

Luonnonkuitukomposiitit

Tapio Lepistö



MAMK

University of Applied Sciences

LUONNONKUITUKOMPOSIITIT

Tapio Lepistö



ETELÄ-SAVON
MAAKUNTALIITTO



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2007–2013

MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULU

MIKKELI 2014

A: TUTKIMUKSIA JA RAPORTTEJA – RESEARCH REPORTS 89

© Tekijä ja Mikkelin ammattikorkeakoulu

Kannen kuva: Shutterstock

Kannen ulkoasu: Mainostoimisto Nitro ID

Taitto- ja paino: Tammerprint Oy

ISBN: 978-951-588-431-2 (nid.)

ISBN: 978-951-588-432-9 (pdf)

ISSN: 1795-9438 (nid.)

julkaisut@xamk.fi

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	4
2	LUONNONKUIDUT JA NIIDEN OMINAISUUDET	6
	2.1 Puukuidut	7
	2.2 Niinikuidut	14
3	KRIITTINEN KUITUPITUUS	20
4	LUONNONKUITUJEN JA MATRIISIN MODIFIOINTI	22
	4.1 Fysikaaliset käsittelyt	22
	4.1.1 Koronakäsittely	23
	4.1.2 Plasmakäsittely	23
	4.2 Kemiaaliset käsittelyt	24
	4.2.1 Silaanikäsittely	24
	4.2.2 Alkalikäsittely	26
	4.2.3 Asetylointi	27
	4.2.4 Kytkentäaineet	30
	4.2.5 Maleiinihapon anhydridi	32
	4.2.6 Entsyymikäsittely	33
	4.2.7 Muita kuitujen käsittelytapoja	34
5	BIOKOMPOSIITEISSA KÄYTETYT MATRIISIT	36
	5.1 Petrokemian matriisimuovit	36
	5.1.1 Kestomuovit	36
	5.1.2 Kertamuovit	39
	5.2 Biopohjaiset matriisimuovit	39
	5.2.1 Polylaktidi, PLA	40
	5.2.2 Polyhydroksibutyraatti, PHB	41
	5.2.3 Tärkkelys	42
6	BIOKOMPOSIITTIEIN OMINAISUUDET	43
	6.1 Vetolujuus	43
	6.2 Iskunkestävyys	44
7	LUONNONKUITULUJITETTUIJEN KOMPOSIITTIEIN SOVELLUSKOHTEITA	46
8	BIOKOMPOSIITTIEIN TULEVAISUUS	55
9	YHTEENVETO	57
	LÄHTEET	58

I JOHDANTO

Luonnonkuitulujitetuiksi muovikomposiiteiksi eli biokomposiiteiksi sanotaan yhdistelmämaterialleja, joissa muovimatriisia lujitetaan luonnosta saatavilla kasviperäisillä kuiduilla. Kuidut voivat olla puuperäisiä tai viljellyistä kasveista erotettuja kuituja. Perinteisiin synteettisiin kuituihin verrattuna luonnonkuitujen käytöllä pyritään saavuttamaan taloudellista, teknistä ja ympäristön kuormituksen kannalta merkittävää etua.

Luonnonkuiduilla lujitettujen muovikomposiittien yleisimmät öljypohjaiset matriisimateriaalit ovat polyeteeni ja polypropeeni. Kierrätettävyyden vuoksi matriisimuovina suositetaan mieluummin kestonuoveja kuin kertamuoveja ja kestonuovit mielletään myös helpommin biokomposiitteihin niiden paremman ekologisuutensa vuoksi. Kestonuoveilla on kuitenkin rajoituksia niiden kierrätettävyyden ja mekaanisten ominaisuuksien vuoksi. Yleisesti ottaen kertamuoveilla on suurempi lujuus ja jäykkyys kuin kestonuoveilla ja kestonuovien ominaisuudet heikkenevät myös voimakkaasti alitettaessa niiden transitiolämpötilan. Myös lämpötilasta herkästi riippuvat ominaisuudet, kuten virumiskestävyys, heikkenevät voimakkaasti lämpötilan kohoamisen myötä. Kestonuovien etu kertamuoveihin verrattuna on taas niiden parempi sitkeys, mikä tulee selkeästi esiin erityisesti iskumaisissa kuormituksissa.

