
PPK löögiomadusi mõjutab ka puidukiudude suurus. Järgnevalt on ära toodud puidukiudude suuruse mõju PPK löögitugevusele (vt. joonis 19).



Joonis 19. APTES-iga modifitseeritud puidukiudude suuruse mõju PPK löögiomadustele

Joonisel 19 on näha, et puidujahu lisamine vähendas oluliselt löögitugevust. Kõige väiksem oli löögitugevus puidujahu fraktsiooni I ($\leq 0,63$ mm) korral (PP komposiidil $4,03$ kJ/m² ja LLDPE komposiidil $= 7,57$ kJ/m²). Kõige suurem oli löögitugevus puidujahu fraktsiooni II ($0,63 - 1,25$ mm) korral ja fraktsiooni III ($1,25 - 2$ mm) korral oli see natukene väiksem. Sarnaseid tulemusi, kus väiksemad puiduosakesed annavad väiksemaid löögitugevuse väärtuseid on täheldatud ka teistes uuringutes [37-49]. See on seletatav sellega, et suuremad puiduosakesed omavad suuremat tugevust ja annavad seega komposiidile tugevust juurde. Tulemustest järeldub, et LLDPE-le puidujahu lisades muutub ta peaaegu sama rabedaks kui PP komposiit.

Puidujahu vähendab komposiidis polümeeride ahelate liikuvust, mistõttu väheneb nende energia neeldumise võime löögikatsel. Vilets sidestus puidukiudude ja polümeerse maatriksi vahel põhjustab löögil mikro-pragusid, mis arenevad kiiresti edasi suurteks pragudeks ja katsekeha puruneb [48]. Seetõttu on oluline hea sidestus puidukiudude ja polümeerse maatriksi vahel, mida aitavad parandada sidusagensid. Joonisel 20 toodud graafikul on toodud sidusagensside mõju löögitugevusele.



Joonis 20. Sidusagenside mõju PPK löögitugevusele puidujahu fraktsiooni II korral

Joonisel 20 on näha, et APTES-iga modifitseeritud puit vähendab löögitugevust kõige rohkem (PP/puit korral 10 % ja LLDPE/puit korral 17 %). PVA vähendab löögitugevust LLDPE puhul vähem (kuni 10 %). Kõige rohkem vähenes löögitugevus APTES-iga modifitseeritud puidukiudu kasutades. See tulenes sellest, et APTES puhul olid puidukiud paremini polümeeriga sidestatud kui PVA ja modifitseerimata puidukiudude korral. Halvema

puidukiudude ja polümeeride sidestuse korral mõjus löögijõud rohkem polümeermaatriksile endale. Sellest tulenevalt oli ka PVA ja modifitseerimata puidujahu korral löögitugevus suurem. Löögitugevuse suurem vähenemine APTES-i puhul näitab, et APTES-iga on puidukiududel ja polümeeril parem sidestus, kui PVA-ga ja modifitseerimata puidukiudude puhul [40, 48]. Samas selgub tulemustest, et PVA tõstab löögitugevust PP/puit korral kuni 45 % võrreldes modifitseerimata PP/puit komposiidiga. Eelnevate uuringute põhjal võib öelda, et PP komposiidi löögitugevuse kasv on tingitud nõrgast puidujahu ja polümeeri ühendusest [40]. Selle tõttu tekivad löögil mikro-praod, mis arenevad edasi puidukiu ja polümeerse maatriksi ühenduses ning põhjustavad sidestuse katkemise. Seetõttu tõuseb energia neeldumine komposiidis ja löögitugevus suureneb [40].

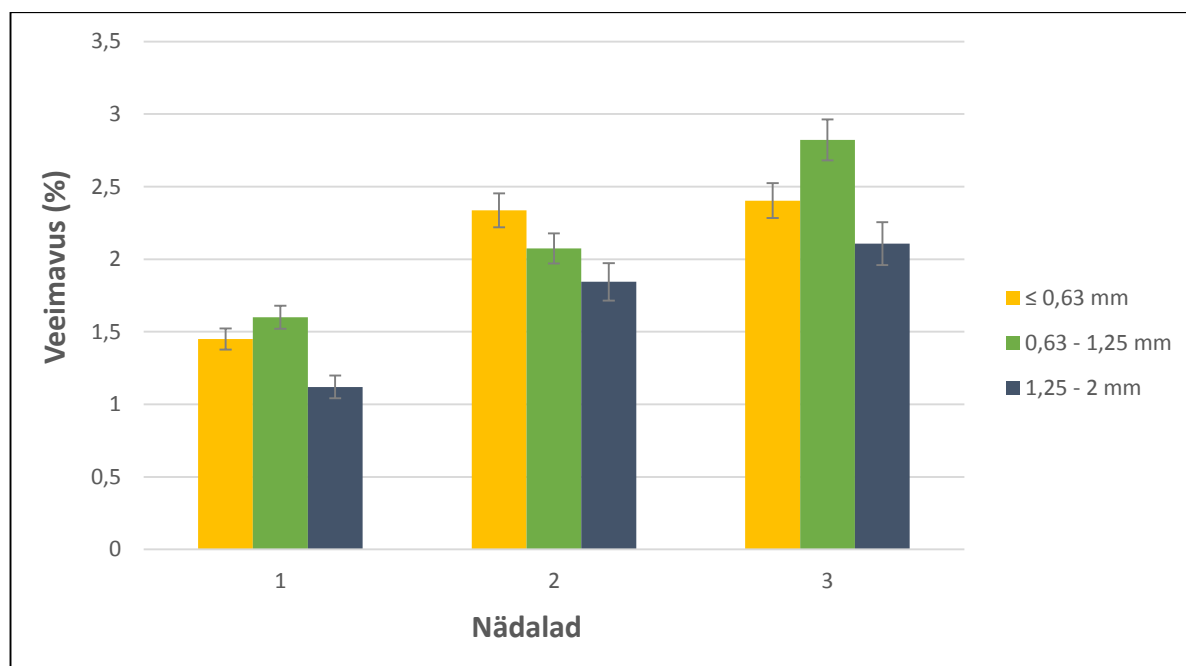
Tabel 7. PPK standardsete katsekehade painde- ja löögiomadused

| Segu tähis | Puidu osakeste fraktsioon (mm) | Painde jõud (N) | Katsekeha läbipaine (mm) | Painde deformatsioon (%) | Painde tugevus (MPa) | Painde-elastsus - moodul (GPa) | Löögi purunemise energia (J) | Löögitugevus (kJ/m ²) |
|-------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| PP1 | polümeer | 58,38 | 10,76 | 7,17 | 32,8 | 1,01 | 0,47 | 14,53 |
| PP2 | ≤ 0,126 | 41,69 | 9,48 | 6,32 | 23,5 | 1,30 | 0,21 | 6,41 |
| PP3 | ≤ 0,126 | 42,31 | 11,48 | 7,65 | 23,8 | 0,87 | 0,23 | 7,26 |
| PP4 | ≤ 0,126 | 45,18 | 9,86 | 6,57 | 25,4 | 1,20 | 0,25 | 7,69 |
| PP5 | ≤ 0,63 | 50,36 | 5,64 | 3,76 | 28,3 | 2,34 | 0,13 | 4,03 |
| PP6 | 0,63 - 1,25 | 45,54 | 6,59 | 4,39 | 25,6 | 1,82 | 0,18 | 5,57 |
| PP7 | 0,63 - 1,25 | 48,14 | 6,38 | 4,25 | 27,1 | 2,07 | 0,16 | 4,99 |
| PP8 | 0,63 - 1,25 | 48,73 | 7,4 | 4,93 | 27,4 | 1,74 | 0,26 | 8,08 |
| PP9 | 1,25 - 2 | 56,11 | 9,18 | 6,12 | 31,6 | 1,28 | 0,32 | 10,05 |
| PP10 | 1,25 - 2 | 46,61 | 6,51 | 4,34 | 26,2 | 1,91 | 0,15 | 4,67 |
| PE1 | polümeer | 15,96 | 15,15 | 10,10 | 9,0 | 0,23 | 2,39 | 74,59 |
| PE2 | ≤ 0,126 | 36,76 | 12,47 | 8,31 | 20,7 | 0,76 | 0,26 | 8,13 |
| PE3 | ≤ 0,126 | 28,93 | 13,26 | 8,84 | 16,3 | 0,51 | 0,54 | 16,97 |
| PE4 | ≤ 0,126 | 27,21 | 13,16 | 8,77 | 15,3 | 0,49 | 0,47 | 14,71 |
| PE5 | ≤ 0,63 | 42,28 | 11,68 | 7,79 | 23,8 | 1,00 | 0,24 | 7,57 |
| PE6 | 0,63 - 1,25 | 32,39 | 11,88 | 7,92 | 18,2 | 0,65 | 0,36 | 11,31 |
| PE7 | 0,63 - 1,25 | 39,41 | 11,41 | 7,61 | 22,2 | 0,92 | 0,30 | 9,25 |
| PE8 | 0,63 - 1,25 | 38,69 | 11,61 | 7,74 | 21,8 | 0,91 | 0,33 | 10,29 |
| PE9 | 1,25 - 2 | 28,86 | 12,94 | 8,63 | 16,2 | 0,55 | 0,77 | 23,98 |
| PE10 | 1,25 - 2 | 36,81 | 11,6 | 7,73 | 20,7 | 0,83 | 0,27 | 8,59 |

