

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kuitu- ja paperitekniikan laboratorio
Kandidaatintyö

KYTKENTÄAINEET PUUMUOVIKOMPOSIITEISSA

Coupling agents in wood-plastic composites

Tarkastaja: Professori Kaj Backfolk
Ohjaaja: DI Mika Pulkkinen & DI Esa Saukkonen
Lappeenranta 4.1.2013
Tilly Sainila

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tilly Sainila

KytKentäaineet puumuovikomposiiteissa

Kandidaatintyö

2013

59 sivua, 31 kuvaa, 8 taulukkoa ja 1 liite

Tarkastaja: Professori Kaj Backfolk
Ohjaaja: DI Mika Pulkkinen & DI Esa Saukkonen

Hakusanat: puumuovikomposiitit, kytkentäaineet, rajapinnan adheesio

Puumuovikomposiittien valmistuksessa yhdistetään kaksi toisistaan eroavaa materiaalia jolloin saadaan aikaan materiaalien ominaisuuksien ainutlaatuinen yhdistelmä. Polymeerimateriaaleina käytetään pääasiassa erilaisia kestumouveja. Kuitumateriaaleina voidaan käyttää puujauhetta, sahanpurua, paperin- ja kartongin valmistuksessa käytettävää sellua, nanoselluloosaa tai muita puukuitumateriaaleja.

Polaarisen puukuidun ja polaarittoman muovimateriaalin välinen materiaalien rajapinnan adheesio on yleensä riittämätöntä, mikä vaikuttaa lopputuotteen ominaisuuksien heikkenemiseen. Kyseinen ongelma on pyritty ratkaisemaan käyttämällä erilaisia kytkentäaineita.

Tässä työssä keskitytään käsittelemään erilaisia puumuovikomposiittien kytkentäaineita, niiden toimintaa sekä vaikutuksia lopputuotteeseen. Lisäksi työssä esitellään myös puumuovikomposiittien valmistusmateriaaleja ja valmistusprosesseja.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
Degree Program of Chemical Engineering

Tilly Sainila

Coupling agents in wood-plastic composites

Bachelor's thesis

2013

59 pages, 31 figures, 8 tables and 1 annex

Examiner: Prof. (Tech.) Kaj Backfolk

Supervisor: M.Sc. (Tech.) Mika Pulkkinen & M.Sc. (Tech.) Esa Saukkonen

Keywords: wood-plastic composites (WPC), coupling agents, interface adhesion

Wood-plastic composites are made by combining two different kinds of materials to give a unique combination of properties. Many types of polymers mainly thermoplastics are used as matrix materials. Fibrous materials can be wood flour, saw dust, pulp fibers, nanocellulose or other types of wood fiber.

However wood-plastic composites have low properties due to inherent poor compatibility between hydrophobic plastic and hydrophilic fibers. Coupling agents can be used increasing the interfacial interactions between these materials.

The purpose of this work is to review the function of different kinds of coupling agents and to study the effects to the final product. Also most common materials and production processes for making wood-plastic composites are introduced.

Sisältö

LYHENTEET JA SYMBOLIT	3
1 JOHDANTO	5
2 PUUMUOVIKOMPOSIITIT	6
2.1 Kuitumateriaalit	7
2.1.1 Puujauhe	8
2.1.2 Luonnonkuidut	9
2.1.3 Nanoselluloosa	9
2.2 Polymeerimateriaalit	11
2.2.1 Polyeteeni	11
2.2.2 Polypropeeni	12
2.2.3 Polyvinyylikloridi	12
2.2.4 Polystyreeni	13
2.3 Komposiittien valmistusmenetelmät	13
2.3.1 Ekstruusio	14
2.3.2 Ruiskuvalu	16
2.3.3 Pultruusio	16
2.3.4 Ahtopuristus	17
3 KOMPOSIITTIMATERIAALIEN KYTKENTÄ	18
3.1 Fysikaaliset menetelmät	18
3.2 Kemialliset menetelmät	19
4 PUUKUIDUN JA POLYMEERIN ESIKÄSITTELY KYTKENTÄ- AINEELLA	20
4.1 Puukuidun ja matriisimateriaalin käsitteleminen kytkentäaineella	20
4.1.1 Kompaundointi	20
4.1.2 Sekoittaminen	20
4.1.3 Imeytys	21
4.1.4 Ruiskutus	21
4.2 Kuidun ja polymeerin modifiointi oksaskopolymeroinnilla	21
4.2.1 Säteilytys	21
4.2.2 Ksantogeenointi	22
4.2.3 Käsitteleminen maleaateilla	22

4.2.4 Asetylointi.....	22
5 KYTKENTÄAINEIDEN LISÄÄMINEN KOMPOSIITTIIN.....	22
5.1 Sekoituksen aikana tapahtuva päällystys.....	23
5.2 Esikäsitteily ennen sekoitusta.....	24
5.3 Osittainen esikäsitteily ja osittainen päällystys sekoituksen aikana.....	24
6 KYTKENTÄAINEET JA NIIDEN TOIMINTA.....	25
6.1 Akrylaatit.....	25
6.2 Amidit ja imidit.....	27
6.3 Anhydritit.....	29
6.4 Klooritriatsidi ja sen johdannaiset.....	32
6.5 Epoksidit.....	33
6.6 Isosyanaatit.....	34
6.7 Etyylivinyyliasetatti ja polyvinyyliasetatti.....	36
6.8 Silaanit ja titanaatit.....	37
6.9 Kitiini ja kitosaani.....	38
6.10 Hiilinanoputket.....	39
7 KYTKENTÄAINEEN VAIKUTUKSET KOMPOSIITTIIN.....	41
7.1 Vaikutukset materiaalin rakenteeseen.....	42
7.2 Muutokset lujuusominaisuuksissa.....	43
7.2.1 Vaikutukset vetolujuuteen ja taivutusjäykkyyteen.....	43
7.2.3 Vaikutukset taivutus- ja vetokertoimeen.....	48
7.3 Vaikutukset muihin ominaisuuksiin.....	52
7.3.1 Muutokset kosteusominaisuuksissa.....	52
7.3.2 Muutokset biologisissa ominaisuuksissa.....	53
7.3.3 Muutokset säänkesto- ja palonkesto-ominaisuuksiin.....	54
8 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	55
LÄHTEET.....	57
LIITTEET	
Liite I. Taulukoidut arvot kytkentäaineen vaikutuksista komposiitin ominaisuuksiin.	

LYHENTEET JA SYMBOLIT

AA	Etikkahappoanhydridi
AACA	2-diallyyliamino-4,6-dikloori- <i>s</i> -triatsidi
ASA	Alkyyli-sukkiinianhydridi
BC	Bakteerinanoselluloosa
BMI	Fenyleenibismaleiini-imidi
BO	Butyleenioksidi
BPP	Fenyleenibismaleiini-imidillä käsitelty polypropyleeni
CNT	Hiilinanoputki
CS ₂	Rikkihiili
EVA	Etyylivinyyliaasetatti
EVAl	Etyylivinyylialkoholi
GMA	Glysidyylietakrylaatti
HALS	Estetty amiinivalostabilisaattoriryhmä
HDPE	Korkean tiheyden polyeteeni
HEMA	Hydroksimetyylimetakrylaatti
HMDIC	Heksametyleenidi-isosyanaatti
LDPE	Matalan tiheyden polyeteeni
MA	Maleiinihapon anhydridi
MaPE	Maleiinihapon anhydridillä käsitelty polyeteeni
MaPP	Maleiinihapon anhydridillä käsitelty polypropeeni
MFC	Mikrofibrilloitu selluloosa
MWCNT	Moniseinäinen hiilinanoputki
NCC	Nanokiteinen selluloosa
OACA	2-oktyyliamino-4,6-dikloori- <i>s</i> -triatsidi

PE	Polyeteeni
PHA	Ftalaattihappoanhydridi
PLC	Polykaprolaktoni
PMAA	Polymetakryylihapo
PMPPIC	Polymetyleeni-polyfenyyli-isosyanaatti
PO	Propyleenioksidi
PP	Polypropeeni
PPG	Polypropyleeniglykoli
PP-KC	Polypropeenin ja mikrokiteisen valkaistun sulfiittiselluloosakuitujen muodostama komposiitti
PP-SC	Polypropeenin ja valkaistun sulfaattiselluloosakuitujen muodostama komposiitti
PS	Polystyreeni
PVA	Polyvinyyliasetaatti
PVC	Polyvinyylikloridi
SA	Sukkiinianhydridi
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi
SiH ₃ OH	Silanoli
SWCNT	Yksiseinäinen hiilinanoputki
TDI	Tolueenidi-isosyanaatti
TDIC	Tolueeni-2,4-di-isosyanaatti
WPC	Puumuovikomposiitti
β	Beeta
γ	Gamma
π	Pii

1 JOHDANTO

Puumuovikomposiitteja valmistaessa muovipolymeeri vahvistetaan puukuiduilla. Näitä vahvistettuja polymeeriseoksia käytetään pääasiassa kahdesta syystä. Joko kuiduilla vahvistettu polymeerimateriaali mahdollistaa halutun tuotteen edullisemman valmistuksen tai tarjoaa paremmat ominaisuudet lopputuotteelle verrattuna vahvistamattomaan polymeerimateriaaliin.

Puukuidut ovat yksi käytetyimmistä täyteaineista muovipolymeerien kanssa heti lasikuitujen jälkeen. Muovien hinnan nousu ja ympäristöarvojen muuttuminen vaikuttavat oleellisesti muovin käytön vähentämiseen. Puumuovikomposiitit ovat houkutteleva vaihtoehto, sillä niiden materiaalikustannukset ovat alhaiset, materiaalia on hyvin saatavissa ja valmistusprosessi on erittäin automatisoitu sekä mukautuu raakamateriaalin ominaisuuksien muuttuessa. (Lu et al. 2010, 1-2)

Kuitenkin polaarinen puukuitu ja polaarittomat muovimateriaalit ovat materiaaleina keskenään yhteensopimattomia. Tämä johtaa väistämättä huonoon materiaalien rajapinnan adheesioon. Kyseinen ongelma on pyritty ratkaisemaan käyttämällä erilaisia kytkentäaineita. Näiden kytkentäaineiden toiminta perustuu pääasiassa erilaisiin kemiallisiin reaktioihin rajapintojen välillä. Tässä työssä keskitytään käsittelemään erilaisia puumuovikomposiittien kytkentäaineita, niiden toimintaa sekä vaikutuksia lopputuotteeseen. Lisäksi työssä esitellään myös puumuovikomposiittien valmistusmateriaaleja ja valmistusprosesseja. (Lu et al. 2010, 23)

2 PUUMUOVIKOMPOSIITIT

Komposiitilla tarkoitetaan kahden tai useamman materiaalin yhdistelmää, jossa materiaalit toimivat yhdessä, mutta eivät ole sulautuneet tai lienneet toisiinsa. Komposiitin tarkoituksena on luoda kahdesta erilaisesta materiaalista lopputuote, joka on lähtömateriaalien ominaisuuksien ainutlaatuinen yhdistelmä. Komposiitin osat määritellään perinteisesti lujitteeksi ja matriisimateriaaliksi. Matriisi sitoo yhdistelmän kokonaisuudeksi, lujitteen tuodessa komposiitille haluttuja lujuusominaisuuksia. (Saarela et al. 2007, 17)

Puumuovikomposiitit (WPC) koostuvat erilaisten puukuitujen ja kerta- tai kestumuovin seoksesta. Kuidut toimivat lujitteena ja muovi muodostaa matriisin puukuitujen ympärille. Lisäksi komposiiteissa käytetään erilaisia täyte- ja apuaineita, joista kytkentäaineet ovat avainasemassa. Kuitupohjaiset komposiittimateriaalit eroavat perinteisistä komposiittimateriaaleista, sillä puukuidut ovat itsessään komposiittirakenteita. Tällöin rakennemateriaalit ovat erilaisia molekyylitasolla verrattaessa muihin komposiittimateriaaleihin sekä mekaanisesti eroteltavissa. Bulkkituotteessa rakennemateriaalit ovat kytkeytyneenä toisiinsa, mutta pysyvät niiden alkuperäisissä muodoissa. (Kim & Pal 2010, 1-4)

Puumuovikomposiitin valmistuksessa voidaan käyttää niin neitseellisiä kuin kierrätettyjä materiaaleja. Kierrätysmuovin käyttö puumuovikomposiiteissa on lisääntynyt huomattavasti viime aikoina ympäristöasenteiden muuttuessa. Kuitenkin käyttämällä neitseellisiä materiaaleja lopputuotteen koostumus on yhtenäisempi. (Kim & Pal 2010, 1-4) Puumuovikomposiitin materiaaleja on esitelty kuvassa 1.

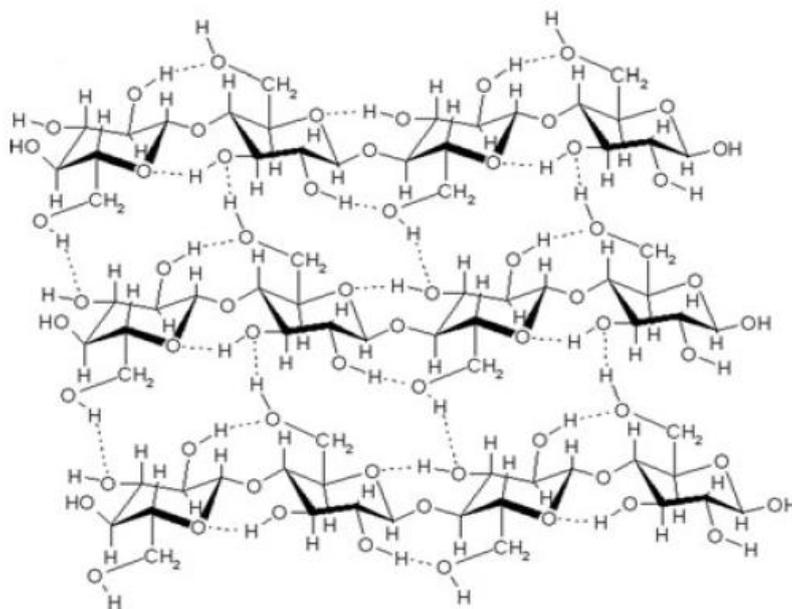


Kuva 1. Puumuovikomposiitin materiaaleja: oikealla puujauhetta, vasemmalla muovigranuleja ja alhaalla keskellä kytkentäainetta. (Mitsubishi Rayon America Inc. 2012)

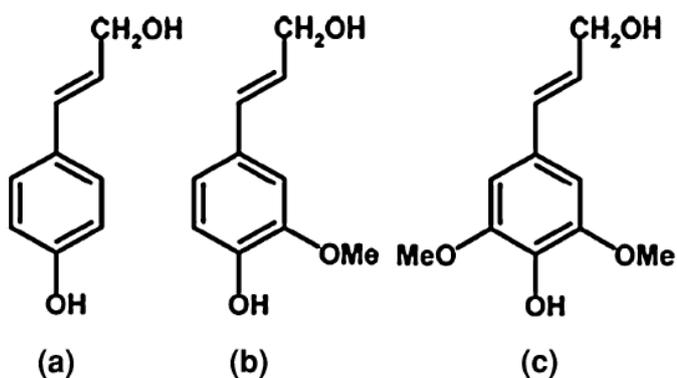
2.1 Kuitumateriaalit

Puukuidut toimivat hyvin täyteaineena vahvistamaan puumuovikomposiittia, koska se on jäykempää ja vahvempaa kuin muovi. Puukuidun osuus komposiitissa on yleensä noin 50 %, mutta sovelluskohteiden ja kuidun ominaisuuksien takia osuus voi vaihdella 10–70 % välillä. (Caulfield et al. 2005, 367) Koska kuitumateriaali voi olla huomattavasti muovia edullisempaa, puukuidun osuus puumuovikomposiitissa pyritään saamaan mahdollisimman korkeaksi.

Puukuitu koostuu pääasiassa selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Näiden osien molekyyli rakenne ja osuus kuitumateriaalista vaikuttavat huomattavasti puumuovikomposiittien valmistusprosessiin, -olosuhteisiin, käytettävien lisä- ja apuaineiden määrään ja laatuun sekä lopputuotteen ominaisuuksiin. Erityisesti käsiteltäessä kytkentäaineiden toimintaa puumuovikomposiiteissa selluloosan ja ligniinin rakenteet ovat oleellisia tekijöitä kytkentäreaktion kannalta. (Kim & Pal 2010, 1-14) Selluloosan ja ligniinin rakenteet on esitetty kuvissa 2 ja 3. Kytkentäreaktio tapahtuu yleensä kuvassa näkyviin hydroksyyli ryhmiin.



Kuva 2. Selluloosan molekyylytason rakenne. (Kim & Pal. 2010, 10)



Kuva 3. Ligniinin rakenteelliset osat a) *p*-kumaryylialkoholi b) koniferyylialkoholi c) sinapyylialkoholi. (Kim & Pal 2010, 13)

2.1.1 Puujauhe

Puumuovikomposiittien valmistuksessa yleisimmin käytetty kuitupohjainen materiaali on puujauhe. Puujauhe valmistetaan jauhamalla suurempia puupartikkeleita pienemmiksi. Puumuovikomposiiteissa käytettävän puujauheen partikkelikoko on yleensä 180–425 μm . Erittäin hienojakoisen puujauheen käyttö kasvattaa sulaviskositeettiä, mikä huonontaa

materiaaliseksi virtausominaisuuksia. Kuitenkin hienojakoisemmasta puujauheesta tehdyt puumuovikomposiitit ovat laadultaan tasaisempia ja yhtenäisempiä. Puumuovikomposiitteihin käytetty puujauhe saadaan joko suoraan metsäteollisuuden sivutuotteista, kuten sahatavarana tehtailta, tai suoraan puujauheen valmistajilta. (Clemons 2010, 269–271)

2.1.2 Luonnonkuidut

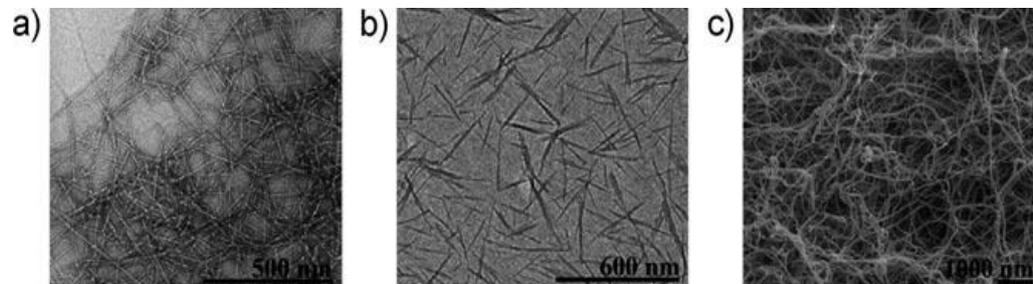
Pellava, kenaf, sisal ja juutti ovat puukuitujen ohella käytetyimpiä luonnonkuituja muovikomposiiteissa. Puukuitu on näistä käytetyin ja niin lehti- kuin havupuuta voidaan käyttää puumuovikomposiiteissa. (Clemons 2010, 213) Puukuitujen pituus-paksuussuhde on parempi kuin puujauheella, joten puukuidun käyttö puujauheen sijasta parantaa komposiitin mekaanisia ominaisuuksia, kuten lujuutta ja venymää. Puukuitujen käyttö kuitenkin vaikeuttaa valmistusprosessin toimintaa, sillä kuitujen alhainen irtotiheys vaikeuttaa syöttöä ja syötettävän materiaalin määrän mittaamista. Kuitujen pelletointi voi osaltaan helpottaa tätä ongelmaa. (Caulfield et al. 2005, 367)

Viimeaikoina myös sellun käyttö puumuovikomposiittien kuitumateriaalina on lisääntynyt. Sellun valmistajista mm. Rayonier Co. ja Creafill Fiber Co. ovat markkinoineet sellua käytettäväksi puumuovikomposiiteissa antamaan lopputuotteelle parempia lujuusominaisuuksia. (Caulfield et al. 2005, 367)

2.1.3 Nanoselluloosa

Mikro- ja nanoselluloosat ovat pieniä fibrillaarisia eli rihmamaisia tai sauvamaisia selluloosia, joiden ulkoisista mitoista ainakin yksi on alle 100 nanometriä. (Kangas 2012, 1) Käytännössä nanosellua voidaan valmistaa mekaanisesti, kemiallisesti tai bakteerien avulla lignoselluloosapohjaisista kasveista ja puusta. Nanoselluloosat jaetaan pääsääntöisesti mikrofibrilloituun- (MFC), nanokiteiseen- (NCC) ja bakteerinanoselluloosaan (BC). Nämä poikkeavat toisistaan niin materiaali- kuin toimintaominaisuuksiltaan ja näitä kaikkia voidaan käyttää puumuovikomposiittien materiaaleina. Kuitenkin nanoselluloosan osuus verrattuna polymeerin osuuteen komposiitista on yleensä pienempi kuin puujauheella ja puukuiduilla, koska nanomateriaaleilla on suurempi ominaispinta-ala. (Klemm 2011, 5439–5441) Kuvassa 4 on

esitetty mikrofibrilloidun-, nanokiteisen- ja bakteerinanoselluloosan mikroskooppikuvat.