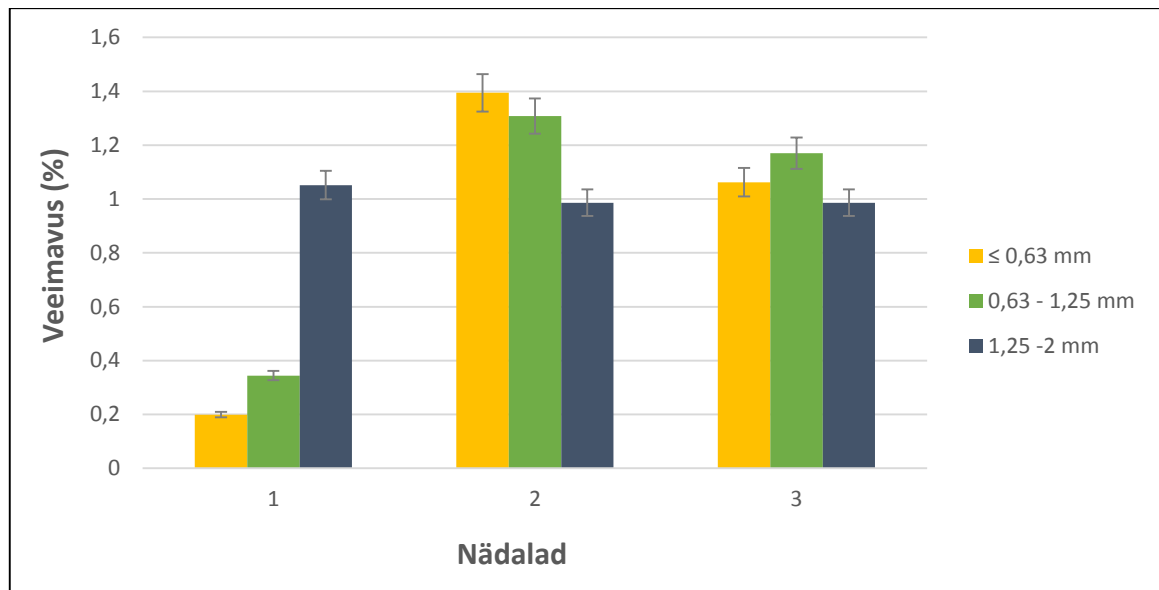
Töös tehti katsed ka KTM haava puitmassiga, mille tulemused on toodud tabelis 7. Tulemustest järeldub, et täpselt samad löögiomaduste muutused toimusid ka väiksema puidukiudude mõõtmete ja puidu osakaalu juures. KTM haava puitmass jaotub ühtlaselt komposiidis tänu jahvatusel saadud väikestele mõõtmetele ja vähendab seeläbi löögitugevust. Sidusagenside mõju on sarnane nagu puidujahugi puhul. Tulemustest on ka näha, et 20 % jahvatatud puitmassi osakaal vähendab peaaegu samapalju löögitugevust kui 35 % puidujahu osakaal polümeeris. See on seletatav sellega, et väikesed jahvatatud KTM haava puitmass osakesed jaotusid komposiidis ühtlasemalt.

3.3 Veeimavuse ja pundumise mõju

Veeimavuse ja pundumise määramiseks hoiti katsekehi 3 nädalat vees ning iga nädala tagant mõõdeti veeimavust ja pundumist paksuses. Katsekehi hoiti veega täidetud anumal ning peale iganädalast mõõtmist vahetati anumal vesi välja. Katse teostati destilleeritud veega ja toa temperatuuril 20 °C. Tulemustest järeldub, et kõikidel katsekehadel toimus vee imendumine ja pundumine, mida kirjeldavad joonised 21 – 24.



Joonis 21. PPK veeimavuse muutus sõltuvalt APTES-iga modifitseeritud puidukiudude suurusest PP komposiidi korral 3 nädala jooksul



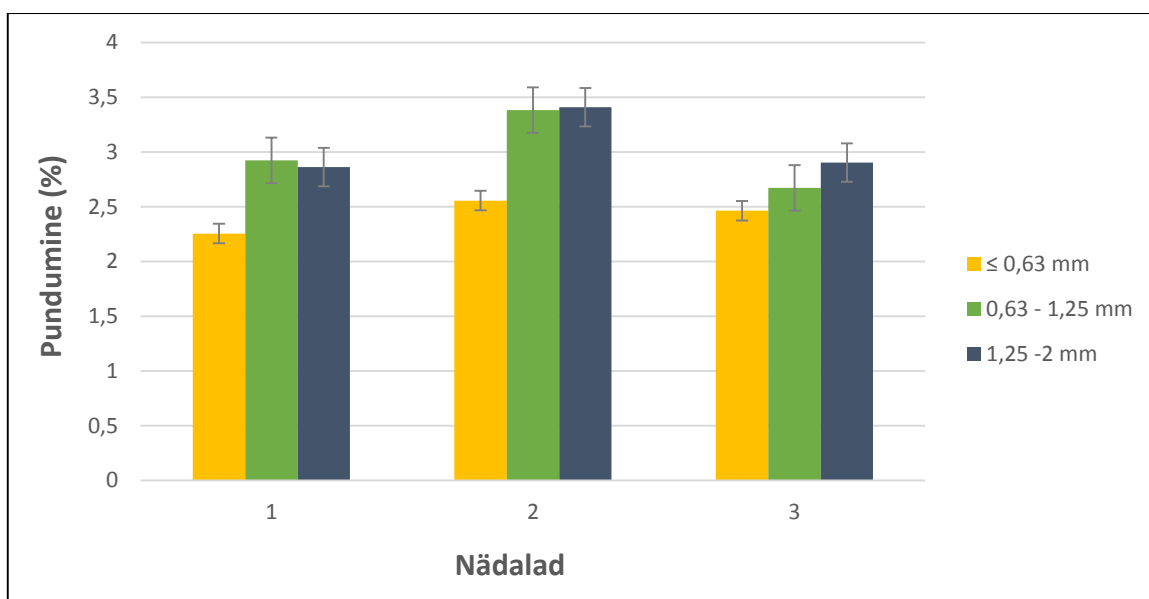
Joonis 22. PPK veeimavuse muutus sõltuvalt APTES-iga modifitseeritud puidukiudude suuruselt LLDPE komposiidi korral 3 nädala jooksul

Joonistelt 21 ja 22 on näha, et kõige suurema veeimavusega PPK materjal on nii PP kui LLDPE puhul puidujahu fraktsiooniga II (0,63-1,25 mm). PP puhul tõusis veeimavus 2,8 % ja LLDPE puhul tõusis veeimavus 1,2 %. Kõige väiksema veeimavusega on puidujahu fraktsiooniga I (\leq 0,63 mm), kus PP puhul oli veeimavus 2,4 % ja LLDPE puhul 1,1 %. PP komposiidi suurem veeimavus on seletatav sellega, et PP-l oli segus sees palju vähem MAH sidusagensi, mis tekitab hea ühenduse puidu ja polümeeri vahel. Seega pääses PP puhul vesi halvema puidujahu sidestuse tõttu polümeeriga palju kergemalt puiduosakesteni, mis veega kokku puutudes hakkasid punduma.

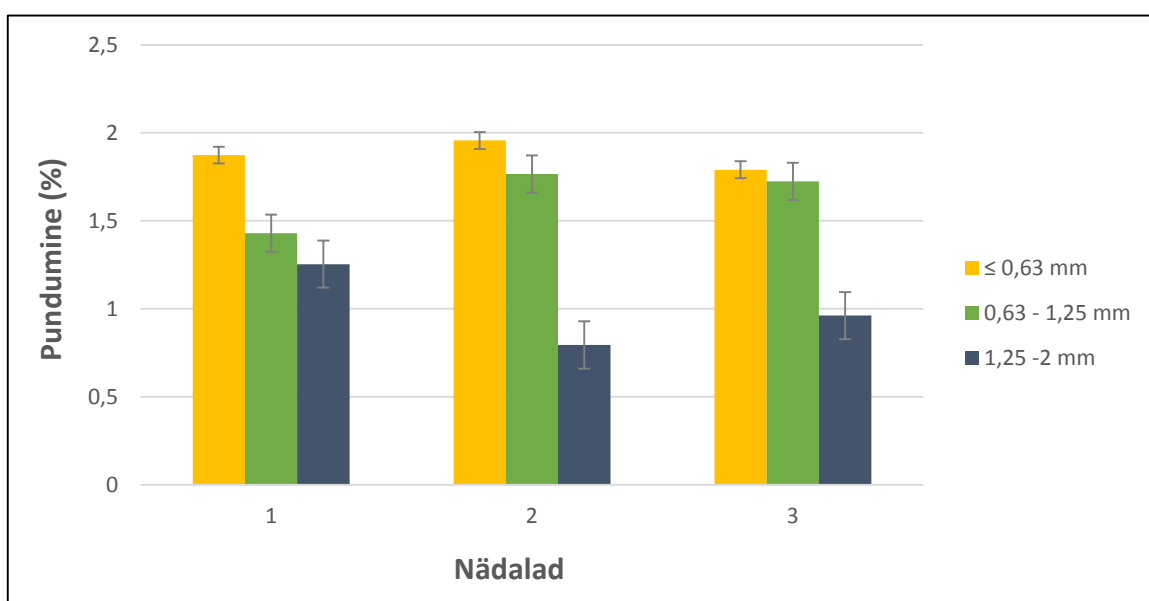
Tulemustest järeldub, et puiduosakeste suuruse kasvades kasvab ka veeimendumine komposiidis. Kuigi antud töös saadi kõige suurema puidujahu fraktsiooniga III natuke väiksem veeimavus kui keskmise puidujahu fraktsiooniga II, mis võis tuleneda sellest, et suuremad puiduosakesed liikusid survevalu protsessil rohkem ühte katsekeha otsa. Seega ei olnud vee imendumine ühtlane. Teised uuringud on kinnitanud, et puiduosakeste suuruse kasvades kasvab veeimendumine PPK materjalis, kuna suured kiud võivad tekitada halvema sidestuse tõttu tühimikke komposiidis, kuhu koguneb vesi, mille tulemuseks on suurem veesisaldus komposiidis [50-51].

Joonistel 23-24 olevatel PPK pundumist kirjeldavatelt graafikutelt on näha selget pundumise erinevust kahe polümeeri vahel. PP baasil PPK materjalil on näha, et puidukiudude suurenedes suureneb ka komposiidi pundumine. Kõige suurem oli pundumine puidujahu fraktsiooni III korral 2,9 %. Samas LLDPE puhul on näha, et vastupidist olukorda, kus puidukiudude suuruse

kasvades väheneb komposiidi pundumine. Selline olukord võib olla tingitud antud töös sellest, et survevalu protsessil liikusid LLDPE puhul suuremad puiduosakesed rohkem ühte otsa kui PP puhul. Põhjus võis olla selles, et LLDPE puhul kasutati survevalu protsessil liiga kõrget temperatuuri (175-180 °C) ning vale võis olla ka surve sulasegu survevaluvormi liikumisel. Mitmed teised uuringud on samuti kinnitanud seda, suurema puidufraktsiooni puhul suureneb ka PPK materjali pundumine [50-53]. Lühemad puidukiud jaotuvad polümeermaatriksis ühtlasemalt kui pikad puidukiud. Suurematel kiududel on sidestuskiht ebaühtlasem ning on niiskusemõjul vähem kaitstud [52].



Joonis 23. PPK pundumise muutus sõltuvalt APTES-iga modifitseeritud puidukiudude suurusest PP komposiidi korral 3 nädala jooksul



Joonis 24. PPK pundumise muutus sõltuvalt APTES-iga modifitseeritud puidukiudude suurusest LLDPE komposiidi korral 3 nädala jooksul

Tabelis 8 toodud tulemustest järeldub, et PVA-ga modifitseeritud puidujahu fraktsiooni II korral PPK-s tõstab PP puhul pundumist 3 % ja veeimavust kuni 10 % rohkem kui APTES-iga modifitseeritud puidujahul. Põhjus on selles, et PVA on vees lahustuv polümeer, ühineb vesiniksidemete kaudu veega ja seetõttu halveneb ka PPK niiskuskindlus. APTES moodustab aga tugeva ühenduse puiduga. Uuringud on näidanud, et APTES-i kõrge polaarsus võib suurendada hüdrolüüsumist kiire lahustumisega, mistõttu saavutatakse parem reageerimisvõime silanoolrühma ja puidujahu hüdroksüülrühmade vahel [39]. Aminosilaanide molekulid võivad läbi aminorühmade tugevalt reageerida tselluloosi OH-rühmadega [54]. Seega on tugev keemiline ühendus puidukiudude ja polümeerse maatriksi vahel oluline näitaja PPK niiskuskindluse suurendamiseks.

Tulemustest järeldub ka, et puidujahu osakaal PPK-s määrab ära niiskuskindluse. Suurema puidu osakaaluga (35 %) PPK pundub ja imeb niiskust rohkem kui väiksema puidu osakaaluga (20 %) PPK materjal. LLDPE puhul oli veeimavus suurem kuni 30 % ja pundumine kuni 5 %. See on seletatav puidu hüdrofiilse ja polümeeri hüdrofoobse iseloomuga, seega mida suurem on komposiidis puitu, seda suurem on niiskuse imendumise ja pundumise võime. Sarnased tulemused saadi ka KTM haava puitmassiga.

Tabel 8. PPK veeimavus ja pundumine peale 3 nädalat vees leotamist.

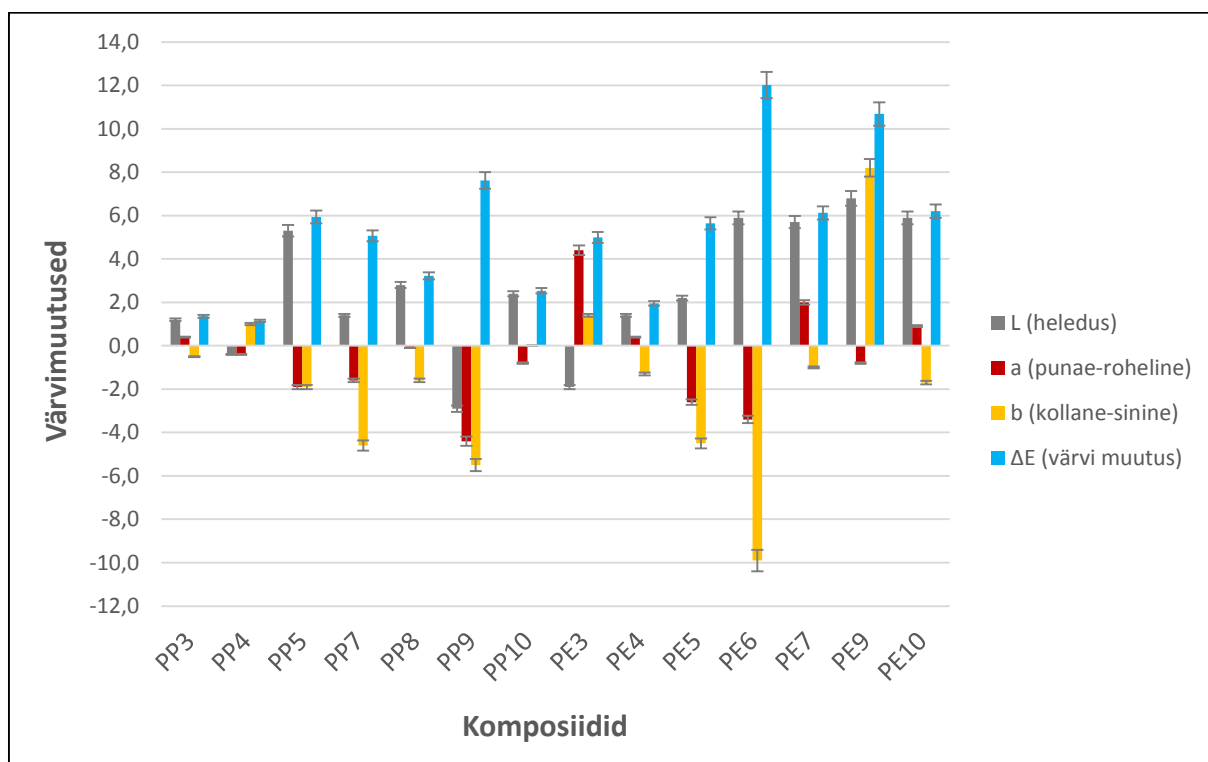
| Segu tähis | Puidu osakeste fraktsioon (mm) | Veeimavus 1 nädal (%) | Veeimavus 2 nädalat (%) | Veeimavus 3 nädalat (%) | Pundumine 1 nädal (%) | Pundumine 2 nädalat (%) | Pundumine 3 nädalat (%) |
|------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| PP3 | ≤ 0,126 | 0,0 | 0,0 | 0,9 | 2,5 | 2,4 | 2,2 |
| PP4 | ≤ 0,126 | 0,3 | 0,1 | 0,9 | 2,1 | 2,1 | 1,9 |
| PP5 | ≤ 0,63 | 1,5 | 2,3 | 2,4 | 2,3 | 2,6 | 2,5 |
| PP7 | 0,63 - 1,25 | 1,6 | 2,1 | 2,8 | 2,9 | 3,4 | 2,7 |
| PP8 | 0,63 - 1,25 | 1,5 | 2,6 | 3,1 | 3,2 | 3,4 | 2,7 |
| PP9 | 1,25 - 2 | 0,6 | 0,3 | 0,9 | 3,8 | 3,5 | 2,8 |
| PP10 | 1,25 - 2 | 1,1 | 1,8 | 2,1 | 2,9 | 3,4 | 2,9 |
| PE3 | ≤ 0,126 | 0,5 | 0,3 | 0,7 | 0,6 | 1,2 | 0,8 |
| PE4 | ≤ 0,126 | 0,6 | 1,0 | 0,7 | 1,8 | 1,6 | 1,6 |
| PE5 | ≤ 0,63 | 0,2 | 1,4 | 1,1 | 1,9 | 2,0 | 1,8 |
| PE6 | 0,63 - 1,25 | 0,3 | 1,3 | 1,2 | 1,4 | 1,8 | 1,7 |
| PE7 | 0,63 - 1,25 | 0,6 | 1,1 | 1,2 | 1,8 | 1,3 | 1,5 |
| PE9 | 1,25 - 2 | 0,1 | 0,0 | 0,8 | 1,2 | 0,8 | 0,9 |
| PE10 | 1,25 - 2 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 1,3 | 0,8 | 1,0 |