Kuva 4. Transmissioelektronimikroskooppikuva a) mikrofibrilloidusta selluloosasta b) nanokiteisestä selluloosasta ja c) pyyhkäisyelektronimikrovalokuva bakteerinanoselluloosasta. (Klemm 2011, 5440)

Mikrofibrilloitua selluloosaa käytetään puumuovikomposiittien lujitemateriaalina tuomaan erityisesti lujuutta huokoisiin ja kevyisiin materiaaleihin. MFC:n pieni partikkelikoko, hyvät lujuus- ja kimmo-ominaisuudet tarjoavat kehittämisenarvoisia sovelluskohteita puumuovikomposiiteille. (Klemm 2011, 5446–5448) Tällä hetkellä mikrofibrilloitua selluloosaa käytetään komposiittirakenteissa lähinnä autoteollisuudessa paineistetuissa renkaissa ja puskurimateriaalina (Kangas 2012, 31).

Puumuovikomposiitin rakennemateriaalina käytetään myös nanokiteistä selluloosaa. Kuitenkin NCC:n kiteiden pieni koko ja kuitujen lyhyys ei tuo komposiittiin tarvittavia lujiteominaisuuksia. Nanokiteistä selluloosaa voidaan käyttää, jos se on pituudeltaan verrattavissa mikrofibrilloituun selluloosaan. (Klemm 2011, 5450–5453)

Bakteeriselluloosan käyttäminen puumuovikomposiittien materiaalina vaatii erilaiset valmistus- ja prosessimenetelmät kuin muissa esitellyissä kuitumateriaaleissa. Bakteeriselluloosa valmistetaan sokerimonomeerista polymeroinnin kautta erilaisten bakteerien avulla ja se koostuu pitkistä, kiemurtelevista fibrilleistä. Komposiitin valmistaminen bakteeriselluloosasta onnistuu lisäämällä polymeeriä suoraan kasvatusliuokseen, jolloin bakteeriselluloosafibrillien kasvaessa muodostuu sen ympärille

komposiittirakenne. Bakteriselluloosalla on korkea kimmokerroin, suuri ominaispinta-ala ja kiteisyysaste, joten se toimii hyvin komposiittien vahventimena. Kuitenkin bakteriselluloosan tämänhetkinen hinta on korkea, joten mahdolliset komposiittisovellukset rajoittuvat korkean lisäarvon tuotteisiin. (Kangas 2012, 32)

2.2 Polymeerimateriaalit

Monia erilaisia polymeerejä, kuten kesto- ja kertamuoveja sekä elastomeerejä, käytetään puumuovikomposiittien valmistuksessa. Karkeasti voidaan todeta, että puumuovikomposiiteissa käytetään yleensä kestumuoveja, koska kertamuovit eivät sovellu ekstruusioprosessiin. (Klyosov 2007, 66) Polymeerimateriaalin valinnassa on tärkeää kiinnittää huomio valmistusprosessin lämpötilaan. Puu alkaa hajota jo alle 200 °C lämpötilassa ja sen ominaisuudet alkavat heiketä jo huomattavasti aikaisemmin. (Klyosov 2007, 50) Koska kuitumateriaalin käyttö rajoittaa prosessin lämpötilan nostamista liian korkealle, puumuovikomposiitin materiaalina voidaan käyttää ainoastaan muoveja ja polymeerejä, joita voidaan prosessoida alle 200 °C:n lämpötilassa. (Kim & Pal 2010, 24)

2.2.1 Polyeteeni

Polyeteenit ovat käyttömäärältään suurin muoviryhmä. Polyeteenin ominaisuudet vaihtelevat laadun mukaan, joten käyttökohteita on myös huomattavan paljon. Sillä on alhainen sulamispiste, yleensä 106–130 °C, ja viskositeetti vaihtelee huomattavasti sulassa muodossa. Polyeteeni ei ime itseensä vettä ja se on kemiallisesti kestävä. Suhteellisen korkea vastustuskyky hapettumista vastaan mahdollistaa lisäaineiden käytön vähentämisen erityisesti ulkokäyttöön suunnattujen komposiittien valmistuksessa. Polyeteeni jaetaan korkean ja matalan tiheyden polyeteeniin ja niiden käyttökohteet vaihtelevat ominaisuuksien mukaan. (Järvinen 2008, 28–29)

Korkean tiheyden polyeteeniä (HDPE) käytetään pääasiassa puumuovikomposiiteissa, joiden käyttökohteena ovat erilaiset

pakkaussovellukset. HDPE:n kemiallinen kestävyys ja hyvä kosteuden estominaisuus ovat lähtökohtana erilaisten pakkausten valmistuksessa. Kuitenkin polyeteeniä ei voida käyttää pakkauksissa, jotka tarvitsevat happi tai hiilidioksidi tiiveyden. Koska HDPE on kemiallisesti kestävä, sitä käytetään myös erilaisten teollisuus- ja kotitalouskemikaalien pakkauksissa ja säilytysastioissa. (Kim & Pal 2010, 24)

Matalan tiheyden polyeteeniä (LDPE) käytetään vallitsevasti erilaisissa kalvosovelluksissa sen jäykkyyden, joustavuuden ja läpinäkyvyyden vuoksi. LDPE:n sulamispiste on matala, joten sitä käytetään sovelluksissa, missä tarvitaan kuumasaumausta. Pääsääntöisesti LDPE:tä käytetään valmistettaessa joustavia kalvoja, kansia ja pulloja sekä elektroniikkateollisuuden sovelluksissa. (Kim & Pal 2010, 24–25)

2.2.2 Polypropeeni

Polypropeeni (PP) on toiseksi käytetyin muovi komposiittimateriaaleissa. Polypropeeni kestää paremmin lämpöä kuin polyeteeni ja on helposti prosessoitavissa sekä sillä on parempi mittapysyvyys. Polypropeeni on myös kevyempi, vahvempi ja jäykempi verrattuna polyeteeniin. (Järvinen 2008, 40–41)

Polypropeenilla on erinomainen kemiallinen kestävyys, joten sitä käytetään erityisesti pakkausmateriaalina. PP:n veden sekä suola- ja happoliuosten kestävyys, tekee siitä hyvän vaihtoehdon erilaisille metallimateriaaleille. Polypropeenilla on myös korkea sulamispiste, joten sitä voidaan käyttää kuumien nesteiden pakkauksissa. (Kim & Pal 2010, 25) Yleisiä valmistusmenetelmiä ovat ekstruusio ja ruiskuvalu. Ekstruusiossa käytetään pääasiassa homopolymeerejä ja ruiskuvalussa muita tyyppisiä. (Järvinen 2008, 41–42)

2.2.3 Polyvinyylikloridi

Polyvinyylikloridilla (PVC) on erinomainen läpinäkyvyys, kemiallinen kestävyys, pitkäaikainen stabiliteetti sekä hyvä säänkesto ja vakaat sähköiset ominaisuudet. Vinyyliset tuotteet voidaan karkeasti jakaa jäykiksi ja

joustavaksi materiaaleiksi. Jäykkien materiaalien käyttökohteet ovat yleensä erilaiset rakennusmateriaalit kuten putket, liittimet, paneelit, lattiamateriaalit ja ikkunan karmit. PVC:tä käytetään putkissa ja liittimissä erityisesti sen vuoksi, että se kestää useita kemikaaleja, bakteereja ja mikro-organismeja sekä sillä on hyvä korroosiokestävyys ja jäykkyys. Joustavaa vinyyliä käytetään pääasiassa johtojen ja kaapeleiden päällyspotkien materiaaleina, erilaissa kalvoissa ja päällystysmateriaalina. PVC:tä käytetään puumuovikomposiiteissa esimerkiksi rakennusmateriaalien valmistamiseen. Tulevaisuudessa PVC:n käyttö luultavasti vähenee ympäristöarvojen merkityksen kasvaessa, koska poltettaessa polyvinylikloridia muodostuu myrkyllisiä kaasuja. (Kim & Pal 2010, 25)

2.2.4 Polystyreeni

Polystyreeni on monipuolinen polymeeri, jota voidaan käyttää kovana tai vaahdotettuna. Polystyreeni on kova, hauras ja kirkas. Kirkkaus mahdollistaa sen käytön sovelluksissa, joissa tarvitaan läpinäkyvyyttä, kuten lääke- ja elintarvikepakkauksissa, laboratoriovälineissä ja tietyissä elektronisissa sovelluksissa. Paisutetusta polystyreenistä (EPS) valmistetaan ekstruusiolla levyjä, jotka lämpömuovataan pakkauksiksi elintarvikkeille. EPS:stä voidaan myös suoraan muovata kuppeja ja säilytysastioita. Näitä molempia käytetään laajasti mm. pikaruokaravintoloiden ruokapakkauksissa tuotteen keveyden, jäykkyyden ja hyvän lämmöneristyksen vuoksi. (Kim & Pal 2010, 25)

2.3 Komposiittien valmistusmenetelmät

Puumuovikomposiittien valmistuksessa on kiinnitettävä erityishuomiota valmistettavan tuotteen käyttötarkoitukseen ja käytettäviin materiaaleihin. Perinteisesti kaikkien komposiittien valmistuksessa keskitytään yhdistämään matriisimateriaali, lujite, näiden materiaalien adheesiota edistävä kemikaali sekä muita erilaisia lisäaineita. (Kim & Pal 2010, 59) Puumuovikomposiittien valmistuksessa erityisongelmaksi muodostuvat yleensä matriisimateriaalin ja kuitumateriaalin välinen huono adheesio rajapinnalla sekä kuitujen epätasainen

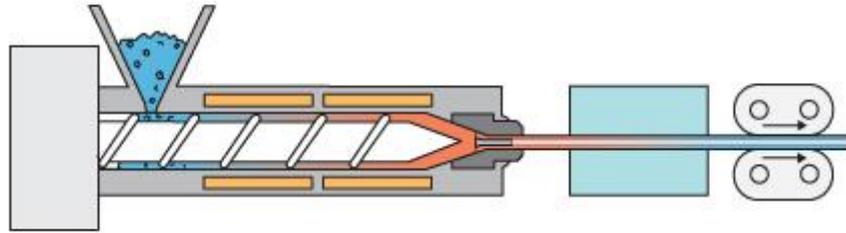
sekoittuminen matriisimateriaaliin (Klyosov 2007, 162). Tämän vuoksi valmistusprosessien optimointi on erittäin oleellista.

Käytännössä valmistusprosessi on kolmiosainen. Ensimmäisessä vaiheessa kuitumateriaali kuivataan ja mahdollisesti käsitellään kemikaaleilla. Tämän jälkeen materiaalit eli kuitu, matriisimateriaali ja kemikaalit sekoitetaan keskenään, minkä jälkeen sekoitettusta materiaalista muodostetaan haluttu tuote. Sekoittamista varten on olemassa useita erilaisia prosesseja, jotka toimivat joko panos- tai jatkuvatoimisina prosesseina. (Caulfield et al. 2005, 370)

Puumuovikomposiittien prosessointimenetelmät muistuttavat käytännössä perinteisten muovimateriaalien valmistusta. Jotta kahden eri materiaalin sulautuminen olisi mahdollisimman tehokasta, prosessin täytyy olla jatkuvatoiminen. Myös puumuoviseoksen korkea sulaviskositeetti aiheuttaa vaatimuksia laitteistolle. (Caulfield et al. 2005, 370–371)

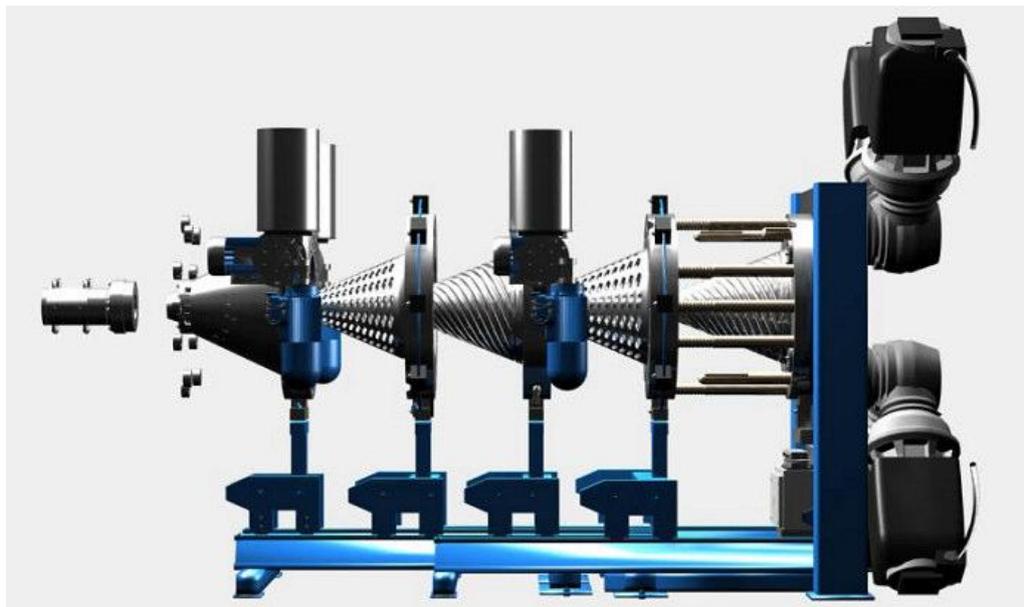
2.3.1 Ekstruusio

Ekstruusiossa eli suulakepuristuksessa ekstruuderin tarkoitus on sulattaa polymeeri ja sekoittaa komposiitin materiaalit prosessissa, jota kutsutaan kompaundoinniksi (Kim & Pal 2010, 69). Käsiteltävä raaka-aine plastisoidaan ja muotoillaan suulakkeella halutun muotoiseksi tuotteeksi. Materiaali syötetään syöttösuppilosta ruuville, joka tiivistää, siirtää ja lopuksi plastisoi sekä homogenisoi materiaalin. Tämän jälkeen materiaali puristetaan suulakkeen läpi. Ekstruuderit voivat olla yksi- tai kaksiruuvisia. (Saarela et al 2007, 189–190) Suurin osa valmistetuista puumuovikomposiiteista tehdään juuri ekstruusiolla. (Caulfield et al. 2005, 371) Kuvassa 5 on esitetty ekstruuderin poikkileikkaus.



Kuva 5. Ekstruuderin poikkileikkaus. (Muovimuotoilu, ekstruusio 2012)

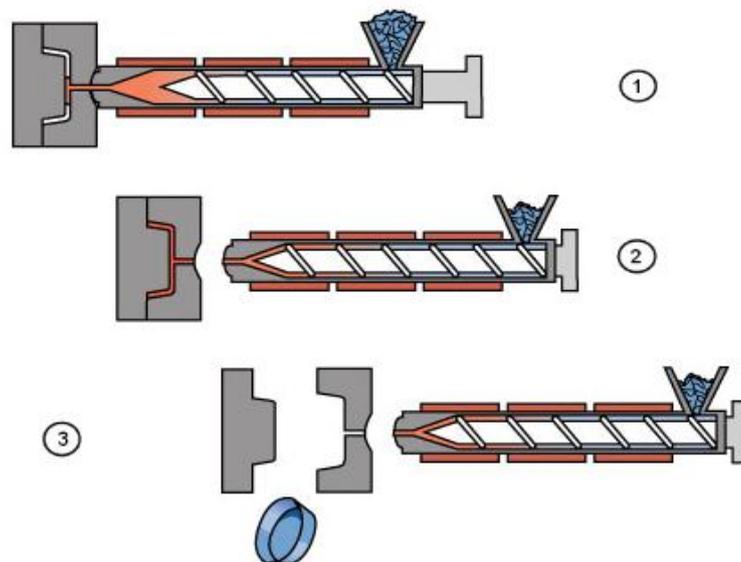
Puumuovikomposiittien valmistukseen on myös kehitetty erityisiä ekstruusiolaitteistoja. Esimerkkinä tästä on mm. Conenor Oy:n kehittämä Conex Wood Extruder-linja. Ekstruuderissa eturoottorista tuleva WPC-massa ympäröi takaroottorilta tulevan massan koneen sisällä putkimaiseksi kaksikerrosvirtaukseksi, joka muotoillaan suuttimella haluttuun lopputuotteen muotoon esim. profiiliksi tai levyksi. Erikoista Conex Wood Extruder:ssa on sen kyky prosessoida komposiittimateriaaleja, jotka sisältävät jopa 80 paino- % kuitumateriaalia sekä kuiduissa olevan kosteuden poistaminen prosessin aikana. (Conenor Oy 2005) Ekstruuderit on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Conex Wood Extruder. (Conenor Oy 2012)

2.3.2 Ruiskuvalu

Ruiskuvalu on yksi käytetyimmistä valmistusmenetelmistä puumuovikomposiittimateriaaleille. Ruiskuvalutuotteen raaka-aine syötetään syöttösuppilosta ja siirretään ruiskuvalukoneen ruuville. Materiaali siirretään ruuvilla eteenpäin ja samalla sitä lämmitetään kontrolloidusti varsinaista ruiskutustapahtumaa varten. Ruuvi liikkuu eteenpäin ja työntää massan muottiin, jossa lopullinen tuote muotoutuu. Lopuksi muotti aukeaa, suutin vetäytyy ja kappale poistetaan muotista. (Saarela et al. 2007, 176–177) Ruiskuvaluprosessin vaiheet on esitetty kuvassa 7.