Niiskuse mõju paindeelastsusmoodulile on näha tabelis 9. Tulemustest järeldub selgelt, et kõikide katsekehade puhul toimub paindetugevuse vähenemine peale 3 nädalat vees hoidmist. Samamoodi toimub ka paindeelastsusmooduli vähenemine. Antud töös vähenes paindetugevus peale 3 nädalat vees leotamist keskmiselt 3 % ja paindeelastsusmoodul keskmiselt 14 %. Tulemustes selgu, et kõige enam on paindetugevus vähenenud LLDPE baasil ja PVA-ga modifitseeritud puidujahu fraktsiooniga II (0,63 – 1,25 mm) PPK puhul (4,6 %). See tuleneb sellest, et PVA on vees lahustuv polümeer, mistõttu halvendab ta PPK niiskuskindlust, mille tõttu vesi pääseb materjali sisemusse ja vähendab PPK paindetugevust. Kõige vähem vähenes paindetugevus mõlema polümeeri puhul APTES-ga modifitseeritud puidujahu fraktsiooniga I korral (PP puhul 1,2 % ja LLDPE puhul 2,1 %). APTES seob puiduki OH rühmad ja muudab puidukiud hüdrofoobsemaks, seega on PPK niiskuskindlus suurem kui PVA-l. Väiksem puidujahu fraktsioon on komposiidis ühtlasemalt jaotunud ja väiksemate mõõtmete tõttu ka paremini polümeeriga seotud. Seega on ka niiskuskindlus suurem väiksemat puidujahu fraktsiooni kasutades. Väiksem puidujahu osakaal komposiidis tõstab ka PPK niiskuskindlust ja seega ka paindetugevust. Niiskus vähendab puidukiudude tugevust ja muudab nad elastsemaks, mistõttu muutub ka PPK paindetugevus nõrgemaks ja paindeelastsusmoodul väiksemaks.

Niiskuse mõju uurimisel PPK löögiomadustele järeldub tabelis 9 toodud tulemustest, et löögitugevus tõuseb peale PPK kolme nädalast vees hoidmist. Löögitugevus tõusis keskmiselt 17 %. See on seletatav puidu ja polümeeri sidestuskihi plastifitseerumisega niiskuse toimel [55]. Selliselt muutub PPK elastsemaks ja vastupidavus löögijõule tõuseb, mistõttu suureneb löögitugevus. Uuringud on näidanud, et vee edasisel imendumisel PPK-s hakkab puidukiudude struktuur hävinema ning puidu ja polümeeri sidestuskiht nõrgeneb, mille tulemusena hakkab ka PPK löögitugevus vähenema [55]. Joonisel 28 olev SEM analüüs näitab ära PPK pealmise pinna struktuuri muutuse peale vanandamist 3 nädalat vees.

Antud töös tehti võrdluskatsed ka KTM haava puitmassiga, mis näitas kõikides vees leotamise katsetes sarnaseid tulemusi nagu puidujahu. Katsete tulemused on toodud tabelis 9. Niiskuse mõju uurimisel PPK omadustele saab järeldada, et peale 3 nädalat vees hoidmist muutuvad katsekehade tugevusomadused nõrgemaks ja materjal muutub elastsemaks.

Vees vanandatud PPK katsekehade värvuse muutust kirjeldab joonisel 25 olev graafik.



Joonis 25. PPK värvusparameetrite muutus peale 3 nädalat vees leotamist

Jooniselt 25 on näha värvimuutusi peale vees leotamist. Silmaga nähtavaid värvimuutusi näha ei olnud, kuid kolorimeetriga mõõtes olid siiski värvimuutused olemas. Kõige suurem värvimuutus oli PE baasil ja puidujahu fraktsiooni II PPK puhul (komposiit PE6), kus toimus värvuse muutus kollasest sinisemaks (-9,9 ühikut). Enamus katsekehadest muutusid heledamaks ning kõige suurem oli muutus komposiit PE9 puhul (6,8 ühikut). Punase ja kollase värvuse muutusest on näha, et enamus katsekehadel toimus mõlema värvi vähenemine. Punase värvi vähenemine oli kõige suurem komposiit PP9 puhul (-4,4 ühikut). Kollase värvuse vähenemine oli kõige suurem komposiit PE6 puhul (-9,9 ühikut). Eelnevalt uuritud PPK vanandamise mõju värvusparameetritele näitab ka punase ja kollase osakaalu vähenemist vees leotades, mis tähendab, et katsekehad muutusid hallikamaks ja tuhmusid [56]. Samas täheldati antud töös ka mõnede katsekehade puhul kollase ja punase värvuse osakaalu tõusu, mis muutis katsekehasid tumedamaks. Kuna PPK-s on puiduosakaal 35%, siis on ka pind, mille värvust uuriti suhteliselt ebaühtlane ning seetõttu tekib rohkem värvuste erinevusi katsekehade vahel

3.4 UV-kiirguse mõju

UV-kiirguse mõju määramiseks PPK tugevusomadustele hoiti katsekehasid 3 nädalat UV-kiirgusega kambris. Peale katsetsükli lõppu määrati katsekehadele painde- ja löögitugevus ning võrreldi neid enne vanandamist saadud tulemustega. Katsete tulemused on toodud tabelis 9. UV-kiirguse mõjust PPK paindeomadustele järeldeb, et peale 3 nädalat (500 h) UV-kiirgusega töötlemist muutub komposiidi paindetugevus nõrgemaks keskmiselt 4 %. Kõige rohkem muutus paindetugevus nõrgemaks LLDPE ja APTES-iga modifitseeritud puidujahu fraktsiooni I ($\leq 0,63$ mm) komposiidi korral (6,5 %). Kõige vähem muutus paindetugevus LLDPE ja APTES-ga modifitseeritud puidujahu fraktsioonide II ja III komposiidi korral (1,4 %). Katsete tulemustest tuleb välja, et paindetugevuste murused erinevat PP ja LLDPE korral. PP korral on paindetugevuse muutus suurem puidujahu fraktsiooni kasvades, siis LLDPE puhul on see vastupidine. See nähtus antud töös võib olla seletatud sama moodi nagu pundumise katsetes, et puiduosakesed liikusid survevalu protsessil LLDPE korral katsekeha ühte otsa. LLDPE puhul kasutati survevalu protsessil liiga kõrget temperatuuri (175-180 °C) ning vale võis olla ka surve sulasegu survevalu vormi liikumisel. UV-kiirgus mõjub tugevalt PPK sisalduvatele puidukiududele, mille tulemusena toimub fotodegradatsioon. PPK mehaanilised omadused halvenevad puidukiudude fotodegradatsioonil [23].

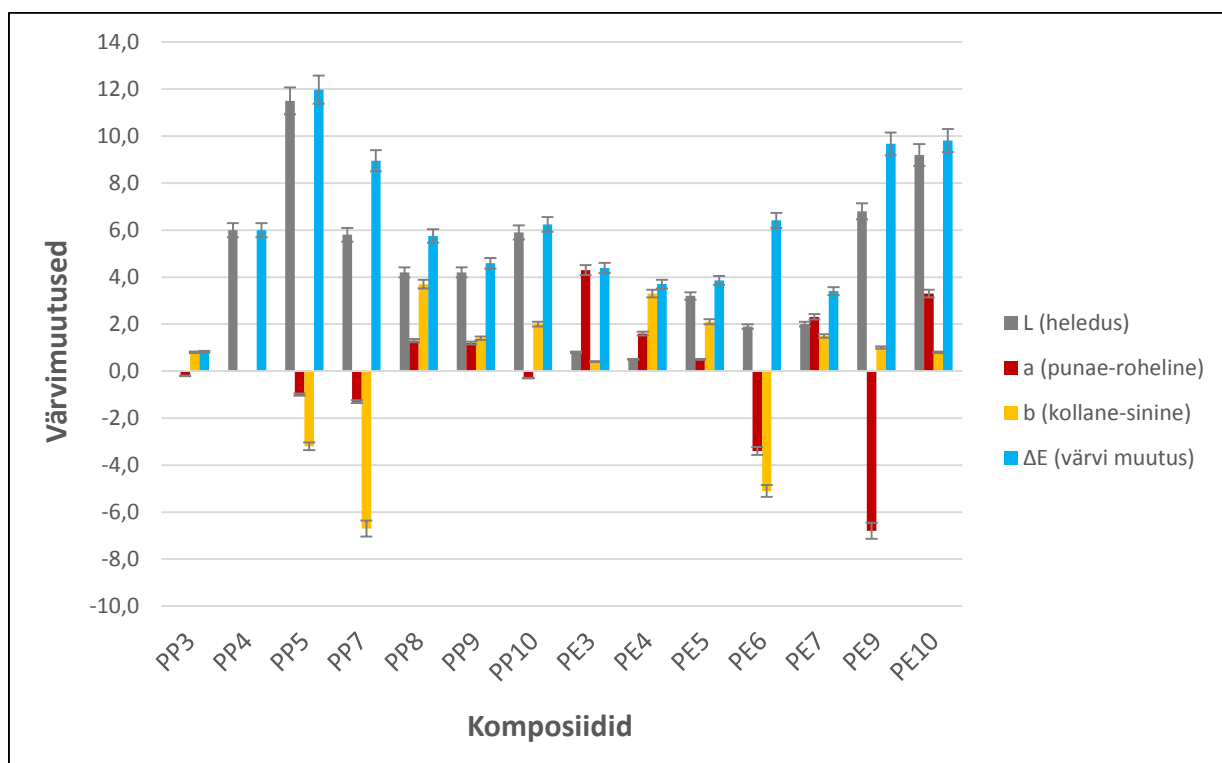
Paindeelastsusmooduli võrdlusest on näha, et see väheneb LLDPE (keskmiselt 2,7 %) puhul kuid samas on näha ka vähest tõusu PP polümeeride puhul (keskmiselt 1,6 %). Selline erinevus võib olla tingitud selles, et UV-kiirguse toimel toimub esialgu kristalsuse kasv, kuid edasisel UV-kiirguse mõjul hakkab kristalsus vähenema [56]. Mistõttu on tulemustest näha, et PP struktuur peab UV-kiirgusele kauem vastu, kui LLDPE, kus toimus juba peale 500 h paindeelastsusmooduli vähenemine. Puidujahu fraktsioonide mõjust UV-kiirguse toimele on näha, et PP puhul on puidujahu fraktsiooni I korra väiksem paindetugevuse vähenemine, mis kasvab puidujahu fraktsiooni kasvades. Seetõttu võib järeldada, et suuremad puidukiud on tundlikumad UV-kiirguse toimele ning PPK paindetugevuse langus sellisel juhul suurem. LLDPE puhul on see aga vastupidine. See erinevus on tingitud juba eelpool niiskuse mõju katsetes toodud põhjuste pärast, kus puiduosakesed liikusid survevalu protsessil LLDPE korral katsekeha ühte otsa. Mistõttu on suuremad puiduosakesed liikunud rohkem katsekeha ühte otsa ning nende mõju paindetugevusele väheneb.

Tulemustest on veel näha, et väiksema puidujahu osakaaluga komposiitidel väheneb paindetugevus kõige vähem ning suureneb paindeeleastsusmoodul kõige rohkem. Sidusagenside võrdlusest on näha, et PVA-ga modifitseeritud puidujahu on natuke paremate vastupidavuse omadustega UV-kiirgusele kui APTES.

UV-kiirguse mõjust löögiomadustele on näha löögitugevuse muutumist suuremaks. PVA-ga modifitseeritud puidujahul aga väiksemaks. Mistõttu saab järeldada, et APTES-ga modifitseeritud komposiidid on vastupidavamad UV-kiirgusele kui PVA-ga modifitseeritud komposiidid. Löögitugevus kasvas rohkem LLDPE baasil komposiitidel. Kõige rohkem kasvas see LLDPE baasil puidujahu fraktsiooniga III (APTES) korral 11,8 %.

UV-kiirguse uurimisel teostati katsed lisaks ka KTM haava puitmassiga, milles on näha, et tulemused olid sarnased puidujahu omadega. UV-kiirguse mõju uurimise tulemuste põhjal võib öelda, et UV-kiirguse mõjul materjali paindetugevus väheneb ning paindeeleastsusmoodul väheneb, materjal muutub elastsemaks.

Erinevate PPK katsekehade värvimuutused UV-kiirguse toimel on toodud alljärgneval graafikul (joonis 26).



Joonis 26. Värvusparameetrite muutus peale 3 nädalat UV-kiirgusega töötlemist.

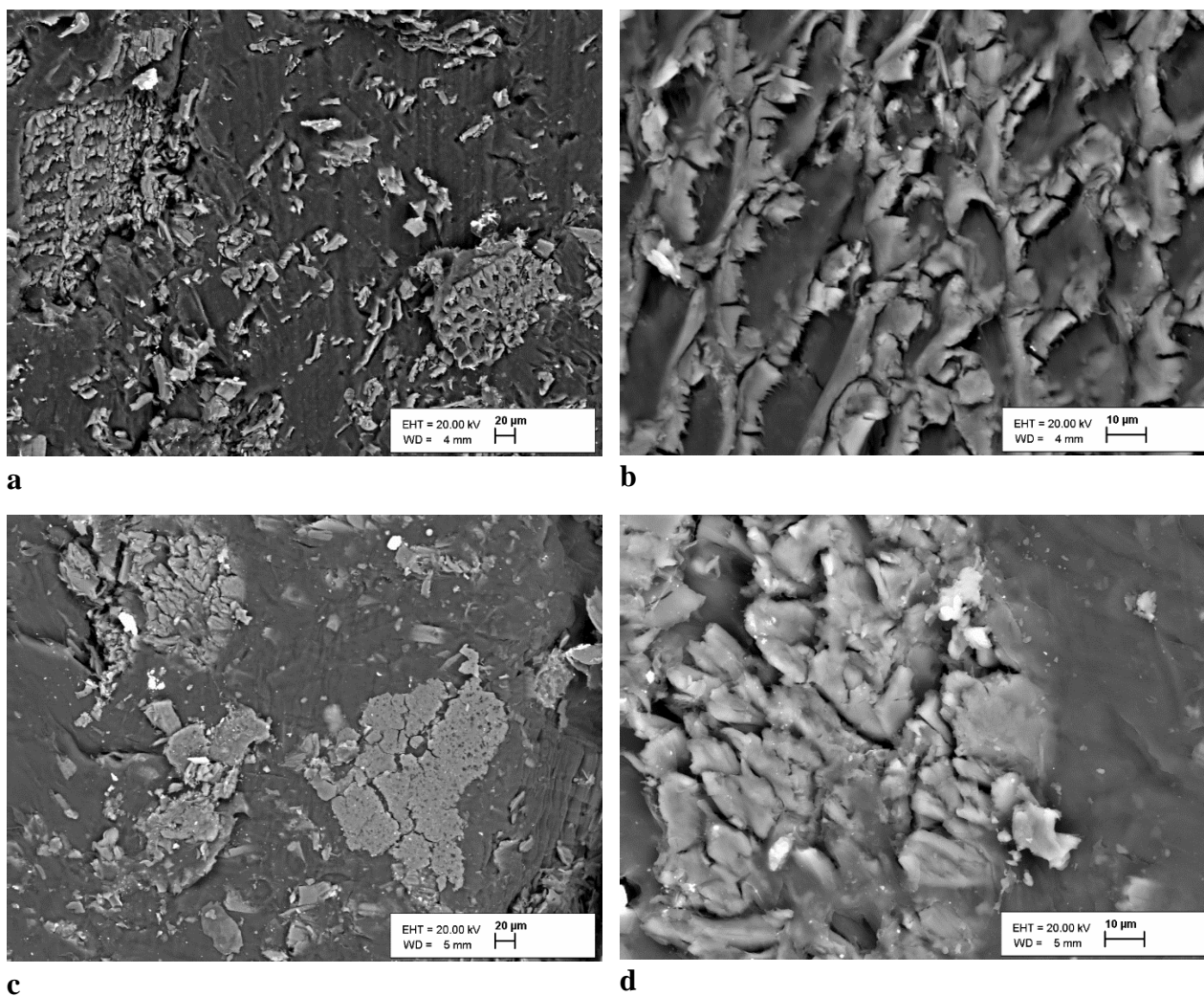
Joonisel 26 on näha värvuse muutumist peale UV-kiirgusega töötlust. Kõige suurem värvuse muutus toimus PP baasil PPK puhul puidujahu fraktsioon I ja LLDPE puidujahu fraktsioon III korral (komposiidid PP5 ja PE10). Graafikult on näha, et kõik katsekehad muutusid peale UV-kiirgusega töötlemist heledamaks. Kõige rohkem muutus heledamaks PP puhul komposiit PP5 (11,5 ühikut) ja LLDPE puhul komposiit PE10 (9,2 ühikut). PPK UV-kiirguse toimel heledamaks muutumist on kinnitanud ka eelnevad uuringud [23, 56, 57] Enamus katsekehi on muutunud ka punasema poole. Kõige rohkem on punasemaks muutunud komposiit PE3 (4,3 ühikut). Samas on muutunud ka mõned komposiidid rohelisemaks (PP3, PP5, PP7, PP10, PE7 ja PE10). Kollasema poole on muutunud kõige rohkem komposiit PP8 (3,7 ühikut) ja sinisemaks on muutunud PP7 (-6,7 ühikut). Samas eelnevalt on uuringus [56] täheldatud punase ja kollase vähenemist UV-kiirguse toimel, mis näitab katsekehade heledamaks muutumist. Heledust ja kollasust mõjutab puidus ligniini lagunemine UV-kiirguse toimel [56]. Punasus on aga määratud ekstraktiivainete sisaldusega puidus [56]. Värvimuutuses UV-kiirguse toimel võib tulemustest järeldada, et silmaga vaadates värvimuutusi eriti näha ei olnud, kuid kolorimeetriga Minolta Chroma Meter CR-121 mõõtes olid värvimuutused olemas.