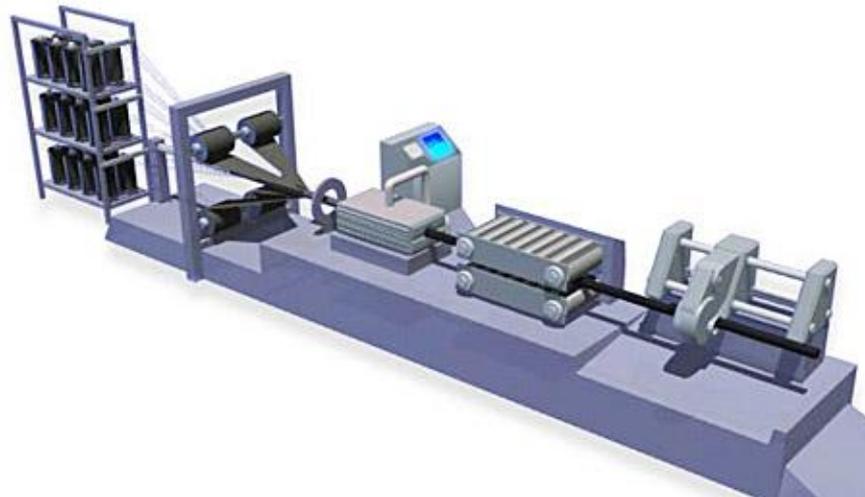
Kuva 7. Ruiskuvalun vaiheet. (1) Sulan materiaalin työntäminen ruuvin avulla muottiin. (2) Kappaleen jäähtyminen. (3) Muotin avaaminen ja kappaleen poisto. (Muovimuotoilu, ruiskuvalu 2012)

Ruiskuvalu prosessin optimointi on haasteellinen tehtävä ja prosessiparametrit ovat tärkeä osa puumuovikomposiittien valmistusta. Parametrien optimoinnin haasteellisuus johtuu prosessin osien irrallisuudesta ja monimutkaisuudesta. Prosessiolosuhteet vaikuttavat oleellisesti valmistettavaan tuotteeseen, joten optimointi vaatii paljon kokeellista tutkimusta. (Kim & Pal 2010, 68–69)

2.3.3 Pultrusio

Pultrusio eli suulakeveto on jatkuvatoiminen profiilien ja putkien valmistusmenetelmä. Pultrusiossa kostutetut lujitteet vedetään puolakehikon

kautta lämmitetyn suulakkeen läpi, jolloin kappale saa muotonsa ja kovettuu. Prosessin loppuosassa suoritetaan tarvittaessa jäähdytys ja valmis tuote katkaistaan halutun mittaiseksi. (Saarela et al. 2007, 186) Pultruusiolaitteisto on esitetty kuvassa 8.

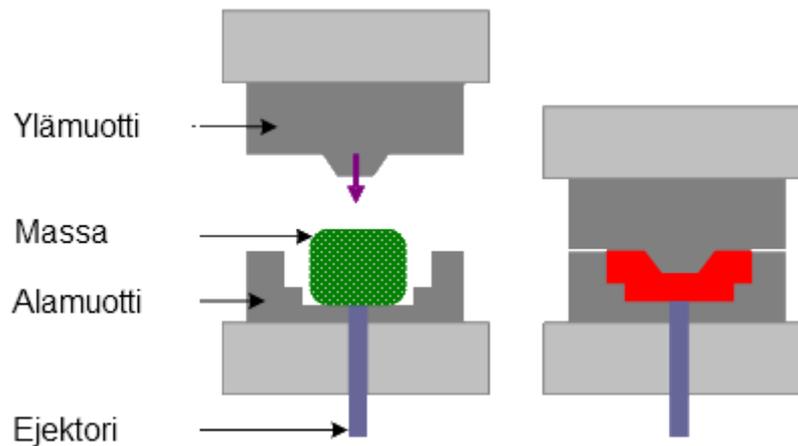


Kuva 8. Pultruusiolaitteisto. (Excel Oyj 2012)

2.3.4 Ahtopuristus

Ahtopuristuksessa käytetään erilaisia suljettuja muotteja ja puristinta. Puristustapahtuma on kolmivaiheinen. Raaka-aine asetetaan avattuun muottiin, jonka jälkeen muotti suljetaan. Tällöin kappale muotoutuu muottionkalon mukaiseksi. Viimeisessä vaiheessa muodostunut kappale kovetetaan. (Saarela et al. 2007, 180)

Puristimet rakentuvat kahdesta puristinlevystä, jotka voidaan halutessa lämmitellä. Puristusmuotin puoliskot on kiinnitetty levyihin ja puristusvoima tuotetaan yleensä hydraulisesti. Puristuksen voima ja nopeus riippuvat käsiteltävästä materiaalista ja valmistettavasta tuotteesta. Valmistettavien tuotteiden muotit voivat olla suurimmillaan noin kaksi neliometriä. Prosessiparametrien optimoiminen on siis tärkeää tuotteen toimivuuden kannalta. (Saarela et al. 2007, 180) Ahtopuristin on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Ahtopuristimen osat ja sen toiminta. (Molding Processes 2007)

3 KOMPOSIITTIMATERIAALIEN KYTKENTÄ

Puumuovikomposiitti koostuu kahdesta toisistaan hyvin erilaisesta materiaalista, jotka ovat erilaisia rakenteen ja ominaisuuksien suhteen. Kuitujen hydrofiilinen luonne hylkii hydrofobisia muoveja, joten yhteensopivuutta pyritään lisäämään erilaisilla fysikaalisilla ja kemiallisilla käsittelyillä. (Kim & Pal 2010, 23–24) Tässä työssä keskitytään tarkastelemaan kemiallisia menetelmiä ja etenkin kytkentäaineiden käyttöä sekä toimintaa puumuovikomposiittien valmistuksessa.

3.1 Fysikaaliset menetelmät

Hydrofobinen kertamuovi voidaan tehdä hydrofiiliseksi plasmakäsittelyllä tai korkean energian pintakäsittelyillä, joita ovat mm. ioni-istutus, elektronisäde- ja lasersädekäsittely. Tällöin käsittely vaikuttaa happea luovuttaviin ryhmiin, kuten hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmiin. Fysikaaliset menetelmät eivät muuta materiaalin kemiallista koostumusta, mutta vaikuttavat rakenteellisiin ja pinnan ominaisuuksiin. Kuitenkin nämä prosessit ovat kustannuksiltaan

kalliita, joten niitä sovelletaan pääasiassa tutkimustarkoituksiin. (Kim & Pal 2010, 23–24)

3.2 Kemialliset menetelmät

Materiaalien yhteensopivuutta tehostetaan myös käyttämällä erilaisia kemikaaleja, jotka muuttavat kuitu- tai matriisimateriaalia. Yleensä nämä kemikaalien ja puukuidun väliset reaktiot ovat yksinkertaisia eivätkä vaadi erityisiä prosessivaiheita. Käytetyt kemikaalit, kuten alkalit, permanganaatit, isosyanaatit ja peroksidit, lisäävät hapen määrää materiaalin pinnalla. Tällöin polymeerin ja kuidun välinen vuorovaikutus lisääntyy. (Kim & Pal 2010, 24)

Puukuitujen ja polymeerin välistä vuorovaikutusta voidaan parantaa käyttämällä erilaisia kytkentäaineita. Kytkentäaineiden käyttö puumuovikomposiitin valmistuksessa vähentää luontaista materiaalien toistensa hylkimistä. Kytkentäaineiden tavoitteena on saada komposiittimateriaalista mahdollisimman homogeeninen. (Kim & Pal 2010, 26)

Kytkentäaineet toimivat sidosaineena, joka muodostaa kytköksen puukuidun ja polymeerin välille. Kytköksen muodostuminen tapahtuu kovalenttisen sidoksen muodostumisena, polymeeriketjun kietoutumisena tai toissijaisten vuorovaikutusten, kuten vetysidosten, avulla. (Kim & Pal 2010, 26)

4 PUUKUIDUN JA POLYMEERIN ESİKÄSITTELY KYTKENTÄAINEELLA

Puumuovikomposiittia valmistettaessa on erittäin oleellista, että kuitu- ja/tai polymeerimateriaali esikäsitellään käytettävällä kytkentäaineella. Esikäsitelyprosessi riippuu olennaisesti käytettävistä materiaaleista ja lopputuotteen käyttökohteesta.

Kukin kytkentäaine reagoi joko kuitumateriaalin tai polymeerimatriisin kanssa, joten esikäsitelyprosessit on jaettu kytkentäaineen reologian perusteella. Kytkentäaineella joko päällystetään puukuitumateriaali tai kytkentäaineen avulla muokataan puukuidun tai matriisimateriaalin pintaa. Pinnan muokkaus tapahtuu oksaskopolymeroinnilla. (Lu et al. 2000, 94)

4.1 Puukuidun ja matriisimateriaalin käsitteleminen kytkentäaineella

Kytkentäaine reagoi puukuidun hydroksyyliyhymien kanssa ja sen rakenne muistuttaa lineaarista matriisimateriaalin polymeeriketjua. Tämän vuoksi kytkentäaine muodostaa sidoksen myös matriisimateriaalin kanssa. Päällystäminen voidaan tehdä kompaundoinnilla, sekoittamisella, imeytyksellä tai ruiskutuksella. (Lu et al. 2000, 94)

4.1.1 Kompaundointi

Kompaundoinnissa kytkentäaine sekoitetaan puukuitujen ja polymeerimatriisin kanssa korkeassa lämpötilassa ekstruuderissa. Kompaundointia käytetään yleensä sulasekoitusprosessissa. (Lu et al. 2000, 94)

4.1.2 Sekoittaminen

Sekoitusprosessissa kuitumateriaali ja/tai polymeerimateriaali päällystetään kytkentäaineella telamylyssä tai magneettisekoittajalla matalassa tai korkeassa lämpötilassa. (Lu et al. 2000, 94)

4.1.3 Imeytys

Imeytyksessä kuitumateriaali voidaan aluksi kyllästä kytKentäaineella. Kyllästyksessä kytKentäaine on liuoksessa, jossa on lisäksi myös erilaisia lisäaineita ja aloitekatalyyttejä. Tämän jälkeen kyllästetty kuitumateriaali poistetaan liuoksesta ja asetetaan polymeerimatriisimateriaalien väliin. Imeytyksessä kytKentäaine jakautuu tasaisesti materiaalin rajapinnalle, mutta kyllästyksen aikana on haasteellista säätää ja hallita kytKentäaineen määrää. (Lu et al. 2000, 94)

4.1.4 Ruiskutus

Ruiskutuksessa kytKentäaineet emulgoidaan ja ruiskutetaan puukuidun pintaan. Ruiskutus sopii puukuidun ja polymeerimatriisin esipäälylytämiseen ennen komposiitin sekoitusprosessia. Ruiskutusprosessissa kytKentäaine jakautuu tasaisesti käsiteltävän materiaalin pintaan, joten kytKentäreaktio on tällöin tehokas. (Lu et al. 2000, 94)

4.2 Kuidun ja polymeerin modifiointi oksaskopolymeroinnilla

Oksaskopolymeroinnin aikana kytKentäaineet joko ristisilloittavat osan matriisimateriaalista puukuidun pintaan muodostaen polaarittoman kopolymerin tai oksastavat sen polaaristen monomeerien kanssa muodostaen oksaskopolymerin. Tällöin adheesio kuidun ja matriisimateriaalin rajapinnalla tehostuu. Puumuovikomposiiteissa käytetään useita oksastusmenetelmiä, joista yleisimpiä ovat säteilytys, ksantogointi, asetylointi sekä käsittely maleaateilla. (Lu et al. 2000, 94–95)

4.2.1 Säteilytys

Tavanomainen menetelmä oksastaa monomeerit kuitumateriaaliin on käyttää korkeataajuisia säteilyä. Yleensä käytetään joko β - tai γ -säteilyä vapaaradikaalikatalyytin läsnäollessa. Esimerkiksi vinyyli- ja styreenimonomeerien polymeroinnissa puukuitukomponenttien kanssa, voidaan käyttää γ -säteilyä. (Lu et al. 2000, 95)

4.2.2 Ksantogenointi

Ksantogenoinnissa puukuidut höyrytetään aluksi rikkihiilellä (CS₂) peroksidi-rauta-ionin toimiessa reaktion katalysoivana voimana. Ksantogenoidut kuidut sekoitetaan tämän jälkeen monomeerien kanssa, jolloin muodostuu oksaskopolymeerejä. Tämä menetelmä on laajasti käytössä puumuovikomposiittien kuitumateriaalin esikäsittelyssä. (Lu et al. 2000, 95)

4.2.3 Käsittely maleaateilla

Maleaattikäsittelyssä maleiinihapon anhydridiä käytetään muokkaamaan polymeerin matriisia vapaaradikaalikatalyytin läsnä ollessa. Maleiinihapon anhydridi oksastetaan käsittelyssä puukuidun pintaan. (Lu et al. 2000, 95)

4.2.4 Asetylointi

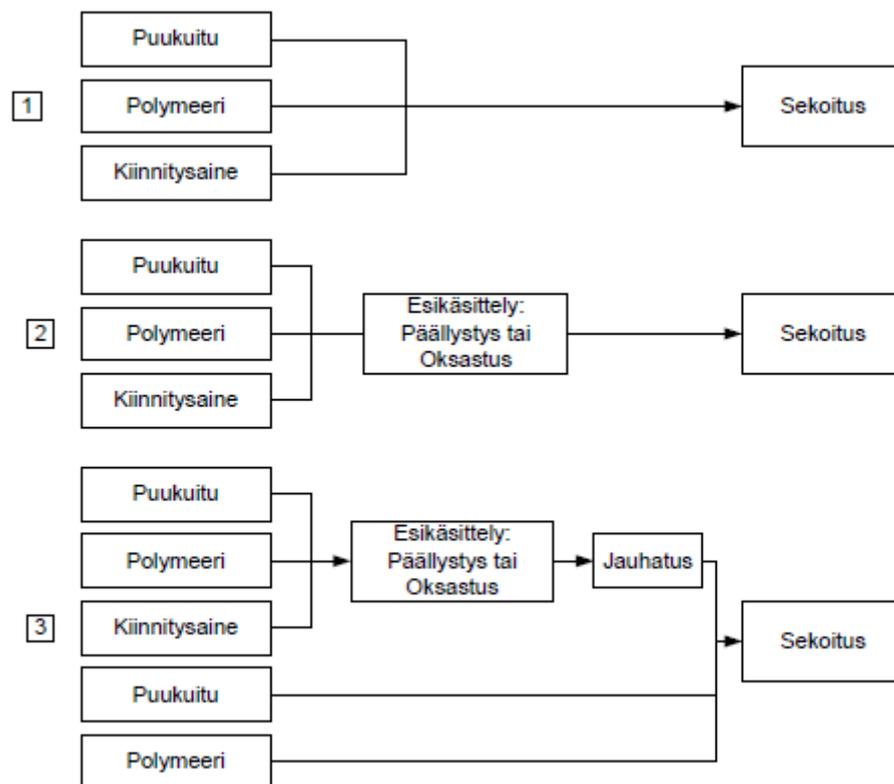
Puukuidun asetointi asetaattianhydridillä tehdään pääasiassa nestemäisessä reaktioseoksessa. Reaktiossa asetaattianhydridin kanssa puukuidun yksi hydroksyyli-ryhmä korvautuu asetaattianhydridillä, jolloin sivutuotteena saadaan etikkahappoa. (Rowell 2005, 386)

Asetointi suoritetaan yleensä käyttämällä rajoitettua määrää nestemäistä asetaattianhydridiä. Reaktiossa ei käytetä katalyyttiä eikä apuliuottimia. Kemikaalien vähäisen käytön vuoksi reaktioseosta tarvitsee lämmittää vähemmän reaktion aikana sekä kemikaalien puhdistus ja talteenotto on vähäisempää reaktion jälkeen. Reaktiossa tarvitaan myös vähäinen määrä etikkahappoa turvottamaan kuidun seinämää. (Rowell 2005, 386–387)

5 KYTKENTÄAINEIDEN LISÄÄMINEN KOMPOSIITTIIN

Kuitumateriaalin ja polymeerin sekoitusprosessit jaetaan yleensä kolmeen eri tyyppiin. Puukuitu ja polymeeri voidaan päällystää suoraan kytkentäaineilla sekoituksen aikana tai esikäsitellä ennen sekoitusta kokonaan tai osittain. Riippuen tuotettavasta puumuovikomposiitista, saatavilla olevista prosessilaitteista ja teknologiasta kytkentäaineen lisääminen optimoidaan

tarpeen mukaiseksi. Myös käytetyt esikäsittelyprosessit vaikuttavat lisäysprosessin valintaan. Kuvassa 10 on esitetty prosessikaavio, joka kuvaa mahdollisia kytkentäaineen lisäystapoja ennen sekoitusprosessia. (Lu et al. 2000, 95–96) Suurimpana ongelmana kytkentäaineen lisäyksessä on saada kytkentäaine tasaisesti tuotteeseen.



Kuva 10. Kytkentäaineen lisääminen puumuovikomposiittiin. (Lu et al. 2000, 96)

5.1 Sekoituksen aikana tapahtuva päälystys

Yksinkertaisin vaihtoehto kytkentäaineen lisäämisessä kuitu- ja polymeerimateriaaliin on sekoituksen aikana tapahtuva päälystys. Puukuitu, polymeeri ja kytkentäaine lisätään samanaikaisesti sekoitukseen, jolloin kytkentäaineesta riippuen, kytkentäaine joko vaikuttaa kuitumateriaaliin tai polymeeriin. (Lu et al. 2000, 96)

5.2 Esikäsitely ennen sekoitusta

Puukuitu tai polymeeri voidaan esikäsitellä kytkentäaineella ennen materiaalien sekoitusta. Puukuitu päällystetään kytkentäaineella tai vaihtoehtoisesti kuitu ja polymeeri voidaan modifioida oksaskopolymeroinnilla. Tämän kaltainen prosessi on luonnollisesti riippuvainen käytetystä kytkentäaineesta sekä kuitumateriaalin ja polymeerin materiaalivalinnoista. (Lu et al. 2000, 96)

5.3 Osittainen esikäsitely ja osittainen päällystys sekoituksen aikana

Tehokkain, mutta myös monimutkaisin kytkentäaineen lisäysprosessi koostuu puukuidun ja polymeerin osittaisista esikäsitelyistä ja päällystyksistä. Osa puukuidusta ja polymeeristä käsitellään, eli puukuitu ja polymeeri päällystetään kytkentäaineella tai vaihtoehtoisesti kuitu ja polymeeri voidaan modifioida oksaskopolymeroinnilla. Tämän jälkeen käsitelty puukuitu-polymeeri massaseos jauhetaan. Jauhimessa käytetyin seulan silmäkoko on yleensä 20 mm, jolloin tuotettu massaseos sopeutuu sulasekoituksen muodostamiseen. Tämä tuotettu seos sekoitetaan käsittelemättömän puukuidun ja polymeerin kanssa. (Lu et al. 2000, 96)

Kaksivaiheisella prosessilla on monia positiivisia vaikutuksia niin lopputuotteelle kuin prosessin vaatimille lähtöaineille. Kytkentäaineen lisääminen kaksivaiheisella prosessilla lisää liittymäpinta-alaa, jolloin kuitujen ja polymeerin välinen adheesio paranee. Tämän vaikutuksesta lopullisen puumuovikomposiitin mekaaniset ominaisuudet paranevat. Yleensä monivaiheisessa prosessissa tarvitaan vähemmän kytkentäainetta ja sekoitukseen käytetty aika vähenee huomattavasti. (Lu et al. 2000, 96) Kuitenkin prosessin optimoiminen voi olla hankalaa, sillä ideaalisten sekoitussuhteiden sekä kuitumateriaalin ja polymeerin massamäärän selvittäminen voi olla haasteellista.