Tabel 9. PPK mehaaniliste omaduste muutus peale materjali vanandamist.

| Segu tähis | Painde tugevus (MPa) | 3 nädalat vees painde tugevus (MPa) | 3 nädalat UV-kiirgus painde tugevus (MPa) | Painde-elastsus - moodul (GPa) | 3 nädalat vees painde elastsus - moodul (GPa) | 3 nädalat UV-kiirgus painde elastsus-moodul (GPa) | Löögi tugevus (kJ/m ²) | 3 nädalat vees Löögitugevus (kJ/m ²) | 3 nädalat UV-kiirgus Löögitugevus (kJ/m ²) |
|------------|----------------------|-------------------------------------|---|--------------------------------|---|---|------------------------------------|--|--|
| PP3 | 23,80 | 23,42 | 25,54 | 0,87 | 0,90 | 0,97 | 7,26 | 8,94 | 8,81 |
| PP4 | 25,42 | 25,13 | 26,00 | 1,20 | 0,97 | 1,26 | 7,69 | 8,01 | 7,11 |
| PP5 | 28,33 | 27,97 | 27,55 | 2,34 | 2,18 | 2,41 | 4,03 | 4,61 | 4,17 |
| PP7 | 27,08 | 26,45 | 25,38 | 2,07 | 1,67 | 2,08 | 4,99 | 6,65 | 4,66 |
| PP8 | 27,41 | 26,71 | 25,85 | 1,74 | 1,49 | 1,74 | 8,08 | 7,19 | 6,56 |
| PP9 | 31,56 | 30,54 | 31,54 | 1,28 | 1,15 | 1,36 | 10,05 | 12,77 | 9,64 |
| PP10 | 26,22 | 25,04 | 24,79 | 1,91 | 1,68 | 1,88 | 4,67 | 5,26 | 4,52 |
| PE3 | 16,27 | 14,18 | 15,99 | 0,51 | 0,46 | 0,48 | 16,97 | 22,07 | 17,84 |
| PE4 | 15,31 | 13,38 | 15,02 | 0,49 | 0,42 | 0,46 | 14,71 | 15,19 | 13,55 |
| PE5 | 23,78 | 23,27 | 22,22 | 1,00 | 0,53 | 0,88 | 7,57 | 9,08 | 8,28 |
| PE6 | 22,17 | 21,40 | 21,86 | 0,92 | 0,89 | 0,89 | 9,25 | 11,36 | 9,48 |
| PE7 | 21,76 | 20,76 | 21,17 | 0,91 | 0,87 | 0,88 | 10,29 | 10,64 | 8,84 |
| PE9 | 16,23 | 15,29 | 16,43 | 0,55 | 0,50 | 0,57 | 23,98 | 24,92 | 24,11 |
| PE10 | 20,71 | 20,16 | 20,42 | 0,83 | 0,77 | 0,84 | 8,59 | 9,88 | 9,60 |

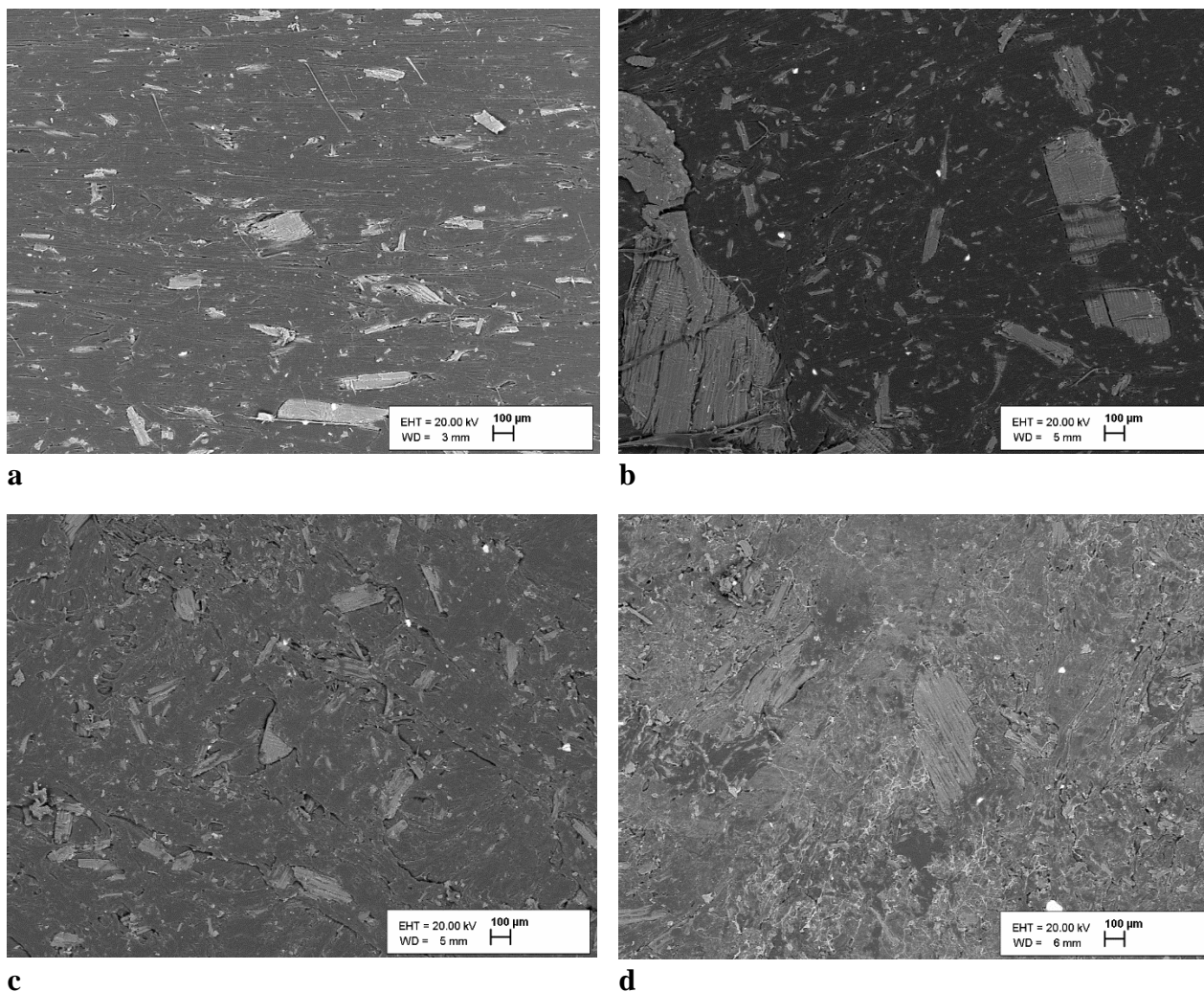
3.5 Mikroskoopiline analüüs

SEM mikroskoobiga uuriti PPK katsekehade pindasid ja ristlõiget. Mikroskoopias uuriti polümeeri ja puiduvahelist sidestust erinevate polümeeride puhul. Uuriti ka niiskuse mõju PPK katsekeha pinnale.



Joonis 27. SEM pildid PPK ristlõikest kahe erineva komposiidi puhul: a ja b – komposiit PP5; c ja d – komposiit PE5

Joonisel 27 on näha PPK ristlõike erinevusi kahe polümeeri vahel. Joonisel 27 a ja b kujutatud PP puhul on näha, et puidujahu ja polümeeri sidestuskihis esineb tühimikke, mis ilmestavad nõrka sidust PP ja puidujahu vahel. Joonisel 27 c ja d on pind palju homogeensem, esineb vähem tühimikke, mistõttu on LLDPE ja puidujahu sidestus hea. Struktuuri erinevus PP ja LLDPE vahel on tingitud sellest, et PP puhul on MAH-i osakaal liiga väike ja seega on PP ja puidujahu sidestus nõrgem kui LLDPE-l.



Joonis 28. SEM pildid PPK pealmisest pinnast enne vanandamist ja pärast 3 nädalat vees leotamist: a – komposiit PP5 pind enne vanandamist; b – komposiit PP5 pind pärast 3 nädalat vees leotamist; c – komposiit PE5 pind enne vanandamist; d – komposiit PE5 pind pärast 3 nädalat vees leotamist.

Joonisel 28 olev SEM analüüs näitab ära PPK pealmise pinna struktuuri muutuse peale vanandamist 3 nädalat vees. SEM analüüsist on võimalik aru saada, kas vesi on peamisest kihist läbi tunginud. Joonisel 28b on näha, kuidas vesi on muutnud PP baasil PPK joonisel 28a olevat katsekeha pinda. Joonisel 28a on katsekeha pind siledam kui joonisel 28b, kus on näha ebäühtlasemat pinda. Lisaks on näha, et vesi on pealmisest polümeerikihist läbi tunginud ja puiduosakesed on vee toimele hakanud lagunema. Joonisel 28d on näha kuidas vesi on mõjunud LLDPE baasil PPK pealmisele kihile, kust on näha, et pinnale on vettides tekkinud mikropragusid. PP ja LLDPE vanandamise võrdluses on näha, et PP baasil PPK pinnakiht on vees leotades rohkem lagunenenud, LLDPE puhul on vee mõju pinnale väiksem. Seega on LLDPE baasil PPK-l parem sidestus puidukiududega, mis tuleneb sellest, et MAH-i osakaal LLDPE-s on suurem kui PP-s.

KOKKUVÕTE

PPK materjalide valmistamiseks on võimalik kasutada täiteainena erinevaid looduslikke kiudusid. Antud töös valmistati PPK materjalid, milles kasutati täiteainena kase puidujahu ja KTM haava puitmassi. Töö eesmärgiks oli vanandamise (niiskuse ja UV-kiirguse) mõju uurimine PPK mehaanilistele omadustele. Lisaks uuriti töös, kuidas mõjutavad erinevad polümeerid, sidusagensid ja puidujahu fraktsioonid PPK mehaanilisi omadusi. Valmistati 20 segu, mis erinesid üksteisest polümeeri (PP või LLDPE), puidujahu fraktsiooni (I, II, III ja puitmass), sidusagenside (PVA, APTES) ja puidu osakaalu poolest. Mehaaniliste omaduste määramiseks valmistati survevalu meetodil katsekehad ning katsetati PPK materjalide vastupidavust paindele ja löögile. PPK materjalide vanandamine teostati, et uurida PPK vastupidavust väliskeskkonnatingimustele ning analüüsida tekkinud muutuseid materjalis. Vanandamisel uuriti PPK mehaaniliste omaduste muutumist niiskuse ja UV-kiirguse toimel ning analüüsiti ka PPK struktuuri ja värvuse muutumist peale vanandamist.

Uurimustöö põhjal võib teha järgmised järeldused mehaaniliste omaduste kohta:

- PPK materjali mehaanilised omadused sõltuvad kõige rohkem täitaine sisaldusest ja puidujahu fraktsioonist;
- Kõige paremad paindeomadused andis puidujahu fraktsioon I, sest see oli kõige ühtlasemalt komposiidis jaotunud. Suuremate puidukiudude puhul hakkas paindetugevus vähenema;
- Katsed näitasid ka, et õige sidusagensi valimine on oluline. Kõige paremad tulemused saadi MAH-iga modifitseeritud LLDPE ja APTES-iga modifitseeritud puidujahuga komposiidi korral;
- Puidujahu lisamine vähendas oluliselt PPK löögitugevust. Kõige suurem löögitugevuse langus saadi MAH-iga modifitseeritud LLDPE ja APTES-iga modifitseeritud puidujahu fraktsioon I komposiidi korral;
- Puidujahu kasutamine täiteainena tõstab PPK paindeelastsusmoodulit muutes PPK materjali jäigemaks ning rabedamaks.

Niiskuse mõju kohta võib teha järgmised järeldused:

- Väga oluline on polümeeri ja puidujahu omavaheline sidestuskihi tugevus. Halva sidestuse korral tungib vesi kiirelt komposiidi sisse ja hakkab puidukiude lagundama;

- Niiskuse mõju kasvab puidujahu fraktsiooni kasvades;
- PP baasil PPK materjalidel oli nõrgem vastupidavus niiskuse toimele, mis tulenes halvemast polümeeri ja puidujahu ühendusest. Seda kinnitavad ka SEM analüüsilt tehtud pildid katsekehade pinnalt;
- Niiskuse mõjul toimub paindeelastsusmooduli ja paindetugevuse vähenemine ning löögitugevuse tõus;
- Niiskus vähendab puidukiudude tugevust ja muudab nad elastsemaks, mistõttu muutuvad PPK tugevusomadused nõrgemaks ja läbipaine suureneb.

UV-kiirguse mõju kohta võib teha järgmised järeldused:

- PPK mehaanilised omadused: paindeelastsusmoodul ja paindetugevus langevad, löögitugevus kasvab. PPK materjali muutub elastsemaks;
- UV-kiirgus mõjub tugevalt PPK-s sisalduvatele puidukiududele, mistõttu on suuremad puidukiud tundlikumad ning PPK paindetugevuse langus on sellisel juhul suurem;
- Väiksema puidujahu osakaaluga komposiitidel väheneb paindetugevus kõige vähem ning suureneb paindeelastsusmoodul kõige rohkem.
- UV-kiirguse toime muutub PPK materjal heledamaks;

SEM mikroskoopilisest analüüsist selgus, et PP puhul oli PPK ristlõikes näha materjalis tühimikke, mistõttu oli polümeeri ja puidujahu sidestus nõrk. LLDPE puhul oli aga struktuur palju homogeensem, mis näitab head sidestust polümeeri ja puidujahu vahel. Erinevus tekkis antud uurimustöös sellest, et LLDPE hulgas oli palju rohkem sidusagensi MAH kui PP-s. Seega on sidusagenside kasutamine PPK-s heade omaduste saamiseks väga oluline.

PPK materjalid koguvad maailmas väga palju populaarsust, kuna nende tootmisel on võimalik ära kasutada plastijäätmeid ja puidujäätmeid. Uurimustöö põhjal saab öelda, et õige puidujahu fraktsiooni ja sidusagenside valikuga on võimalik saada äga heade omadustega materjal, mis sobib kasutamiseks nii sise- kui ka välitingimustesse. Sealjuures on materjal hooldusvaba. Peamised kasutusala PPK materjalidele on terrassid, käsipuud, piirded, kattmaterjalid, pargi pingid, mööbel, aknaraamid, autodes sisepaneelid ja heliisolatsioon.

SUMMARY

Wood-plastic composites (WPC) materials are biocomposites that use variety of wood fibers as a filler material and different thermoplastic polymers as matrix material. Master thesis “Effect of moisture and UV-radiation on the mechanical properties of wood-plastic composites” was carried out in Tallinn University of Technology. WPC specimens were prepared using birch wood flour and chemical thermo mechanical pulp (CMT) as a filler material. Wood flour was chemically modified with two different coupling agents: 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and polyvinylalcohol (PVA). Two different thermoplastic polymers, polypropylene (PP) and linear low density polyethylene (LLDPE) were used as matrix material in composites. WPC specimens were prepared by injection molding.

The aim of this master thesis was to investigate the weathering influence on the mechanical properties of WPC. Therefore composites were treated with accelerated weathering tests. After weathering tests mechanical properties were investigated using three-point bending test and Charpy impact test. Based on this research the results show that:

- WPC mechanical properties depend most on the wood filler content and wood fraction size. Smaller wood fraction size gives better flexural properties than larger wood fraction size;
- Adding wood flour to the thermoplastic polymers decreased impact strength and made WPC more rigid and brittle;
- Water absorption and swelling increase with increasing the wood flour content and fractions size in the composites because of the decreasing interface between the polymer matrix and wood flour;
- Because the water absorption and swelling of WPC the flexural modulus and strength decreases and impact strength increases by making material strength weaker and increasing the deflection of WPC materials;
- UV-radiation decreases the flexural modulus and strength, while impact strength increases by making WPC material properties weaker;
- Weathering of WPC also changes material colors. UV-radiation increased the lightness of all specimens. However, SEM analysis showed cracks and voids on the surface of WPC specimens after weathering tests.