6 KYTKENTÄAINEET JA NIIDEN TOIMINTA

Puumuovikomposiittien valmistuksessa käytettyjä kytkentäaineita on olemassa yli 40. Kytkentäaineet voidaan jakaa orgaanisiin, epäorgaanisiin ja molempien ominaisuuksien omaavien kytkentäaineiden ryhmiin.

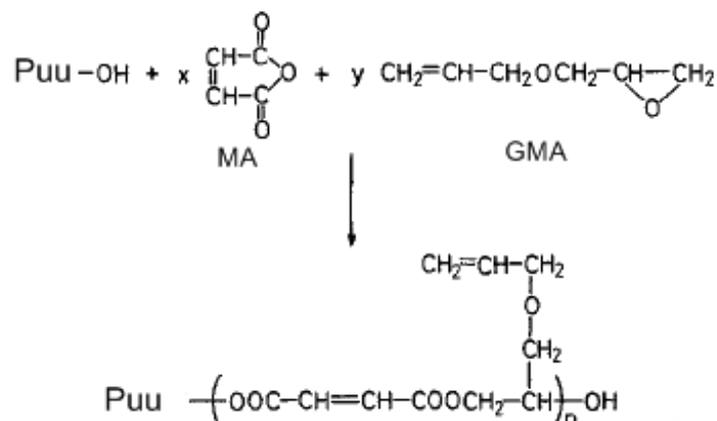
Orgaanisilla kytkentäaineilla on bi- tai monifunktionaalisia ryhmiä molekyylirakenteessa. Nämä funktionaaliset ryhmät, kuten isosyanaattien ($-N=C=O$), maleiinihapon anhydridien $[-(CO)_2 O-]$, ja diklooritriatsidin johdannaisten ($-Cl-$) reagoivat kuitumateriaalin polaaristen ryhmien kanssa. Polaarisia ryhmiä ovat pääsääntöisesti hydroksyyli-ryhmät selluloosan ja ligniinin rakenteessa ja yhdessä kytkentäaineen kanssa ne muodostavat kovalenttisen- tai vetysidoksen. Vaihtoehtoisesti orgaaniset kytkentäaineet voivat muokata polymeerin matriisia oksaskopolymeroisoinnilla, mikä johtaa voimakkaaseen adheesioon rajapinnalla. (Lu et al. 2000, 92)

Epäorgaaniset kytkentäaineet toimivat puolestaan dispergointiaineina torjumalla puukuidun pinnan polaarisuutta sekä parantamalla puukuidun ja polymeerin yhteensopivuutta. (Lu et al. 2000, 92)

6.1 Akrylaatit

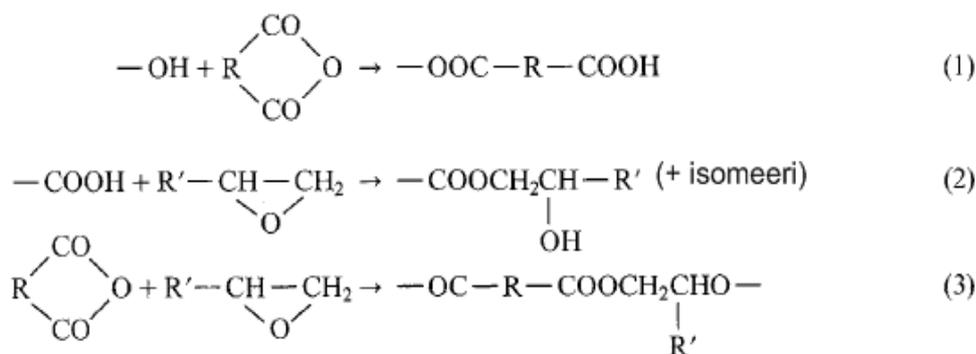
Glysidyyli-*metakrylaatti* (GMA) ja hydroksimetyyli-*metakrylaatti* (HEMA) ovat vanhimmat ja käytetyimmät kytkentäaineet puumuovikomposiiteissa. Kaupallisesti nämä kytkentäaineet ovat saatavissa terpolymeereinä. (Kim & Pal 2000, 28–29)

Akrylaattien tehoa voidaan edelleen parantaa oligoesteröinnillä, jolloin akrylaatti esteröidään maleiinihapon anhydridillä. Tällä tavoin puukuidun pintaan saadaan hydrofobisia ryhmiä. Kuitumateriaali reagoi yhdessä maleiinihapon anhydriin ja glysidyyli-*metakrylaatin* kanssa. Reaktion perusmalli on esitetty kuvassa 11. (Matsuda et al. 1988, 21–22)



Kuva 11. Puukuidun oligoesteröinti maleiinihapon anhydridillä. (Matsuda et al. 1988, 22)

Puun hydroksyyliiryhmät reagoivat maleiinihapon anhydridin kanssa, jolloin syntyy esteröity karboksyyliiryhmä puun pintaan. Nämä karboksyyliiryhmät luovat mahdollisuuden ketjureaktion syntymiseen. Glysidyylimetakrylaatti muodostaa uuden hydroksyyliiryhmän karboksyyliiryhmään. Seuraavaksi hydroksyyliiryhmät muodostavat uudelleen karboksyyliiryhmän puun pintaan. Nämä lisäysreaktiot toistuvat vuorotellen, jolloin muodostuu oligoesteröityjä kuituja. Tapahtuvat reaktiot ovat esitetty yksityiskohtaisesti kuvassa 12. (Matsuda et al. 1988, 24–25)

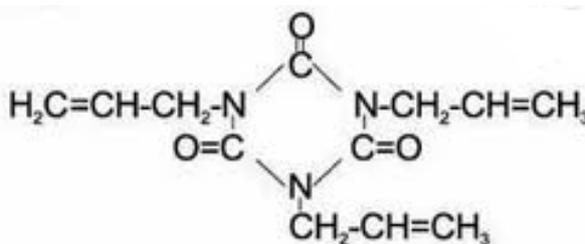


Kuva 12. Oligoesteröinnissä tapahtuvat reaktiot. (1) Esteröidyn karboksyyliiryhmän muodostuminen hydroksyyliiryhmän ja maleiinihapon anhydridin välisessä reaktiossa. (2) Hydroksyyliiryhmän muodostuminen karboksyyliiryhmän ja glysidyylimetakrylaatin välisessä reaktiossa. (3) Hydroksyyliiryhmän muodostuminen maleiinihapon anhydridin ja glysidyylimetakrylaatin välisessä reaktiossa. (Matsuda et al. 1988, 24)

Jotta tapahtuvasta reaktiosta saataisiin mahdollisimman suotuisa oligoesteröinnille, esteröidyn puukuidun karboksyyliiryhmien konsentraation on oltava mahdollisimman suuri. Tämän vuoksi on olennaista, että kuidussa esiintyy paljon vapaita hydroksyyliiryhmiä. Tällöin MA voi reagoida OH-ryhmien kanssa muodostaen karboksyyliiryhmiä, jonka jälkeen oligoesteriketjut muodostavat sidoksen puukuidun matriisin kanssa. Lisäksi, kun hydroksyyliiryhmien konsentraatio tiedetään, voidaan näennäinen oligoesteriketjun pituus ennustaa. Tämän takia on suotuisaa, että puukuidun ja maleiinihapon reaktion konversio etenee mahdollisimman lähelle maksimia, ennen kuin glysidyyliimetakrylaatti lisätään reaktioon. (Matsuda et al. 1988, 24–25)

6.2 Amidit ja imidit

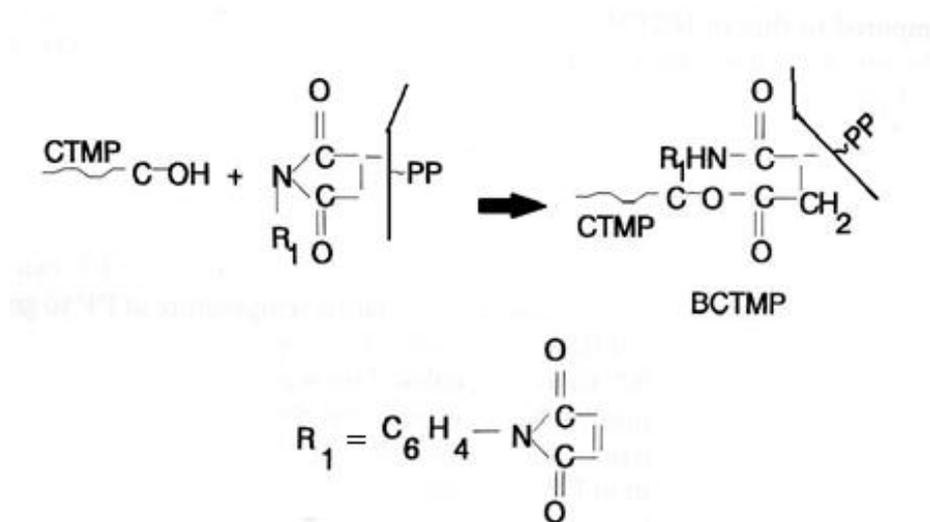
Amidejä ja imidejä käytetään kytkentäaineena puumuovikomposiiteissa. Esimerkiksi puujauhe ja kuidut voidaan käsitellä fenyleenibismaleiini-imidillä (BMI), jolloin materiaalien rajapinnan ominaisuudet muuttuvat. BMI:tä käytetään kytkentäaineena etenkin silloin, kun kuitumateriaalin selluloosapitoisuus on suuri. Tämän takia BMI sopii käytettäväksi nanoselluloosan kanssa. (Kim & Pal 2010, 29–30) BMI:n rakennekaava on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Fenyleenibismaleiini-imidin rakenne. (Tjskl 2012)

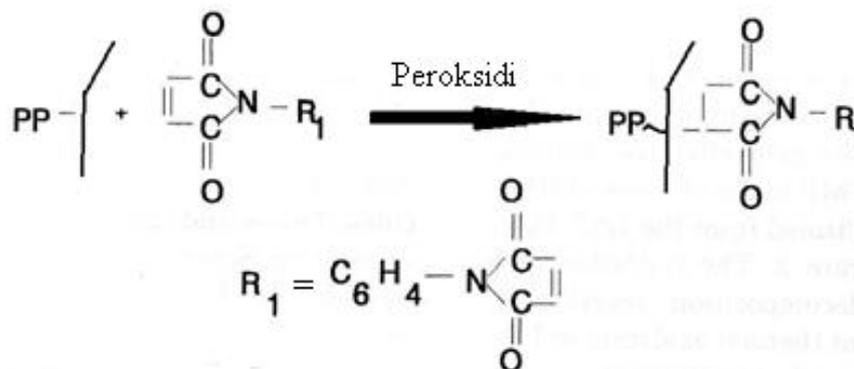
Kuitumateriaalin muokkaus fenyleenibismaleiini-imidillä tapahtuu isopropanoliliuoksessa huoneenlämmössä. Yleensä kuitumateriaali tyhjiökuivataan ennen käsittelyä, jolloin vesi poistetaan kuitumateriaalista

tyhjiössä höyrystämällä. Tämän jälkeen kuidun hydroksyyliiryhmät reagoivat BMI:n kanssa kuvan 14 mukaisesti. (Kim & Pal 2010, 30)



Kuva 14. Fenyleenibismaleiini-imidin reaktio kuitumateriaalin kanssa. (Sain & Kokta 1994, 1557)

Fenyleenibismaleiini-imidiä voidaan käyttää myös suoraan polymeerimateriaalin muokkaamiseen, etenkin käytettäessä polypropeenia. Valmistus tapahtuu kyllästämällä. Yleensä jauhettu polypropeeni käsitellään 5 %:lla BMI:llä peroksiesterikatalyytin läsnäollessa. Reaktio tapahtuu asetoniliuoksessa 135 °C lämpötilassa 3 tunnin aikana. (Kim & Pal 2010, 30) Reaktiossa polypropeeni osittain silloitetaan BMI:n avulla. Fenyleenibismaleiini-imidin hiili-hiili-kaksoissidos katkeaa, jolloin se pystyy luomaan sidoksen polypropeenin kanssa. (Sain & Kokta 1994, 1558) Polypropeenin reaktio BMI:n kanssa on esitetty kuvassa 15.

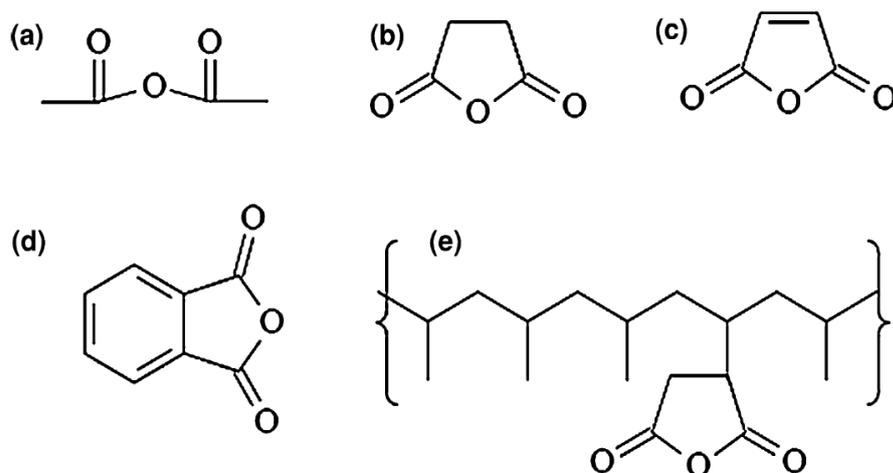


Kuva 15. Fenyleenibismaleiini-imidin reaktio polypropeenin kanssa. (Sain & Kokta 1994, 1557)

Fenyleenibismaleiini-imidin toimintaa kytkentäaineena voidaan tehostaa oksastamalla se polyolefiiniin, kuten matalan tiheyden polyeteeniin. Tällöin saadaan muodostettua kytkentäkemikaali (LDPE-g-BMI), jonka rakenne muistuttaa osaltaan niin kuitu- kuin matriisimateriaaliakin. Käyttämällä tämän tyyppistä polymeeriä kytkentäaineena molekyylissä on yksi tai monta polaarista ryhmää, jotka reagoivat kuidun hydroksyyli-ryhmien kanssa. Tällöin kuidun pintaan muodostuu pitkiä hydrofobisia ketjumaisia rakenteita, jotka mahdollistavat kuidun liittymisen polaarittomaan matriisimateriaaliin kytkentäaineen polyolefiini-osan avulla. (Kim & Pal 2010, 40)

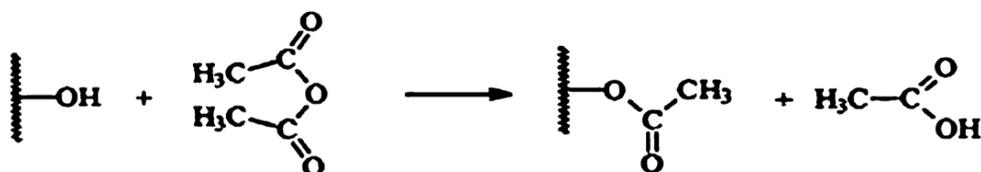
6.3 Anhydritit

Erilaisia anhydridejä, kuten etikkahappoanhydridiä (AA), alkyylisukkiinianhydridiä (ASA), sukkiinianhydridiä (SA), ftalaattihappoanhydridiä (PHA) ja maleiinihapon anhydridiä (MA), käytetään laajasti puumuovikomposiittien kytkentäaineina. Kuvassa 16 on esitetty erilaisia anhydridejä.



Kuva 16. Yleisimmin kytkentäaineina käytettyjen anhydridien rakennekaavat: a) etikkahappoanhydridi, b) sukkiinianhydridi, c) maleiinihapon anhydridi, d) ftalaattihappoanhydridi, e) PP-g-MA eli maleiinihapon anhydridillä käsitelty polypropeeni. (Kim & Pal 2010, 32)

Puukuitujen reaktio anhydridien kanssa noudattaa esteröinnin mekanismia, jolloin tapahtuu nukleofiilinen lisäysreaktio. Kuidun ja asetyyliryhmän välisessä reaktiossa kuidun seinämän hydroksyyliiryhmä korvautuu asetyyliryhmällä. Tämä tekee kuidusta hydrofobisen, jolloin prosessointi muovimatriisin kanssa on mahdollinen. Lisäksi käsittely lisää kuidun soluseinän suhteellista massamäärää, jolloin kuituun kytkettyjen asetyyliryhmien painoprosentin kasvu heikentää kuitujen biohajoavuutta. (Kim & Pal 2010, 31) Puukuidun esteröinti on esitetty kuvassa 17, jossa etikkahappoanhydridi toimii kytkentäaineena.

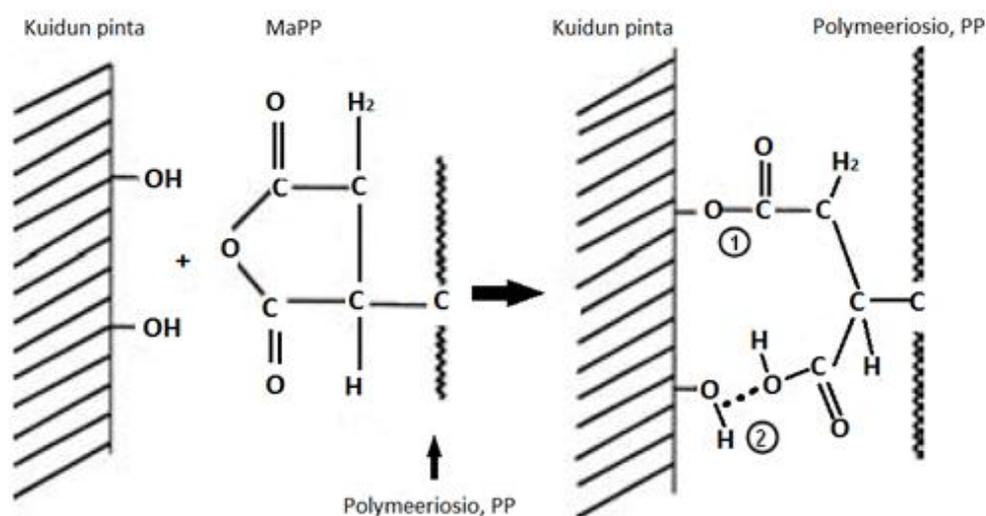


Kuva 17. Puukuidun hydroksyyliiryhmän reaktio etikkahappoanhydridin kanssa. (Kim & Pal 2010, 31)

Maleiinihapon anhydridi on anhydrideistä käytetyin kytkentäaine. MA on tyydyttymätön karbonyyliyhdiste, jossa on yksi hiili-hiili-kaksoissidos sekä kaksi karboksyyliiryhmää. Tämä konjugoitu rakenne lisää huomattavasti

reaktiivisuutta heterosyklisen kaksoissidoksen ja polymeerimatriisin välillä, jolloin muodostuu voimakas adheesio materiaalien rajapinnalla. Kuitenkin maleiinihapon anhydridin molekyyliketju on lyhyempi kuin polymeerimatriisin ja puukuitujen, minkä vuoksi MA ei sellaisenaan sovellu käytettäväksi kytkentäaineena. (Lu et al. 2000, 92–93) Tämän vuoksi suurin osa kaupallisista kytkentäaineista on maleiinihapon anhydridillä käsiteltyjä polyolefiinejä. Tällöin MA pitoisuus kemikaalissa on yleensä 1-6 %. (Klyosov 2007, 165)