Based on this research, the results show that it is important to choose the right wood fraction size and coupling agents to make durable WPC materials.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Mohanty, A.K., Misra, M., Drazl, L.T. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. New York: CRC Press, 2005.
2. Pickering, K.L. Properties and performance of natural-fiber composites. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2008.
3. Klyosov, A.A. Wood-Plastic Composites. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
4. Niska, K.O., Sain, M. Wood-Polymer Composites. New York: CRC Press LLC, 2008.
5. Walker, J.C.F., Primary Wood Processing: Principles and Practice. 2nd ed. Dordrecht: Springer, 2006.
6. Emblem, A., Emblem, H., Packaging technology: fundamentals, materials and processes. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012.
7. Clemons, C. Wood-plastic Composites in the United States: The interfacing of two Industries – *Forest Products Journal*. 2002, 52(6) [WWW]
<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2002/clemo02b.pdf> (10.05.2014)
8. Christjanson, P., Polümeerimaterjalid II: Saamine, omadused ja kasutamine. Tallinn: TTÜ kirjastus, 2007.
9. Piiroja, E., Plastmassid. Tallinn: Valgus, 1975.
10. Rowell R.M., Chemical modification of agricultural fibers for property enhanced composites, Research in industrial application of non food crops, I: Plant fiiber. Denmark, 1995.
11. Lu, J.L., Qinglin, W., HarMcNabb Jr, H.S. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. [WWW]
<http://www.fwf.lsu.edu/people/wu/PDFFiles/chemcialcoupling2000.pdf> (20.05.2014)
12. Bleszki, A. K., Reihmane, S., Gassan, J. Thermoplastics reinforced with wood fillers: A literature review – *Polymer-Plastic Technology Engineering*. 2006, 37 (4), 451-468. [Online] Taylor & Francis Group (25.05.2014)
13. 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. [Online] Sage Journals (26.05.2014)
14. Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M.N., Dufresne, A. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading – *Composites Science and Technology*. 2007, 67 (7-8), 1627-1639. [Online] ScienceDirect (26.05.2014)

15. Polyvinyl alcohol (PVA) Chemical and Technical Assessment. [WWW]
ftp://ftp.fao.org/es/esn/jecfa/cta/CTA_61_PVA.pdf (26.05.2014)
16. Bana, R., Banthia, A, K. Green Composites: Development of Poly(Vinyl Alcohol)-Wood Dust Composite – *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2007, 46 (9), 821-829 [Online] Sage Journals (26.05.2014)
17. Liu, X., Zhang, X., Long, K., Zhu, X., Yang, J. PVA Wood Adhesive Modified with Sodium Silicate Cross-linked Copolymer - *International Conference on Biobase Material Science and Engineering*. 2012, 108-11. [Online] Ieeexplore Digital Library (27.06.2014)
18. Bledzki, A. K., Sperber, V.E., Frauk, O. Natural Wood and Fibre Reinforcement in Polymers Shrewsbur : Smithers Rapra, 2002.
19. Šercer, M., Raos, P., Sokele, M. R. Processing of wood-thermoplastic composites - *International Journal of Material Forming*. 2009, 2 (1), 721-724. [Online] Springer (26.05.2014)
20. Jiang, H., Kamdem, D. P. Development of Poly(vinyl chloride)/Wood Composites. A Literature Review - *Journal of Vinyl & Additive Technology*. 2004, 10 (2), 59-69. [Online] Wiley Online Library (27.05.2014)
21. Gardner, D. J., Han, Y., Song, W. Wood Plastic Composites Technology Trends [WWW]
<http://www.swst.org/meetings/AM08/proceedings/WS-24.pdf>
22. Polec, I. A., Hine, P. J., Bonner, M.J., Ward, I.M., Barton, D.C. Hydro and thermal stability of die drawn wood polymer composites in comparison – *Composites Science and Technology*. 2012, 72 (12), 1436–1442. [Online] ScienceDirect (27.05.2014)
23. Naumann, A., Stephan, I., Noll, M. Material resistance of weathered wood-plastic composites against fungal decay – *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2012, 75, 28-35. [Online] ScienceDirect (27.05.2014)
24. Matuana, L. M., Jin, S., Stark, N.M. Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer – *Polymer Degradation and Stability*. 2011, 96 (1), 97-106. [Online] ScienceDirect (27.05.2014)
25. Rowell, R. M. Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, 2005.
26. DuPont™ Fusabond® functionalized polymers/resins. [WWW]
http://www2.dupont.com/Fusabond/en_US/ (10.05.2014)
27. Borealisgroup. [WWW] <http://www.borealisgroup.com/> (10.05.2014)
28. Polipropilen. [WWW] <http://www.prosenicatrade.co.rs/myhtml/polipropilen.html> (10.05.2014)

29. Plastics – Determination of flexural properties. Eesti Standard EVS-EN ISO 178:2010. Tallinn: Eesti Standardiamet, 2010.
30. Wood-plastics composites (WPC) Part 3: Characterisation of WPC products. European Committee for Standardization DD CEN/TS 15534-3:2007. Brussels: Belgium, 2007.
31. Plastics – Determination of Charpy impact strength. Eesti Standard EVS-EN ISO 179:1993. Tallinn: Eesti Standardiamet, 1993.
32. Plastid. Laboratoorse teo valgusallikatega valgustamise meetodid. Osa 3: UV-luminestsentslambid. Eesti Standard EVS-EN ISO 4892-3:2006. Tallinn: Eesti Standardiamet, 2006.
33. Plastics -- Determination of changes in colour and variations in properties after exposure to daylight under glass, natural weathering or laboratory light sources. Eesti Standard ISO 4582:1998. Tallinn: Eesti Standardiamet, 1998.
34. Puitplaadid. Niiskussisalduse määramine. Eesti Standard EVS-EN 322:1993. Tallinn: Eesti Standardiamet, 1993.
35. Puitlaastplaadid ja puitkiudplaadid. Pundumise määramine paksuses pärast leotamist. Eesti Standard EVS-EN 317:2000. Tallinn: Eesti Standardiamet, 2000.
36. CIELAB Värvimudel [WWW]
http://opiobjektid.tptlive.ee/Varviop/VT_Varvikorrastus_Varvimudelid3.htm
37. 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. [WWW] <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2003/stark03a.pdf>
(30.05.2014)
38. Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K., Wolcott, M. P. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites - *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009, 40 (1), 80-85. [Online] ScienceDirect (30.05.2014)
39. 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 composite – *Journal of composite materials*. 2010, 45 (15), 1595-1605. [Online] Sage Journals (30.05.2014)
40. 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. [Online] Sage Journals (30.05.2014)
41. 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. [Online] Springer Link (30.05.2014)
42. Bana, R., Banthia, A. K. Green Composites: Development of Poly(Vinyl Alcohol)-Wood Dust Composites - *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2007, 46 (9), 821-829 [Online] Taylor & Francis Online (30.05.2014)
 43. Carlsson, G. Adsorption of Polyvinyl Alcohol on Nano-Cellulose Fibers. [WWW] <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:380838/FULLTEXT02> (30.05.2014)
 44. Schirp, A., Mannheim, M., Plinke, B. Influence of refiner fibre quality and fibre modification treatments on properties of injection-moulded beech wood-plastic composites - *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014, 61, 245-257. [Online] ScienceDirect (1.06.2014)
 45. Bledzki, A. K., Frauk, O. Creep and impact properties of wood fibre-polypropylene composites: influence of temperature and moisture content - *Composites Science and Technology*. 2004, 64 (5), 693-700. [Online] ScienceDirect (1.06.2014)
 46. Bledzki, A. K., Jaszkiwicz, A., Scherzer, D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres - *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009, 40 (4), 404-412. [Online] ScienceDirect (1.06.2014)
 47. Migneault, S., Koubaa, A., Perre, P. Effect of Fiber Origin, Proportion, and Chemical Composition on the Mechanical and Physical Properties of Wood-Plastic Composites - *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 2014, 34 (4), 241-261. [Online] Taylor & Francis Online (1.06.2014)
 48. Zhang, H. Effect of a novel coupling agent, alkyl ketene dimer, on the mechanical properties of wood-plastic composites - *Materials & Design*. 2014, 59, 130-134. [Online] ScienceDirect (1.06.2014)
 49. Nourbakhsh, A., Hosseinzadeh, A., Basiji, F. Effects of Filler Content and Compatibilizing Agents on Mechanical Behavior of the Particle-Reinforced Composites - *Journal of Polymers and the Environment*. 2011, 19 (4), 908-911. [Online] Springer Link (2.06.2014)
 50. Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K., Krause, C., Wolcott, M. Effect of Fiber Length on Processing and Properties of Extruded Wood-Fiber/HDPE Composites - *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 110, 1085-1092. [WWW] <http://www.uqac.ca/ckrause/dept/articlesPDF/Migneault08.pdf> (2.06.2014)
 51. Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K., Wolcott, M. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood-plastic composites

- *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2009, 40 (1), 80-85. [Online] ScienceDirect (2.06.2014)
52. Schrip, A., Mannheim, M., Plinke, B. Influence of refiner fibre quality and fibre modification treatments on properties of injection-moulded beech wood–plastic composites - *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014, 61, 245-257. [Online] ScienceDirect (2.06.2014)
53. Steckel, V., Clemons, C. M., Thoemen, H. Effects of material parameters on the diffusion and sorption properties of wood-flour/polypropylene composites - *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 103 (2), 752-763. [Online] Wiley Online Libery (2.06.2014)
54. 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. [Online] Wiley Online Libery (2.06.2014)
55. Cui, Y.H., Wang, X. X., Xu, Q., Xia, Z. Z. Research on Moisture Absorption Behavior of Recycled Polypropylene Matrix Wood Plastic Composites - *Journal of thermoplastic composite materials*. 2011, 24 (1), 65-82. [Online] Sage Journals (2.06.2014)
56. Stark, M. N., Matuana, M. L. Influence of photostabilizers on wood flour–HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray - *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91 (12), 3048-3056. [Online] ScienceDirect (3.06.2014)
57. Stark, N. M., Mueller, S. A. Improving the color stability of wood-plastic Composites through fiber pre-treatment - *Wood and Fiber Science*. 2008, 40(2), 271 – 278. [WWW] http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2008/fpl_2008_stark001.pdf (4.06.2014)