Maleiinihapon anhydridillä käsitellyissä polyolefiineissä polyolefiininä on yleensä korkean tiheyden polyeteeni tai polypropeeni. Polyolefiini muodostaa kytköksen matriisimateriaalin kanssa, kun taas maleiinihapon anhydridi reagoi vahvasti kuitumateriaalin kanssa muodostaen kovalenttisen sidoksen tai vetytai ioni-sidoksen. (Klyosov 2007, 165) Esimerkiksi maleiinihapon anhydridillä oksastettu polypropeeni (MaPP) liittyy kuidun pintaan hydroksyyliyhmiin avulla. MaPP:n hiili-happi-sidos katkeaa ja muodostaa joko kovalenttisen- tai vety-sidoksen kuidun hydroksyyliyhmiin kanssa. Tämä reaktio on esitetty kuvassa 18. Tämän jälkeen polymeerimatriisi liittyy kytkentäaineen polymeeriosaan muodostaen pitkiä polymeeriketjuja. (Caulfield et al. 2005, 368)



Kuva 18. MaPP:n kytkentäreaktio kuidun pinnalla. (1) Kovalenttisen sidoksen muodostuminen. (2) Vetysidoksen muodostuminen. (Caulfield et al. 2005, 368)

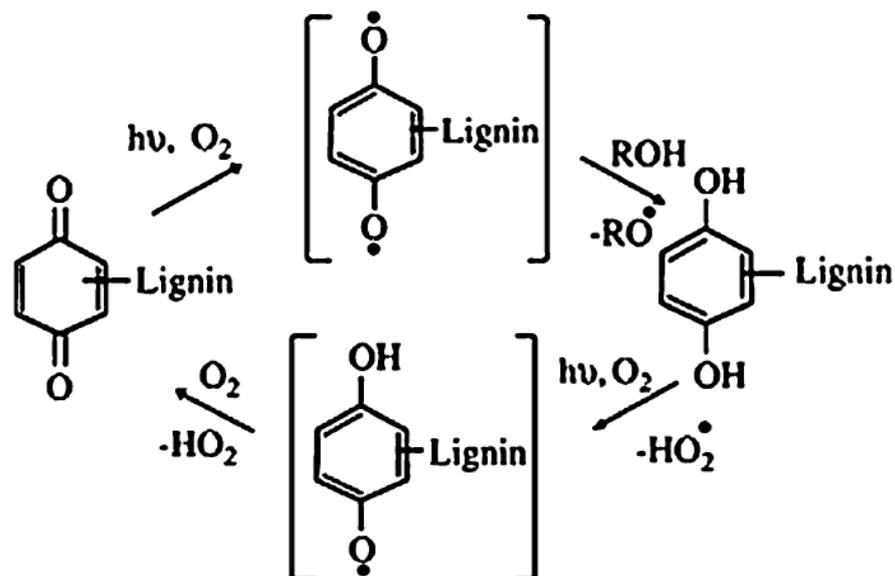
Maleiinihapon anhydridillä käsitellyt polyolefiinit tuotetaan oksastamalla anhydridi polymeerin rakenteeseen radikaalireaktioilla, jolloin muodostuu vahvoja kovalenttisia sidoksia. (Klyosov 2007, 165)

6.4 Klooritriatsidi ja sen johdannaiset

Klooritriatsidia ja sen johdannaisia, kuten 2-diallyyliamino-4,6-dikloori-s-triatsidia (AACA), 2-oktyyliamino-4,6-dikloori-s-triatsidia (OACA) ja metakryylihappoa, voidaan käyttää kytkentäaineina puumuovikomposiiteissa. (Kim & Pal 2010, 32) Näillä yhdisteillä on monia funktionaalisia ryhmiä molekyyliarakenteessa ja näillä ryhmillä on erilaiset toiminnalliset tarkoitukset kytkentäaineen ja kuidun välisessä reaktiossa. (Lu et al. 2000, 93)

Kytkeäntäreaktiossa heterosyklisessä renkaassa reaktiivinen kloori reagoi kuidun hydroksyyliiryhmän kanssa muodostaen sidoksen kytkentäaineen ja kuidun välille. Elektronegatiivinen typpi yhdistää hydroksyyliiryhmän vetysidoksella. Alkyyliketjussa hiili-hiili-kaksoissidokset muodostavat kovalenttisia sidoksia polymeerimatriisin kanssa oksastamalla. Samaan aikaan elektronegatiivinen typpi aminoryhmissä ja happi karboksyyliiryhmissä muodostavat sidoksen kuitumateriaalin kanssa vetysidosten avulla. (Lu et al. 2000, 93)

Suurin etu käytettäessä klooritriatsideja ja sen johdannaisia on niiden kyky toimia valonkestokemikaaleina komposiitissa. Matriisimateriaalit ja kuidut voivat altistua valohajoamiselle, jolloin komposiitin ulkomuoto muuttuu. Tämä on ongelma sellaisissa komposiittirakenteissa, jotka on tarkoitettu ulkokäyttöön esimerkiksi rakennusmateriaaleiksi. Ligniinille tapahtuva valon katalysoiman reaktion mekanismi on esitetty kuvassa 19. (Kim & Pal 2010, 32–33)



Kuva 19. Ligniininille tapahtuva valon katalysoima reaktio. (Kim & Pal 2010, 34)

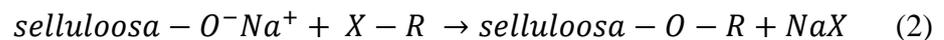
Puukuidut käsitellään klooritriatsideilla, jolloin estetyt amiini-valostabilisaattoriryhmät (HALS) oksastetaan kuidun pintaan. Tällöin matriisimateriaalin ja ligniinin hajoaminen sekä kromoforien muodostuminen valon vaikutuksesta estyy. Oksastusta varten klooritriatsidit liuotetaan sopivaan liuottimeen, jossa kuitumateriaali liotetaan. (Kim & Pal 2010, 33–35)

Tertiääristen triatsidien on huomattu estävän valohajoamista ylivoimaisesti parhaiten verrattuna muihin triatsideihin. Vaikka tämänkaltaisen ominaisuuden tarkkaa syytä ei ole voitu määrittää, uskotaan, että tertiääriset triatsidit ovat rakenteeltaan vakaampia kuin esimerkiksi diesterit. Tämän on uskottu johtuvan siitä, että tertiääristen triatsidien tietty steerinen eli kolmiulotteinen rakenne vaikuttaa sen stabiilisuuteen. (Kim & Pal 2010, 33–35)

6.5 Epoksidit

Puukuitujen käsittely epoksidoilla, kuten butyleenioksidilla (BO) ja propyleenioksidilla (PO) vähentää puumuovikomposiiteissa kuitumateriaalin ja matriisimateriaalin luontaista toistensa hylkimistä. Reaktio noudattaa

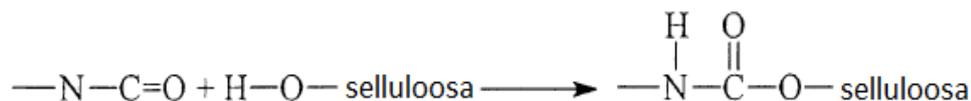
esteröinnin mekanismia, jolloin puukuidun hydroksyyli-ryhmät reagoivat epoksidien kanssa. Tätä reaktiota edeltää poikkeuksetta esikäsitely, jossa kuitu käsitellään alkalilla, kuten natriumhydroksidilla. Tällöin syntyvät varaukselliset välituotteet mahdollistavat epoksidien nopeamman nukleofiilisen lisäysreaktion esteröinnissä. Alkalin vaikutus ja kuitumateriaalin reaktio epoksidin kanssa on havainnollistettu reaktioyhtälöissä (1) ja (2). Reaktiossa (1) selluloosan hydroksyyli-ryhmä reagoi natriumhydroksidin kanssa, jolloin vety korvautuu natriumilla. Tämän jälkeen reaktion (2) mukaisesti selluloosan alkalikäsitelty hydroksyyli-ryhmä reagoi epoksidin kanssa, jolloin epoksidin hiilivety-osa (R) sitoutuu selluloosaan. Tällöin kuitumateriaalin ja matriisimateriaalin välinen adheesio paranee. (Kim & Pal 2010, 35)



6.6 Isosyanaatit

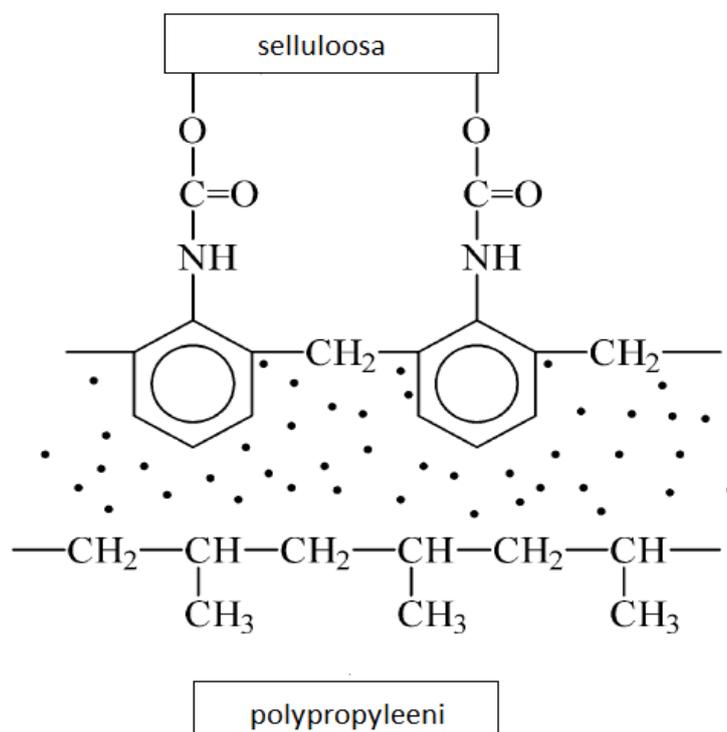
Isosyanaatit, kuten etyyli-isosyanaatti, heksametyleeni-di-isosyanaatti (HMDIC), tolueni-2,4-di-isosyanaatti (TDIC) ja polymetyleeni-polyfenyyli-isosyanaatti (PMPPIC) ovat yleisesti käytössä olevia kytkeäaineita, koska ne ovat edullisia ja helposti saatavissa. (Kim & Pal 2010, 35)

Isosyanaatit muodostavat sidoksen puukuidun kanssa uretaani rakenteen avulla. Reaktiossa helposti reagoiva (-N=C=O) ryhmä reagoi kuitumateriaalin hydroksyyli-ryhmän kanssa. (Joseph et al. 2002, 1363) Muodostuva rakenne on stabiilimpi hydrolyysille kuin esteröintireaktion kautta muodostuva sidos. Tämä reaktio on esitetty kuvassa 20.



Kuva 20. Isosyanaatin ja selluloosan välinen reaktio. (Joseph et al. 2002, 1363)

Koska erilaisten isosyanaattien molekyyli­rakenteessa on eroja, isosyanaatin aktiivisuus on riippuvainen sen rakenteesta. PMPPIC:n ja TDIC:n rakenteesta löytyvät bentseenirenkään delokatisoitunut π -sidos, jolloin reaktiossa polymeerimateriaalin kanssa muodostuu vahva sidos polymeerin ja kyt­kentäaineen välille. Kuitumateriaalin ja matriisimateriaalin välille syntyy jatkuvasti sidoksia rajapinnalla kyt­kentäaineen ansiosta. (Lu et al. 2000, 93) Muodostuva rakenne kuitu- ja polymeerirakenteen rajapinnalle on esitetty kuvassa 21.



Kuva 21. Selluloosan, isosyanaatin ja polypropeenin kemiallinen rakenne puumuovi-komposiitin rajapinnalla. (Joseph et al. 2002, 1363)

6.7 Etyylivinyliasetatti ja polyvinyliasetatti

Etyyli-vinyyli-asetatti (EVA), etyyli-vinyyli-alkoholi (EVAL), maleiinihapon anhydridillä käsitellyt polymeerit, fenyleenibismaleiini-imidillä käsitelty polypropeeni (BPP), polyvinyliasetatti (PVA) sekä polymetakryylihapo (PMAA) parantavat myös kuidun ja matriisimateriaalin välistä adheesiota. Näiden polymeerien molekyyileissä on yksi tai useampi reaktiivinen polaarinen ryhmä, joka reagoi kuidun hydroksyyli-ryhmien kanssa. Tällöin muodostuu pitkiä hydrofobisia ketjumaisia rakenteita kuidun pintaan, jotka mahdollistavat kuidun liittymisen polaarittomaan matriisimateriaaliin. (Kim & Pal 2010, 40)

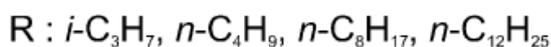
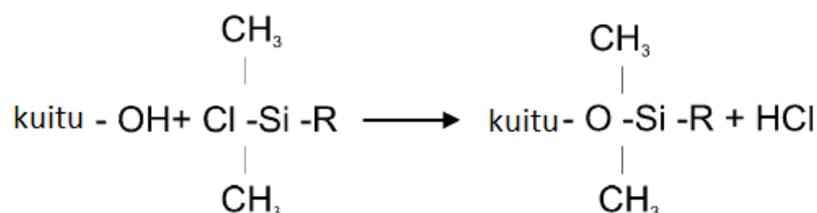
EVA on satunnainen polymeeri ja PVA on lineaarinen polymeeri, jolla on alifaattinen perusrakenne. PVA on rakenteeltaan hyvin joustava kytkentäaine ja sen rakenteessa on suuri määrä asetatti-ryhmiä. Tämän takia PVA voi muodostaa useita vetysidoksia puukuitujen kanssa, jolloin rajapinnan adheesio tehostuu. (Frihart 2005, 263–264)

EVA ja PVA dispersiot ovat hyvin samankaltaisia. Monomeerit liuotetaan veteen, jossa on polyvinyylialkoholia. Tällöin muodostuu emulsio, jossa monomeerit polymeroituvat ja muodostavat veteen orgaanisen polymeeridispersion. Monomeerien lisäykset on kontrolloitu eksotermisen polymeraation aiheuttaman ylikuumentumisen estämiseksi. Tämän jälkeen kuitumateriaali lisätään seokseen ja vesi haihdutetaan pois. Lopuksi kytkentäaineen osat yhtyvät muodostaen kerroksen puukuidun pintaan. Kytkentäaineen polaarisuutta voidaan vähentää yhdistämällä eteeni polymerointiprosessiin. Tällöin muodostuu etyylivinyliasetatti polymeerejä sitomaan vähemmän polaarisia pintoja. (Frihart 2005, 263–264)

Kuitenkin PVA ja EVA eivät toimi hyvin kosteissa olosuhteissa alhaisen virumislujuuden takia. Tällöin ne menettävät suuren osan lujuusominaisuuksistaan. (Frihart 2005, 263–264)

6.8 Silaanit ja titanaatit

Silaanit kuuluvat kytkentäaineiden ryhmään, joilla on niin orgaanisia kuin epäorgaanisia ominaisuuksia. Silaanien rakenne koostuu (R-Si(OR)₃) ryhmästä, jolloin silaanien reagoi kuitumateriaalin selluloosan ja ligniinin hydroksyyliiryhmien kanssa, sidos muodostuu joko suoraan (-OR)₃ ryhmään tai piin hydrolyysin tuotteisiin, kuten silanoliin (SiH₃OH). (Lu et al. 2000, 93) Kuvassa 22 on esitetty kuidun ja silaanin välinen reaktio, jossa silaanin pihin liittynyt kloori reagoi kuidun hydroksyyliiryhmän vedyn kanssa muodostaen suolahappoa, jolloin silaani liittyy kuidun happi-atomiin.



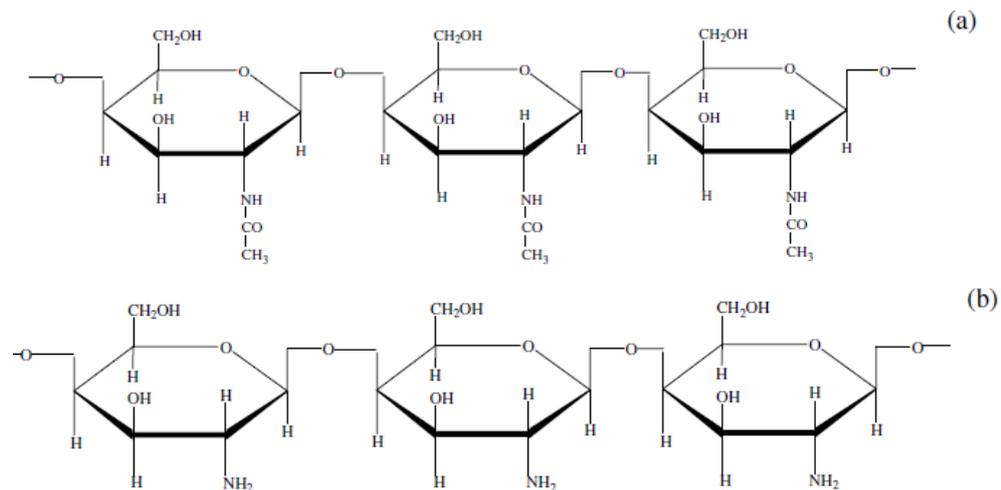
Kuva 22. Kuitumateriaalin ja silaanin reaktio. (Goussé et al. 2000, 2646)

Silaanit ovat yksi erittäin laajasti käytetyistä kytkentäaineista puumuovikomposiiteissa. Esimerkiksi autoteollisuuden paneloinnissa käytetyissä puumuovikomposiiteissa voidaan käyttää silaaneja kytkentäaineina. (Clemons et al. 2011, 1398)

Titanaatit toimivat silaanien tapaan kytkentäaineina, joilla on niin orgaanisia kuin epäorgaanisia ominaisuuksia. Titanaatit koostuvat yleensä epäorgaanisesta titaani atomista, jota ympäröi orgaaninen ryhmä. Orgaanisen ryhmän funktionaalisuus määrittää kytkentäaineen tehokkuuden puumuovikomposiiteissa. (Lu et al. 2000, 92)

6.9 Kitiini ja kitosaani

Kitiini on toiseksi yleisin luonnonpolymeeri selluloosan jälkeen ja sitä saadaan uuttamalla äyriäisten kuorista. Kitosaania saadaan lohkaisemalla asetyyliradikaali kitiinistä. Nämä polymeerit ovat hyvin saatavilla, myrkyttömiä ja biologisesti yhteensopivia sekä halvempia kuin monet synteettiset kytkentäaineet. Kitiinin asetyyliamiini-ryhmä ja kitosaanin amiini-ryhmä reagoivat aminosilaanien kaltaisesti kuitumateriaalin kanssa, jolloin kuidun ja matriisimateriaalin välinen adheesio paranee. (Shah et al. 2005, 3863) Kitiinin ja kitosaanin rakennekaavat on esitetty kuvassa 23.

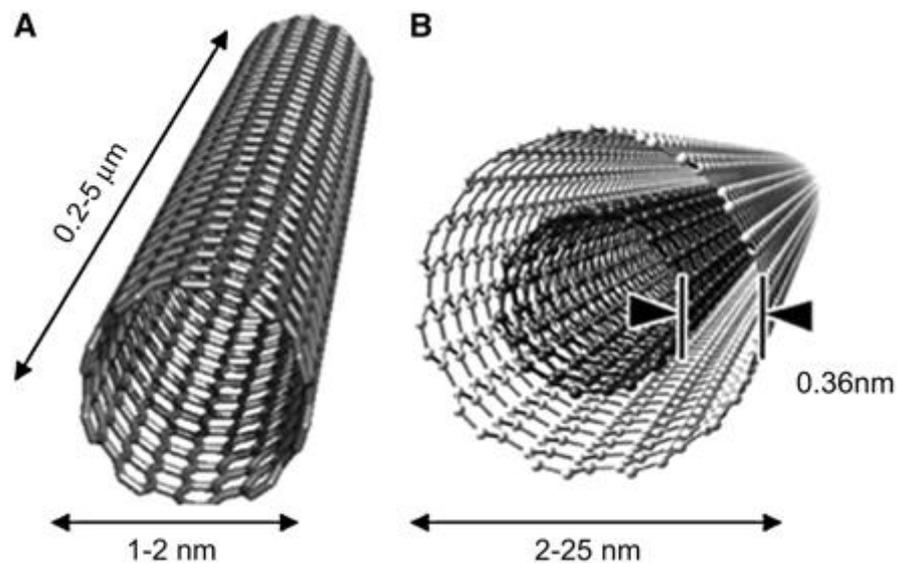


Kuva 23. a) Kitiinin rakenne, b) Kitosaanin rakenne. (Shah et al. 2005, 3865)

Shah et al. (2005) tekemässä tutkimuksessa kitiinikuitujen ja polykaprolaktonin (PLC) rajapinnan adheesiota on parannettu käsittelemällä materiaali säteilyllä, jolloin oksastus tapahtuu vapaan radikaalin ansiosta. Kitosaani voidaan myös ristisilloittaa polymeerimatriisiin. Tässä prosessissa käytetään formaldehydiä silloitusreaktion tehostamiseksi. Formaldehydi on kuitenkin karsinogeeninen ja vaarallinen ympäristölle, joten teollisen mittakaavan prosessi aiheuttaa vaikeuksia. (Shah et al. 2005, 3863)

6.10 Hiilinanoputket

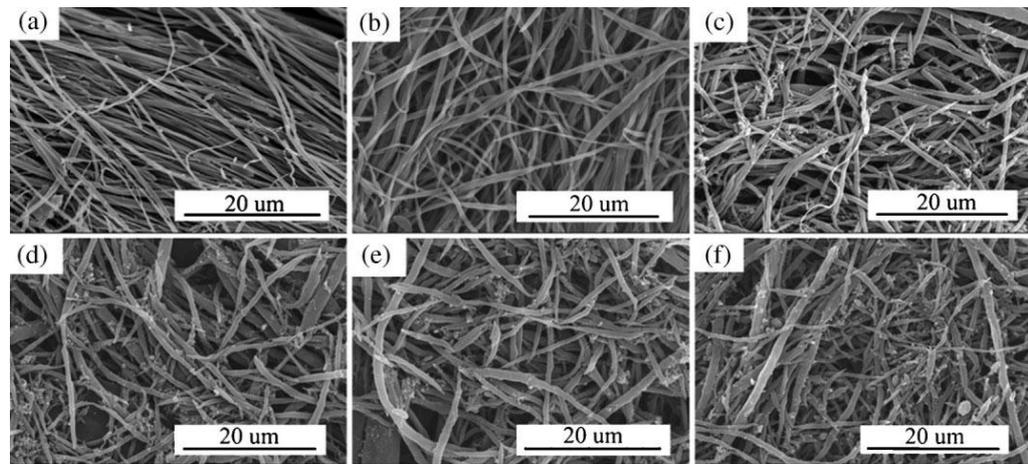
Hiilinanoputket (CNT) ovat hiiliatomeista muodostuneita molekyyliä. Nanoputket ovat mikroskooppisen pieniä rakenteita, joiden halkaisijat ovat yleensä muutamia nanometrejä pituuden vaihdellessa muutamasta nanometristä jopa muutamaa senttimetriin. Hiilinanoputket jaetaan yksiseinäisiin- (SWCNT) ja moniseinäisiin (MWCNT) hiilinanoputkiin. Kuvassa 24 on esitetty hiilinanoputkien rakennetta ja tyypillisiä dimensioita. Yksiseinäisissä hiilinanoputkissa seinämä koostuu yhdestä putkimaisesta hiiliverkostosta, kun taas moniseinäisissä hiilinanoputkissa rakenteessa on useita sisäkkäisiä hiiliputkiverkostoja. (Saito et al. 1998, 35–36)



Kuva 24. a) Yksiseinäisen hiilinanoputken rakenne b) Moniseinäisen hiilinanoputken rakenne (Reilly & Dan 2007, 1040)

Hiilinanoputkia voidaan käyttää kytkentäaineena etenkin nanosakaalan polyeteenikomposiiteissa. Hiilinanoputket käsitellään matriisimateriaalin kanssa, jolloin matriisimateriaalin rakenne muuttuu. Useita prosessimenetelmiä on kehitelty hiilinanoputki/polymeerikomposiiteille. Prosessiin sisältyy yleensä liuoksen sekoitus, massamateriaalin sekoitus, prosessin aikana tapahtuva polymeeraatio sekä erilaisia kemiallisia muutosprosesseja. (Wang & Xiao 2010, 508)

Hiilinanoputkilla käsittely muokkaa oleellisesti materiaalin rakennetta. Kuvassa 25 on esitetty CNT:lla käsiteltyjen polyeteeni-nanokuitujen pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvat eri CNT:n osuuksilla. Kuvista huomataan selkeästi muutokset hiilinanoputkien määrän kasvaessa. Verrattaessa kuvia c)-f) referenssinäytteeseen a) polyeteenin rakenne muuttuu monimutkaisemmaksi sekä rihmamaisemmaksi CNT:n osuuksien kasvaessa. (Wang & Xiao 2010, 510)



Kuva 25. Pyyhkäisyelektronimikroskooppivat CNT/PE nanokuiduista CNT:n massaosuuksilla: a) 0 m- %, b) 1 m- %, c) 3 m- %, d) 5 m- %, e) 8 m- %, f) 10 m- %. (Wang & Xiao 2010, 510)

Yksiseinäisillä hiilinanoputkilla on erinomainen potentiaali toimia komposiitin lujittajana, koska ne omaavat hyvät lujuusominaisuudet sekä korkean lämmön- ja sähkönjohtokyvyn. Tutkimuksissa on myös huomattu, että hiilinanoputkien käyttö muokkaa matriisimateriaalien, kuten polyeteenin kiderakennetta sekä alentaa kiteisyysasetta. Myös lämmönkestävyys paranee verrattaessa hiilinanoputkilla käsiteltyä polyeteeniä käsittelemättömään polyeteeniin. (Wang & Xiao 2010, 514)

7 KYTKENTÄAINEEN VAIKUTUKSET KOMPOSIITTIIN

KytKentäaineilla on tärkeä rooli puukuitujen ja matriisimateriaalin välisen adheesion ja yhteensopivuuden tehostamisessa. Lopputuotteen kannalta tämä on erittäin oleellista, sillä erityisesti lujuusominaisuudet paranevat komposiitin materiaalien yhteensopivuuden tehostuessa. Optimaalisissa prosessiolosuhteissa kytKentäaineiden käyttö voi huomattavasti parantaa komposiitin mekaanisia ominaisuuksia. Komposiitin vetolujuus ja taivutusjäykkyys voivat jopa kaksinkertaistua ja taivutuskerroin eli käytännössä komposiitin jäykkyys voi lisääntyä jopa 40 %:a. Iskunkestävyys voi kaksin- tai kolminkertaistua sekä veden absorptio vähenee. Myös komposiitin tiheys kasvaa sekä vastuskyky erilaisia olosuhteita kohtaan tehostuu. (Klyosov 2007, 163)

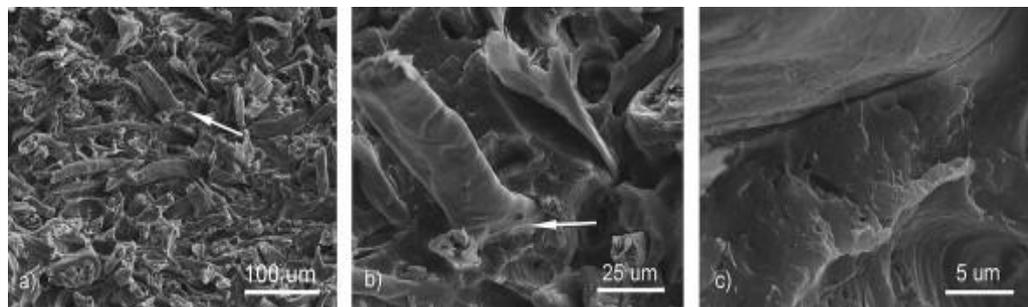
Käytännössä vain kaupallisesti tarjolla olevista ja käytetyimmistä kytKentäaineista löytyy tarpeeksi laajoja tutkimuksia ja tuloksia. Selvästi käytetyimpiä kytKentäaineita ovat maleiinihapon anhydridillä oksastetut polyolefiinit, joita löytyy useita eri tuotemerkkejä. Myös silaaneja käytetään laajasti. Taulukossa I on esitetty esimerkkejä kytKentäaineiden kaupallisista tuoteryhmistä.

Taulukko I. KytKentäaineiden kaupallisia tuotemerkkejä ja niiden valmistajia.

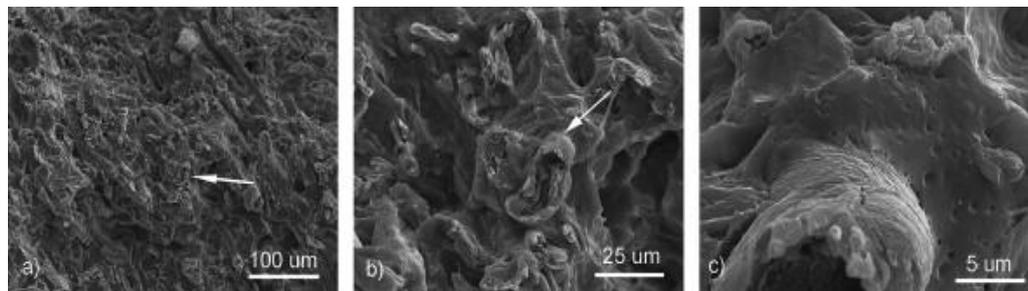
KytKentäaine	Tuotemerkki	Valmistaja
Etyleeni-vinyyliaasettaatti	Elvax	DuPont
MaPP ja MaPE	Polybond	Chemtura C
MaPP ja MaPE	Integrate	Equistar Chemical
MaPP ja MaPE	Fusabond	DuPont
MaPP ja MaPE	Epolene	Eastman Chemical
MaPP ja MaPE	Exxelor	Exxon Mobile Chemical
MaPP ja MaPE	Orevac	Arkema
MaPP ja MaPE	Scona	Kometra
MaPP ja MaPE	Licomont	Clariant
Polytetrafluoroetyleeni	Metablen A3000	Mitsubishi Rayon America
Silaanit	Z-6020	Dow Corning
Silaanit	A-172	Momentive

7.1 Vaikutukset materiaalin rakenteeseen

Bengtsson et al. (2007) ovat tutkineet mikrokiteisen valkaistujen sulfiitti- ja sulfaattiselluloosakuitujen sekä polypropeenin muodostaman komposiitin rakennetta käytettäessä kytKentäaineita. KytKentäaineena käytettiin maleiinihapon anhydridillä oksastettua polypropeenaa (MaPP). Tutkimuksessa vertailtiin komposiitteja ilman ja käytettäessä kytKentäaineita. Tuloksena saatiin huomattavat erot pinnan rakenteessa, kun kuidun, polypropeenin ja kytKentäaineen prosentuaalinen suhde oli 50:47:3 (kuva 26 ja 27). (Bengtsson et al 2007, 1929)



Kuva 26. SEM kuva sulfaattisellukuidun ja polypropeenin muodostaman komposiitin murtopinnasta. a) *200 b)*800 c)*4000. (Bengtsson et al. 2007, 1929)



Kuva 27. SEM kuva sulfaattisellukuidun ja polypropeenin sekä kytKentäaineen (MaPP) muodostaman komposiitin murtopinnasta. a) *200 b)*800 c)*4000. (Bengtsson et al. 2007, 1929)

Tarkastelluista SEM kuvista huomattiin, että komposiitissa jossa ei käytetty kytKentäaineita, selluloosakuidut ovat hyvin nähtävissä. Kuvista 26 b) ja c) voidaan nähdä huonon pinta-adheesioon vaikuttavia aukkoja ja huokosia kuitujen ja matriisin välillä. Päinvastoin tarkastellessa kytKentäaineella käsitellyn komposiitin SEM kuvia, huomataan kuitujen parempi sulautuminen matriisimateriaaliin. KytKentäaineen käyttö mahdollistaa kuitujen ja matriisi-

materiaalin tiiviimmän yhteenliittymisen parantuneen pinta-adheesion johdosta, kuva 27 b) ja c). (Bengtsson et al. 2007, 1929)

7.2 Muutokset lujuusominaisuuksissa

Kytkeäaineiden käyttö pääsääntöisesti parantaa puumuovikomposiittien vetolujuutta ja taivutusjäykkyyttä. Tarkastellessa taivutus- ja vetokertoimia, muutokset eivät kuitenkaan ole niin huomattavia. Tämä on vastoin sitä oletusta, että kytkeäaineiden ansiosta syntyneet vahvat kovalenttiset sidokset parantavat huomattavasti myös taivutus- ja vetokertoimia. (Klyosov 2007, 191–193) Kuitenkin kytkeäaineiden välillä on huomattavia eroja. Myös komposiitin ominaisuudet ja materiaalien suhteelliset osuudet vaikuttavat kytkeäaineiden toimintaan.

7.2.1 Vaikutukset vetolujuuteen ja taivutusjäykkyyteen

Tarkasteltaessa maleiinihapon anhydridillä oksastettuja polyolefiinejä (MaPP/MaPE) voidaan todeta, että vetolujuus ja taivutusjäykkyys lisääntyvät huomattavasti. Taulukossa II on käsitelty kaupallisten kytkeäaineiden keskimääräistä vaikutusta puumuovikomposiittien ominaisuuksiin. Näistä arvoista voidaan todeta Fusabond-tuotemerkillä olevan suurin vaikutus taivutusjäykkyyteen, 10 -230 % ja Integrate-tuotemerkillä vetolujuuteen, 60 - 160 %. Myös Polybond kytkeäaineen vaikutukset kyseisiin ominaisuuksiin ovat huomattavat. Tämän voidaan olettaa johtuvan siitä, että kyseisillä kytkeäaineilla kytkeäaineen maleiinihapon anhydridipitoisuus on korkea. (Klyosov 2007, 193–194)

Taulukko II. Kaupallisten maleiinihapon anhydrideillä oksastettujen polyolefiinien (MaPP ja MaPP) keskimääräinen vaikutus komposiitin taivutusjäykkyyteen ja vetolujuuteen. (Klyosov 2007, 193)

Kytkeäaine	Taivutusjäykkyyden lisääntyminen [%]	Vetolujuuden lisääntyminen [%]
Polybond	30-110	50-150
Integrate	30-120	60-160
Fusabond	10-230	N/A
Epolene	20-30	30-70
Orevac	15-40	30-60

Myös kytkeäaineen määrä vaikuttaa olennaisesti valmistettavan komposiitin lujuusominaisuuksiin. Pääasiassa käytetyn kytkeäaineen määrä vaihtelee 2-8 % välillä koko käsittelyerän määrästä. Taulukoissa III ja IV on kuvattu kytkeäaineen määrän vaikutusta komposiitin vetolujuuteen ja taivutusjäykkyyteen. Tutkitut puumuovikomposiitit koostuvat 40 massa- % puujauhosta ja 60 massa- % polyeteenistä (Taulukko III) sekä 50 massa- % puujauhosta ja 50 massa- % polypropeenista (Taulukko IV). Arvoista huomataan selkeästi, että kytkeäaineen määrän lisääntyessä niin vetolujuus kuin taivutusjäykkyys kasvavat käytettäessä niin MaPP, MaPE ja silaani kytkeäaineita. Kuitenkin kytkeäaineen määrän ollessa noin 4-8 % lujuusominaisuudet eivät tehostu enää niin huomattavasti. Voidaankin siis todeta, että optimaalinen kytkeäaineen määrä on noin 3-5 % komposiitin kokonaismassasta. Kyseinen optimaalinen määrä riippuu tietenkin myös käytetystä kytkeäaineesta sekä kuitumateriaalin hienojakoisuudesta. (Klyosov 2007, 193–194)

Taulukko III. KytKentäaineiden vaikutus puumuovikomposiitin vetolujuuteen ja taivutusjäykkyyteen käytettäessä 40 % puujauhoa ja 60 % polyeteeniä (HDPE). (Klyosov 2007, 181–184)

KytKentäaine	KytKentäaineen määrä [% m/m]	Vetolujuus [MPa]	Taivutusjäykkyys [MPa]
-	0,0	16,7	27,2
MaPE	0,5	19,2	33,3
MaPE	1,0	21,7	33,8
MaPE	1,5	23,6	37,3
MaPE	2,5	27,5	42,4
MaPE	4,0	30,5	48,2
Vinyylitrietoksi-silaani	2,0	-	35,9±2,8
Vinyylitrimetoksi-silaani	2,0	-	47,7±1,2

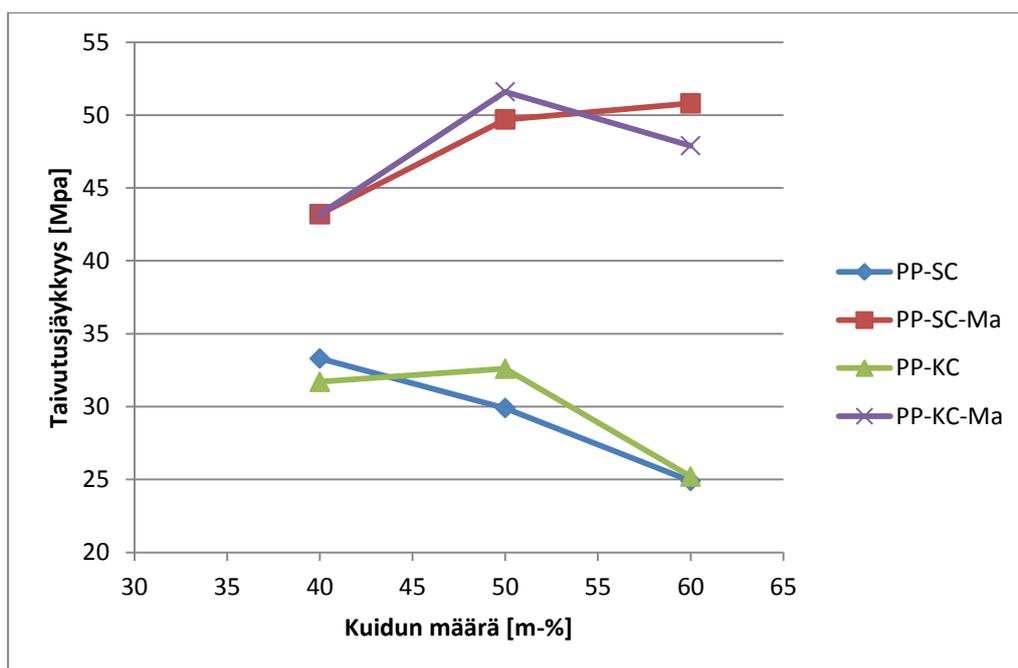
Taulukko IV. KytKentäaineiden vaikutus puumuovikomposiitin vetolujuuteen ja taivutusjäykkyyteen käytettäessä 50 % puujauhoa ja 50 % polypropeenina. (Klyosov 2007, 181–184)

KytKentäaine	KytKentäaineen määrä [% m/m]	Vetolujuus [MPa]	Taivutusjäykkyys [MPa]
-	0,0	21,9	36,3
MaPP	2,5	31,4	51,7
MaPP	3,0	34,5	56,8

Kuitumateriaalin määrä on myös olennainen tekijä puumuovikomposiitin lujuusominaisuuksien tarkastelussa. Bengtsson et al. (2007) tekemässä tutkimuksessa käsiteltiin puumuovikomposiittien ominaisuuksia kuidun määrän lisääntyessä. Tutkittavat komposiitit koostuivat mikrokiteisen valkaistujen sulfiittiselluloosakuitujen ja valkaistujen sulfaattiselluloosakuitujen sekä polypropeenin muodostamasta seoksesta. Kuitumateriaalit olivat valmistettu vastaamaan paperinvalmistuksessa käytettäviä kuitususpensioita. KytKentäaineena käytettiin MaPP:a. Referenssinä käytettiin komposiittia, johon ei ollut lisätty kytKentäainetta. Tulokset on taulukoituina liitteessä I. (Bengtsson et al. 2007, 1923–1927)

KytKentäaineen käytön vaikutukset taivutusjäykkyyteen riippuivat olennaisesti kuidun määrästä. Kuvassa 28 on esitetty molemmista kuitumateriaaleista

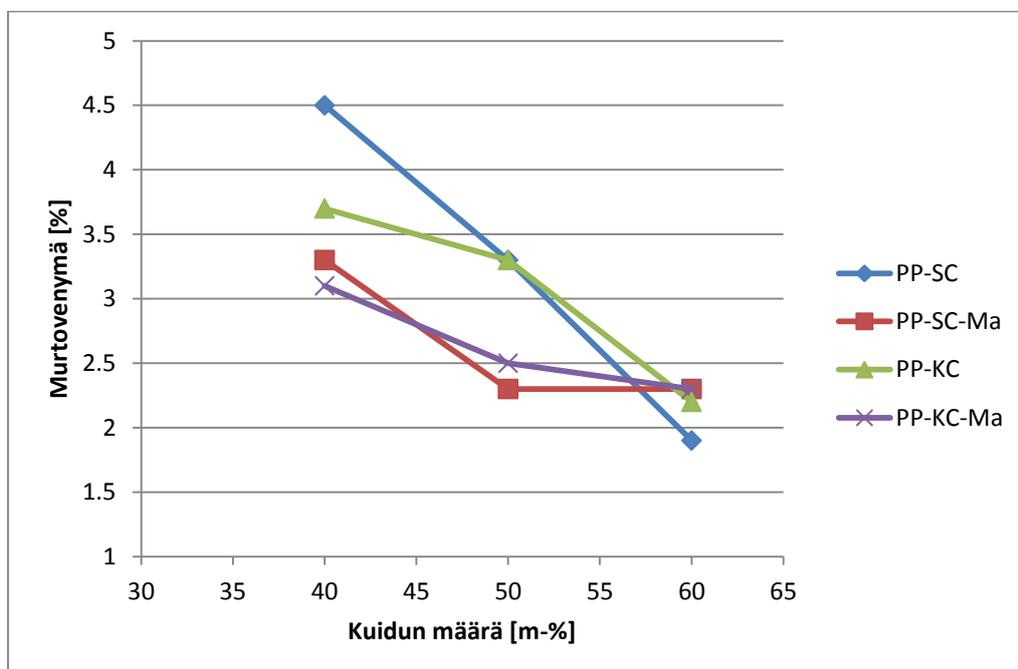
valmistettujen komposiittien taivutusjäykkyudet. Valkaistujen sulfaattiselluloosakuitujen sekä polypropeenin muodostaman komposiitin (PP-KC) taivutusjäykkyys ja mikrokiteisen valkaistujen sulfiittiselluloosakuitujen sekä polypropeenin muodostaman komposiitin (PP-SC) taivutusjäykkyys eivät juuri eroa toisistaan. Molempiin puumuovikomposiitteihin näyttää kytkentäaineen lisäys vaikuttavan samankaltaisesti: taivutusjäykkyys kasvaa kaikilla kuidun osuuksilla. Kasvatettaessa kuidun määrää 40 massa- %:sta 50 massa- %:iin taivutusjäykkyys kasvaa lineaarisesti molemmilla kuitumateriaaleilla. Kuitenkin 60 massa- % kuitumäärällä taivutusjäykkyys näyttäisi laskevan niin referenssi kuin käsitellyssä näytteessä. Tämä johtuu kenties huonosta rajapinnan adheesiosta kuitu- ja matriisimateriaalin välillä suuremmilla kuitupitoisuuksilla. Noin 50 massa- % kuitumäärä vaikuttaisi olevan ideaalisin hyvän taivutusjäykkyyden saavuttamiseksi. (Bengtsson et al. 2007, 1927)



Kuva 28. MaPP kytkentäaineen vaikutus komposiitin taivutusjäykkyyteen kuidun osuuden lisääntyessä. PP-SC: polypropeeni-sulfiittiselluloosakuitu komposiitti. PP-SC-Ma: polypropeeni-sulfiittiselluloosakuitu-kytkentäaine komposiitti. PP-KC: polypropeeni-sulfaattiselluloosakuitu komposiitti. PP-KC-Ma: polypropeeni-sulfaattiselluloosakuitu-kytkentäaine komposiitti. (Bengtsson et al. 2007, 1927)

Puumuovikomposiittien murtovenymä puolestaan laskee kuidun määrän lisääntyessä. 40 massa- % ja 50 massa- % kuitumäärällä referenssikomposiitin

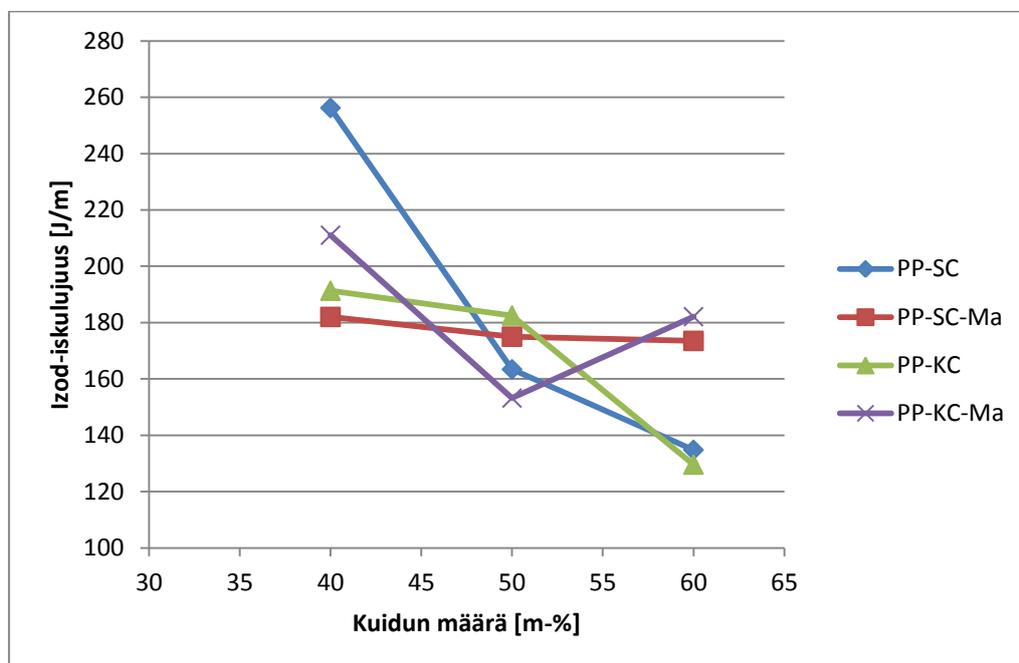
murtovenymä oli huomattavasti suurempi kuin komposiitin, jossa oli käytetty kytkeäainetta. Tämä johtuu rajapinnan adheesion tehostumisesta, jolloin polymeerin liikkuvuus on rajoitettu ja komposiitin jäykkyys lisääntyy. Kuitenkin 60 massa- % kuitumäärillä murtovenymässä ei ollut suuria eroavaisuuksia. MaPP kytkeäaineen lisäys komposiittiin teki komposiiteista vähemmän taipuisia 40 ja 50 massa- % lisäyksillä, mutta puolestaan taipuisuus lisääntyi hieman tai pysyi samana 60 massa- % kuitumäärillä. (Bengtsson et al. 2007, 1928) Kuva 29 kuvaa komposiitin murtovenymää kuidun osuuden kasvaessa.



Kuva 29. MaPP kytkeäaineen vaikutus komposiitin murtovenymään kuidun osuuden lisääntyessä. PP-SC: polypropeeni-sulfiittiselluloosakuitu komposiitti. PP-SC-Ma: polypropeeni-sulfiittiselluloosakuitu-kytkentäaine komposiitti. PP-KC: polypropeeni-sulfaattiselluloosakuitu komposiitti. PP-KC-Ma: polypropeeni-sulfaattiselluloosakuitu-kytkentäaine komposiitti. (Bengtsson et al. 2007, 1927)

Izod-iskulujuus määritetään energiahäviönä kappaleen paksuutta kohden [J/m]. Bengtsson et al. (2007) tekemässä tutkimuksessa Izod-iskulujuus testattiin ASTM D257- standardin mukaisesti lovettamattomille näytteille. Izod-iskulujuus oli huomattavasti korkeampi sulfiittikuiduista valmistetulle komposiitille kuin sulfaattikuiduista valmistetulle komposiitille 40 massa- %

kuitumäärällä. Käytettäessä kytkentäainetta Izod-iskulujuus näytti olevan vähemmän riippuvainen kuidun määrästä kuin muissa lujuusominaisuuksissa. Heikko rajapinnan liittymäkohta komposiitissa on heikoin osa komposiittia ja mahdollistaa materiaalin rikkoutumisen. Parantamalla rajapinnan adheesiota kuitu- ja matriisimateriaalin välillä iskulujuus voi kasvaa. Kuitenkin tällöin polymeerin liikkuvuus voi heiketä, jolloin iskulujuus puolestaan pienentyy. (Bengtsson et al. 2007, 1928) Kuvassa 30 on esitetty tutkimuksessa saadut tulokset kytkentäaineen vaikutuksesta Izod-iskulujuuteen kuidun määrän kasvaessa.



Kuva 30. MaPP kytkentäaineen vaikutus komposiitin Izod-iskulujuuteen kuidun osuuden lisääntyessä. PP-SC: polypropeeni-sulfiittiselluloosakuitu komposiitti. PP-SC-Ma: polypropeeni-sulfiittiselluloosakuitu-kytkentäaine komposiitti. PP-KC: polypropeeni-sulfaattiselluloosakuitu komposiitti. PP-KC-Ma: polypropeeni-sulfaattiselluloosakuitu-kytkentäaine komposiitti. (Bengtsson et al. 2007, 1927)

7.2.3 Vaikutukset taivutus- ja vetokertoimeen

Erilaiset kytkentäaineet vaikuttavat taivutus- ja vetokertoimeen hyvin eri tavoin. Myös käytetyt materiaalit ja niiden osuudet komposiitissa ovat oleellisia vaikuttajia taivutus- ja vetokertoimen arvoihin.

Tarkastellessa maleiinihapon anhydridillä oksastettuja polyolefiinejä, huomataan niiden vaikutusten komposiittiin olevan taivutus- ja vetokertoimeen vähäisiä. Taulukossa V on kuvattu kaupallisten kytkentäaineiden vaikutusta kyseisten kertoimien lisääntymiseen. Taulukkoon on valittu vain ne kytkentäaineet, jotka suurensivat komposiitin taivutus- tai vetokerrointa. Osalla kytkentäaineista ei ollut minkäänlaista vaikutusta kyseisiin ominaisuuksiin.

Taulukko V. Kaupallisten maleiinihapon anhydrideillä oksastettujen polyolefiinien (MaPP ja MaPP) keskimääräinen vaikutus komposiitin taivutus- ja vetokertoimeen. (Klyosov 2007, 192)

Kytkeäaine	Taivutuskertoimen lisääntyminen [%]	Vetokertoimen lisääntyminen [%]
Polybond	0-20	0-10
Integrate	10-40	N/A
Fusabond	0-40	N/A
Epolene	0-10	N/A
Exxelor	5-8	N/A
Orevac	1-2	2-3

Kytkeäaineen määrä komposiitissa ei vaikuta lineaarisesti komposiitin veto- ja taivutuskertoimeen. Vaikutukset vetokertoimeen ovat monimutkaisemmat kuin vaikutukset taivutuskertoimeen. Vetokerroin voi vähentyä, pysyä samana tai hieman kasvaa käytettäessä kytkentäaineita. Taulukossa VI on esitetty Polybond 3009 kytkentäaineen vaikutus komposiitin veto- ja taivutuskertoimeen. Tuloksista huomataan selkeästi epäsystemaattinen käyttäytyminen vetolujuuden arvoissa kytkentäaineen määrän lisääntyessä. Kuitenkin yleisesti kytkentäaineen käyttö pienensi vetokertoimen arvoa. Tämä voi johtua osittain siitä, ettei komposiitin valmistuksessa kovalenttisiä sidoksia muodostunut tarpeeksi. (Klyosov 2007, 192–193)

Kytkeäaineen määrän vaikutus komposiitin taivutuskertoimeen on melkein olematon ja tilastollista eroa ei juuri synny. Tämä johtuu myös pääsääntöisesti muodostuneiden sidosten heikkoudesta. Kovalenttisten sidosten puuttuminen voi johtua mm. epäsuotuisista prosessiolosuhteista, kytkentäreaktion epäonnistumisesta ja kytkentäaineen sopimattomuudesta käytetyn

komposiittimateriaalien kanssa. Taulukossa VI esitetyt silaanit vinyylitrietoksi-silaani ja vinyylitrimetoksi-silaani suurensivat molemmat yhtä paljon komposiitin taivutuskerrointa. Kuitenkin taivutuskertoimen kasvaminen ei ollut huomattava. (Klyosov 2007, 192–193)

Taulukko VI. Kytkeäaineiden vaikutus puumuovikomposiitin veto- ja taivutuskertoimeen käytettäessä 40 m- % puujauhoa ja 60 m- % polyeteeniä (HDPE). (Klyosov 2007, 175–178)

Kytkeäaine	Kytkeäaineen määrä [% m/m]	Vetokerroin [MPa]	Taivutuskerroin [MPa]
MaPE	0,0	3220	3241
MaPE	0,5	2427	3661
MaPE	1,0	2675	3503
MaPE	1,5	2523	3413
MaPE	2,5	2523	3461
MaPE	4,0	2985	3709
Vinyylitrietoksi-silaani	0,0	N/A	1600 ± 120
Vinyylitrietoksi-silaani	2,0	N/A	1903 ± 303
Vinyylitrimetoksi-silaani	2,0	N/A	1903 ± 120

Myös kuidun määrä ja laatu vaikuttavat vetokertoimeen. Taulukossa VII on esitetty tiettyjen kytkeäaineiden vaikutuksia kuitumateriaalin eri osuuksilla komposiitin ominaisuuksiin. Matriisimateriaalina on käytetty polypropeenia. Tuloksista nähdään, että kuitumateriaalin lisääntyessä vetokerroin kasvaa huomattavasti. Polypropeeniglykolin ja tolueeni-di-isosyanaatin seoksen kytkeä suurentaa sisal-polypropeenikomposiitin vetokerrointa enemmän kuin maleiinihapon anhydridillä oksastettu polypropeeni. (Joseph et al. 2002, 1367)

Taulukko VII. KytKentäaineen ja kuidun määrän vaikutukset puumuovikomposiitin vetokertoimeen ja murtovenymään. Kuituna sisal ja matriisina polypropeeni. kohdissa a) ja b). (Joseph et al. 2002, 1367) sekä kuituna CTMP ja matriisina polypropeeni kohdassa c). (Sain & Kokta 1994, 1551)

KytKentäaine	Kuidun määrä [m-%]	Vetokerroin [MPa]	Murtovenymä [%]
MaPP ^{a)}	10	1020	8
MaPP ^{a)}	20	1465	7
MaPP ^{a)}	30	1663	6
TDI/PPG ^{b)}	10	1230	8
TDI/PPG ^{b)}	20	1385	7
TDI/PPG ^{b)}	30	1735	6
BMI ^{c)}	35	1340	N/A

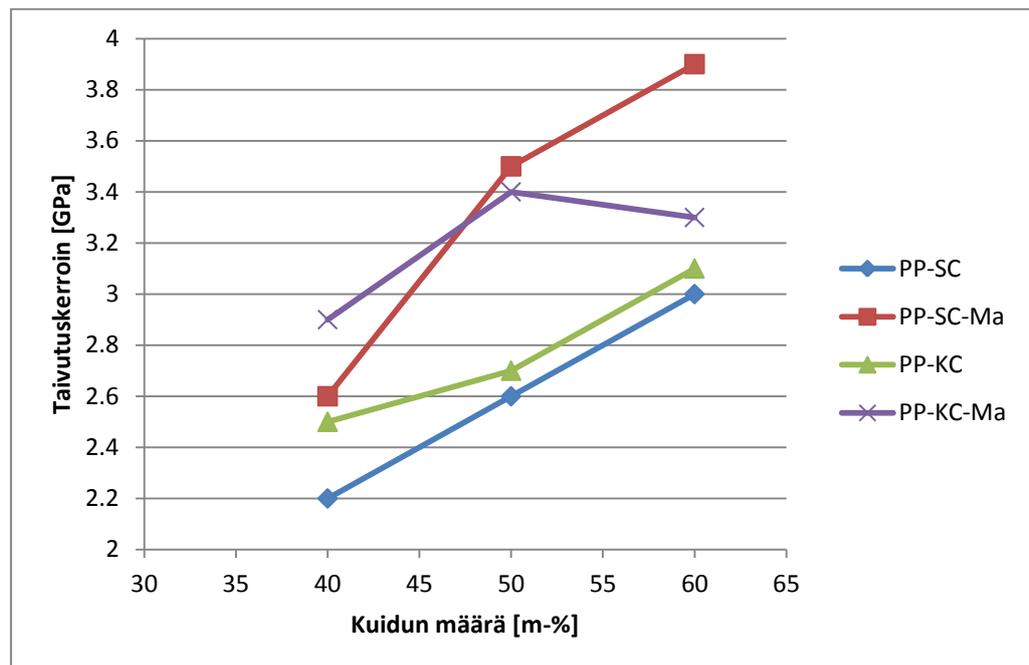
a) Maleiinihapon anhydridillä oksasettu polypropeeni.

b) Polypropyleeniglykolin ja tolueni-di-isosyanaatin seos, massasuhde 1/5.

c) Fenyleeni-bismaleiini-imidi, 2 massa- % seoksesta.

Bengtsson et al. (2007) ovat tarkastelleet taivutuskertoimen käyttäytymistä eri kuitumateriaalien ja kytKentäaineen vaikutuksista (kuva 31). Kuidun määrän lisääntyessä referenssinäytteiden (PP-KC ja PP-SC) taivutuskertoimet lisääntyvät lineaarisesti. Mikrokiteisestä valkaistuista sulfiittiselluloosa-kuiduista ja valkaistuista sulfaattiselluloosa-kuiduista valmistettujen komposiittien taivutuskertoimet eivät eronneet toisistaan olennaisesti. Myös kytKentäaineen käyttö lisäsi taivutuskerrointa kaikilla kuidun osuuksilla. Lisäys oli huomattava, paitsi sulfaattikuiduilla 60 massa- % kuituosuudella.

Suuri taivutuskertoimen kasvaminen käytettäessä kytKentäaineita johtuu luultavasti selluloosakuitujen hajonnan suurenemisesta polypropeenimatriisissa. Sulfaattikuitukomposiitin 60 massa- % kuituosuudella tapahtuva heikko lisäys taivutuskertoimessa johtui todennäköisesti kuitujen heikosta hajonnasta polypropeenimatriisissa. Komposiitissa käytetyt selluloosakuitumateriaalit olivat valmistettu optimoimaan kuitu-kuitu-sidoksien määrää paperinvalmistuksessa, jolloin komposiitissa kuidut eivät dispergoitu hydrofobiseen matriisimateriaaliin. (Bengtsson et al. 2007, 1927–1928)



Kuva 31. MaPP kytkentäaineen vaikutus komposiitin taivutuskertoimeen kuidun osuuden lisääntyessä. PP-SC: polypropeeni-sulfiittiselluloosakuitu komposiitti. PP-SC-Ma: polypropeeni-sulfiittiselluloosakuitu-kytkentäaine komposiitti. PP-KC: polypropeeni-sulfaattiselluloosakuitu komposiitti. PP-KC-Ma: polypropeeni-sulfaattiselluloosakuitu-kytkentäaine komposiitti. (Bengtsson et al. 2007, 1927)

7.3 Vaikutukset muihin ominaisuuksiin

Lujuusominaisuuksien lisäksi on huomattava määrä muita ominaisuuksia, jotka ovat tärkeitä puumuovikomposiiteille. Esimerkiksi kosteus-, palonkesto- ja biologiset ominaisuudet ovat yhä enemmän tutkimusten kohteena. Varsinkin ulko- ja rakennuskäyttöön tulevilta komposiittirakenteilta vaaditaan lujuuden lisäksi kestävyyttä ja materiaalin lämmönkestoa. Myös mahdollisten komposiitin huoltotoimenpiteiden väheneminen on kuluttajalle tärkeää. Tämän vuoksi on myös tutkittu kytkentäaineiden vaikutusta muihin ominaisuuksiin.

7.3.1 Muutokset kosteusominaisuuksissa

Kytkentäaineet usein lisäävät puumuovikomposiitin tiheyttä. Tämän vuoksi veden adsorptio vähenee, mitä tehokkaampi kytkentä materiaalien rajapinnalla tapahtuu. (Klyosov 2007, 194) Bhaskar et al. (2012) ovat tutkineet mäntysahanpurun ja polypropeenin muodostaman komposiitin veden absorptiota suhteessa kuluneeseen aikaan. Kytkentäaineen vaikutusta komposiitin

kyseisiin ominaisuuksiin verrattiin komposiittiin, johon ei ollut lisätty kytKentäainetta. KytKentäaineena käytettiin maleiinihapon anhydridillä oksastettua polypropeenaa. Komposiittinäytteet upotettiin veteen kahden tunnin ja vuorokauden ajaksi 25 °C lämpötilassa. Tulokset on esitetty taulukossa VIII.

Taulukko VIII. MaPP kytKentäaineen vaikutus komposiitin veden absorptioon ajan kuluessa. (Bhaskar et al. 2012, 608)

KytKentäaineen määrä [%]	Polypropeenin määrä [%]	Kuitumateriaalin määrä [%]	Veden absorptio 2 h kuluttua [%]	Veden absorptio 24 h kuluttua [%]
0,00	100,00	0,00	0,02	0,04
0,00	60,00	40,00	0,94	2,15
0,00	50,00	50,00	1,30	3,60
3,00	47,00	50,00	0,58	1,30
5,00	45,00	50,00	0,49	1,11

Tuloksena tutkimuksessa havaittiin, että veden absorptio lisääntyy kuitumateriaalin osuuden kasvaessa. Tämä tapahtuu niin kahden tunnin kuin vuorokauden altistuksen yhteydessä. Mitä enemmän kytKentäaineella käsittelemättömässä komposiitissa on polypropeenaa sitä, vähemmän vettä absorboituu. Tämä johtuu matriisimateriaalin hydrofobisesta luonteesta. KytKentäaineen käyttö vähensi selkeästi veden absorptiota. Tällöin kuitu- ja matriisimateriaalien suhteella ei ole niin suurta vaikutusta, koska kytKentäaine sitoo materiaalit toisiinsa. (Bhaskar et al. 2012, 608)

Kuitumateriaalin osuuden kasvaessa myös komposiitin kosteus lisääntyy. Tämä voi johtaa ongelmiin etenkin komposiittituotteissa, jotka ovat tarkoitettu ulkokäyttöön. Käytettäessä kytKentäaineita komposiitin kosteuspitäisyyden lisääntyminen kosteissa olosuhteissa ei ole niin suurta kuin käsittelemättömillä komposiiteilla. (Caulfield et al. 2005, 373)

7.3.2 Muutokset biologisissa ominaisuuksissa

Puumuovikomposiitit absorboivat vähemmän kosteutta kuin massiivipuu. Tämän vuoksi WPC-materiaaleilla on parempi resistenssi erilaisia sienikasvustoja vastaan sekä parempi mittapysyvyys. Kuitenkin puuaineksen osuuden lisääntyessä komposiitissa, biologiset muutokset lisääntyvät. Useat valmistajat lisäävät

tämän vuoksi komposiittiin lisäaineita, mutta myös kytkentäaineiden lisäämisellä voidaan vaikuttaa veden absorbanssiin, jolloin resistenssi biologisille muutoksille kasvaa. (Caulfield et al. 2005, 374)

Laboratorio-oloissa on tehty standardisoituja tutkimuksia puumuovikomposiittien resistenssistä erilaisille sienikasvustoille käyttämällä ruskeita ja valkoisia hajottajasieniä. Tutkimukset osoittivat erittäin marginaalisen massan hajoamisen 12- viikkoisen altistuksen yhteydessä. Kuitenkin testit ovat monimutkaisia ja niihin ei sisälly komposiittimateriaalin kosteuspiitoisuuden nostoa sienien toiminnalle ominaisiin arvoihin. Ulkoilma- testit ja käyttökokemukset kuitenkin osoittavat, että puumuovikomposiitit ovat alttiita homekasvustolle. (Caulfield et al. 2005, 374)

7.3.3 Muutokset säänkesto- ja palonkesto-ominaisuuksiin

Valonkesto ulkokäytössä olevissa puumuovikomposiiteissa on erittäin oleellista. Suurin osa WPC materiaaleista vaalenee ajan kuluessa. Yleensä tätä estämään käytetään erilaisia pigmenttejä, mutta myös kytkentäaineilla voidaan vaikuttaa valohajoamiseen. (Caulfield et al. 2005, 374) Esimerkiksi käytettäessä klooritriatsideja ja sen johdonnaisia kytkentäaineena, voidaan valohajoamista vähentää. Tertiääristen triatsidien on huomattu estävän valohajoamista ylivoimaisesti parhaiten verrattuna muihin triatsideihin. Valohajoamisen mekanismi on käsitelty kokonaisuudessaan kappaleessa 6.4. (Kim & Pal 2010, 32–35)

Puumuovikomposiittien palon kestävyys on viimeaikoina saanut yhä enemmän huomiota. WPC:n rakennusmateriaali sovellusten kehittyessä ja laajentuessa on tärkeää valmistaa turvallisia materiaaleja. Kuitenkin palonkesto-ominaisuuksia on vaikea tutkia, koska puumuovikomposiitit voivat sulaa tai jopa palaa altistuessaan tulelle tai kuumuudelle. (Caulfield et al. 2005, 374) Myös kytkentäaineiden vaikutusta palonkesto ominaisuuksiin on tutkittu, mutta tällä hetkellä näyttäisi siltä, ettei kytkentäaineilla ole suurta vaikutusta palonkesto.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Puukuitujen käyttö kestopuuvien lujitteena on suhteellisen tuore ilmiö. Kuiduilla on monia etuja verrattaessa muihin täyteaineisiin, kuten hyvät lujuusominaisuudet, matala tiheys, halpa hinta sekä alhainen kitka valmistusprosessin aikana. Puumuovikomposiiteilla on myös hyvä mittapysyvyys sekä parempi resistenssi erilaisille sienikasvustoille ja hajottajille verrattuna perinteiseen puuhun.

Puumuovikomposiiteissa käytettävistä lisäaineista kytkeäaineiden merkitys korostuu huomattavasti. Kytkeäaineiden lisäämisellä voi olla huomattavia vaikutuksia komposiitin ominaisuuksiin sekä lopputuotteen lisäarvon nousuun. Valmistettavan komposiitin käyttökohde määrää haluttujen ominaisuuksien laadun ja tärkeyden.

Tarkasteltaessa kytkeäaineiden vaikutusta komposiitin lujuusominaisuuksiin voidaan todeta, että vetolujuus ja taivutusjäykkyys paranevat huomattavasti. Kytkeäaineet parantavat tällöin puukuidun ja matriisimateriaalin välistä adheesiota. Kuitenkin vaikutukset veto- ja taivutuskertoimeen ovat vähäiset. Tämän vuoksi kytkeäaineiden toimivuus on myös kiistanalainen teoria. Yleisesti ottaen kytkeäaineiden toiminta on heikosti ymmärretty tieteenala, mikä vaikuttaa myös niiden käyttöön puumuovikomposiittien valmistuksessa.

Puumuovikomposiittien valmistuksessa täytyy tiedostaa, että pelkästään lisäämällä optimaalinen määrä kytkeäainetta, ei välttämättä saada haluttuja tuloksia. Prosessiolosuhteet ja muiden lisäaineiden käyttö puumuovikomposiiteissa toimivat oleellisena tekijänä haluttaessa saada hyödyllisimmät tulokset kytkeäaineiden toiminnassa. Myös kuitumateriaalin laatu ja massan suhde vaikuttavat oleellisesti kytkeäreaktion toimivuuteen.

Kaikesta huolimatta vain suhteellisen pieni joukko puumuovikomposiittien valmistajista ilmoittaa käyttävänsä kytkeäaineita WPC-materiaalien valmistuksessa. Kuitenkin korkeatasoiset tuotteet, kuten terassilankut ja muut rakennusmateriaalit vaativat tehokkaan kytkeäaineen käytön optimaalisissa

prosessiolosuhteissa. Tämä on edelleen vaativa, houkutteleva ja ensisijainen tutkimuskohde puumuovikomposiittien valmistuksessa. Uusia prosesseja ja teknologiaa kehitetään jatkuvasti parantamaan erityisesti puumuovikomposiittien lujuusominaisuuksia.

Tulevaisuudessa puumuovikomposiittien tuotanto ja käyttö todennäköisesti lisääntyvät, koska materiaalia on saatavilla runsaasti, ympäristöystävälliset arvot lisääntyvät sekä öljyn saatavuus on epävarmaa. Mahdollisuus käyttää kierrätysmateriaaleja WPC:n materiaaleina mahdollistaa taloudellisesti kannattavan valmistuksen. Myös erilaisilla erikoistuotteilla voidaan saavuttaa korkea lisäarvo tuotantokustannuksiin verrattuna. Esimerkiksi biohajoavat komposiitit pakkausmateriaaleina, hyvien lujuusominaisuuksien omaavat komposiitit sekä erilaiset design-tuotteet ovat laajan tutkimuksen kohteena.

LÄHTEET

Bengtsson M., Le Baillif M., Oksman K. 2007. Extrusion and mechanical Properties of Highly Filled Cellulose Fibre-Polypropylene Composites. [Atikkeli] Viitattu: 22.10.2012 Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X07000486>

Bhasgar J., Haq S., Pandey A.K., Srivastava N. Evaluation of properties of propylene-pine wood Plastic composite. Journal of Material Environmental Science. 2010:3,605-612 ISSN: 2028-2508

Caulfield D. F., Clemons G., Jacobson R. E., Rowell R. M. 2005. Wood Thermoplastic Composites. Teoksessa: Rowell R.M., Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. CRC Press LLC. 365-378. 0-8493-1588-3

Clemons C. M. 2010. Natural Fibers. Teoksessa: Xanthos M., Functional Fillers for Plastics. Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 213-223. 978-3-527-32361-6

Clemons C. M. 2010. Wood Flour. Teoksessa: Xanthos M., Functional Fillers for Plastics. Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 269-290. 978-3-527-32361-6

Clemons C. M., Sabo R. C., Kaland M.L., Hirth K. C. 2011. Effects of Silane on the Properties of Wood-Plastic Composites with Polyethylene-Polypropylene Blends as Matrices. Journal of Applied Polymer Science, 2011:119. 1398-1409

Conenor Oy. 2012. [Internet sivu] Viitattu 26.10.2012 Saatavissa: <http://www.conenor.com/Conex%20Wood%20Extruder%20leaflet.pdf>

Conenor Oy. 2005. Conex[®] Wood Extruder -teknologia puumuovikomposiitien valmistukseen. [Verkköjulkaisu]. [Viitattu 24.10.2012] Saatavissa: www.conenor.com/Tiedote_Conenor.doc

Exel Oyj. 2012. [Internet sivu] Viitattu 6.12.2012 Saatavissa: <http://www.exelcomposites.com/en-us/english/composites/manufacturingtechnologies/pultrusion.aspx>

Frihart C. R. 2005. Wood Adhesion and Adhesives. Teoksessa: Rowell R. M., Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. CRC Press LLC. 215-278. ISSN 0-8493-1588-3

Goussé C., Chanzy H., Excoffier G., Soubeyrand L., Fleure E.. 2002. Stable suspensions of partially silyated cellulose whiskers dispersed in organic solvents. *Polymer* 2002, 43:9. 2645-2651.

Joseph P.V., Rabello M. S., Mattoso L.H.C., Joseph K., Thomas S. 2002. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 2002, 62:10–11. 1357–1372 [Artikkeli] Viitattu: 7.10.2012 Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353802000805>

Järvinen P. 2008. Uusi muovitieto. Porvoo. Muovifakta Oy, WS Bookwell Oy. 263 sivua. ISBN 978-952-92-3558-2

Kangas H. 2012. Soveltajan opas mikro- ja nanoselluloosille. Loppuraportti. VTT. 67 s.

Kim J. K., Pal K.. 2010. Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 176 s. 1612-1317 [e-kirja] Viitattu 28.10.2012 Saatavissa: <http://www.springerlink.com/content/u1t330/#section=830932&page=11&locus=44>

Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankefors M., Gray D., Dorris A. 2011. Nanocelluloses: A new family of Nature-based Materials. *Angewandte Chemie International*, 2011:50. 5438–5466 [Artikkeli] Viitattu: 18.9.2012 Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201001273/pdf>

Klyosov A. A. 2007. Wood-plastic composites. New Jersey, John Wiley & Sons. 698 sivua. ISBN 978-0-470-14891-4

Lu J. Z., Wu Q., McNabb H. S. Jr. 2000. Chemical Coupling in Wood Fiber and polymer Composites: A Review of Coupling Agents and Treatments. *Wood and Fiber Science*, 20:88-104.

Matsuda H., Ueda M., Mori H. 1988. Preparation and crosslinking of oligoesterified woods based on maleic anhydride and allyl glycidyl ether. *Wood science and Technology*, 22:21-32

Mitsubishi Rayon America Inc. 2012. Products, METABLEN A-3000. [Internet sivu] Viitattu 16.10.2012 Saatavissa: <http://www.mrany.com/data/HTML/43.htm>

Molding Processes. 2007. [Internet sivu] Viitattu 6.12.2012 Saatavissa: http://alexpb.com/notes/wp-content/uploads/2007/12/compression_molding.png

Muovimuotoilu, ekstruusio. 2012. [Internet sivu] Viitattu 6.12.2012
Saatavissa: <http://www.muovimuotoilu.fi/content/view/50/83/>

Muovimuotoilu, ruiskuvalu. 2012. [Internet sivu] Viitattu 6.12.2012
Saatavissa: <http://www.muovimuotoilu.fi/content/view/150/214/>

Reilly R. R., Dan L. 2007. Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. *The Journal of Nuclear Medicine* 2007. 48:7. 1039–1042 [Artikkeli] Viitattu 16.10.2012 Saatavissa: <http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.expansion.html>

Rowell R. M. 2005. Chemical Modification of Wood. Teoksessa: Rowell R. M., *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press LLC. 381–420. ISSN 0-8493-1588-3

Saarela O., Airasmaa I., Kokko J., Skrifvars M., Komppa V. 2007. *Komposiittirakenteet*. Helsinki. Muoviyhdistys Ry. 494 sivua.

Sah B.L., Matuana L.M., Heiden P.A. 2005. Novel Coupling Agents for PVC/Wood-Flour composites. Teoksessa: *Antec 2005 Plastics: Special Areas*.

Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. 1998. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press.

Tjskl. 2012. [Internet sivu] Viitattu 10.10.2012 Saatavissa: http://www.tjskl.org.cn/images/czae9a7a-pz27706f3-n_n_m_phenylene_bisamide_vulcanizator_hva_2_pdm.html

Wang H., Xiao R. 2010. Preparation and characterization of CNTs/PE micro-nanofibers. *Polymers Advanced Technology*, 2012:23,508–515.

Taulukko I. Mikrokiteisen valkaistujen sulfiittiselluloosakuitujen^{a)} ja polypropeenin muodostaman komposiitin (PP-SC) ominaisuuksia kuidun eri osuuksilla. (Bengtsson et al. 2007, 1927)

Komposiitti			Taivutuskerroin [GPa]	Taivutusjäykkyys [MPa]	Murtovenymä [%]	Izod-iskulujuus [J/m]
PP [m-%]	Kuitu [m-%]	MaPP [m-%]				
60	40	0	2,2 ± 0,2	33,3 ± 1,8	4,5 ± 0,3	256,2 ± 23,8
50	50	0	2,6 ± 0,3	29,9 ± 0,9	3,3 ± 0,5	163,4 ± 21,4
40	60	0	3,0 ± 0,3	24,9 ± 2,6	1,9 ± 0,4	134,8 ± 15,5
60	40	3	2,6 ± 0,1	43,2 ± 2,1	3,3 ± 0,3	182,0 ± 22,9
50	50	3	3,5 ± 0,2	49,7 ± 4,0	2,3 ± 0,3	175,0 ± 22,0
40	60	3	3,9 ± 0,2	50,8 ± 1,9	2,3 ± 0,3	173,5 ± 22,9

a) Kuitumateriaalin valmistaja Borregaard Chemcell AS (Stathelle, Norja)

Taulukko II. Valkaistujen sulfaattiselluloosakuitujen^{b)} ja polypropeenin muodostaman komposiitin (PP-KC) ominaisuuksia kuidun eri osuuksilla. (Bengtsson et al. 2007, 1927)

Komposiitti			Taivutuskerroin [GPa]	Taivutusjäykkyys [MPa]	Murtovenymä [%]	Izod-iskulujuus [J/m]
PP [m-%]	Kuitu [m-%]	MaPP [m-%]				
60	40	0	2,5 ± 0,2	31,7 ± 1,9	3,7 ± 0,8	191,3 ± 26,2
50	50	0	2,7 ± 0,2	32,6 ± 1,4	3,3 ± 0,4	182,5 ± 16,4
40	60	0	3,1 ± 0,3	25,2 ± 2,3	2,2 ± 0,3	129,6 ± 20,6
60	40	3	2,9 ± 0,2	43,2 ± 2,9	3,1 ± 0,5	211,0 ± 22,9
50	50	3	3,4 ± 0,2	51,6 ± 3,9	2,5 ± 0,2	153,2 ± 26,4
40	60	3	3,3 ± 0,3	47,9 ± 2,9	2,3 ± 0,3	182,1 ± 27,2

b) Kuitumateriaalin valmistaja Stora Enso Oyj (Imatra, Suomi)