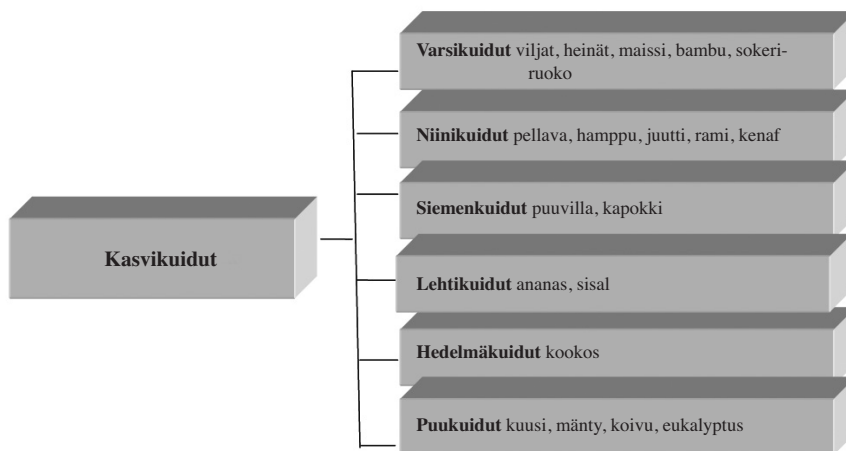
Polyolefiinipohjaisten luonnonkuitulujitettujen komposiittien ominaisuuksien kehittämistä rajoittaa kemiallinen yhteensopimattomuus kuidun ja matriisin välillä, sillä luonnonkuidut ovat luonteeltaan hydrofilisiä ja matriisimateriaalina käytettävät polyolefiinit puolestaan hydrofobisia, jolloin tartunta kuidun ja matriisin välillä jää heikoksi. Kuidun ja matriisin välistä yhteensopivuutta on pyritty parantamaan joko käsittelemällä kuituja tai matriisia tai molempia yhtäaikaaisesti. Näillä käsittelyillä on pystytty parantamaan luonnonkuitulujitettujen olefiinipohjaisten komposiittien lujuutta merkittävästi,

mutta näiden käsittelyjen vaikutus jäykkyyteen voi olla huomattavasti vähäisempi ja erityisesti komposiittien iskutikeys saattaa jopa heikentyä käsittelyjen vaikutuksesta.

Öljypohjaisten muovien korvaamiseksi on etsitty vaihtoehtoisia matriisimateriaaleja ja yhtenä viime vuosina suurta kiinnostusta saavuttanut materiaali-ryhmä on biopolymeerit. Biopolymeereistä eniten tutkittu materiaali on polylaktidi sen helpon saatavuuden ja erinomaisten mekaanisten ominaisuuksien vuoksi.

2 LUONNONKUIDUT JA NIIDEN OMINAISUUDET

Luonnonkuidut voidaan jakaa kuvan 1 mukaisesti varsi-, niini-, siemen-, lehti-, hedelmä- ja puukuiduiksi sen mukaan, missä osissa kasvia kuidut esiintyvät.



KUVA 1. Luonnonkuitujen jaottelu esiintymispaikkansa mukaan [1]

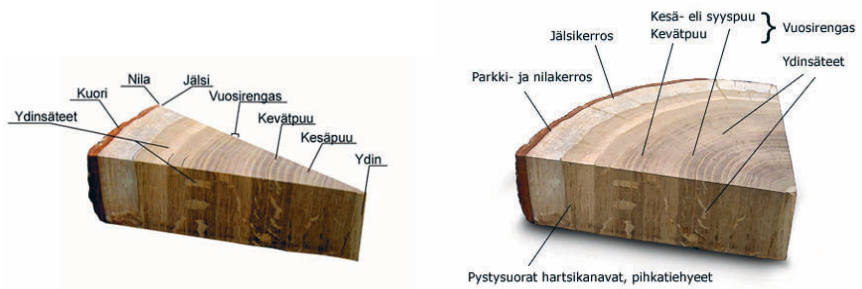
Tässä yhteydessä perehdytään tarkemmin puukuituihin ja niinikuituihin, koska ne ovat tärkeitä lujitekuituja muovikomposiiteissa ja näitä käytetään ns. teknisinä kuituina.

2.1 Puukuidut

Puuaines muodostuu valtavasta määrästä muodoltaan ja tehtäviltään erilaisista pitkulaisista soluista, jotka ovat huokosten kautta yhteydessä toisiinsa. Solujen tehtävänä on kuljettaa nesteitä ja ravinteita, varastoida energiaa ja ravinteita, muodostaa puuta erityisesti lahoamiselta suojaavia pihka-aineita sekä antaa puun rungolle mekaanista tukea. Tilavuudeltaan litran kokoinen puukappale sisältää jopa miljardi solua. Kemiallisesti puuaines muodostuu lujutta antavasta selluloosasta, puusoluja yhteen sitovasta ligniinistä sekä vettä sitovista hemiselluloosista, jotka yhdessä vettä hylkivän ligniinin kanssa säätelevät puusolujen seinämien vesipitoisuutta. Selluloosa ja hemiselluloosat ovat hydrofilisiä, mutta ligniini on siis hydrofobinen. Lisäksi puusoluissa ja niiden ympäröimissä kanavissa esiintyy puuta lahoamiselta suojaavia pihka-aineita sekä solujen vararavintona toimivia rasvoja. [2, 3] Kuvassa 2 on esitetty puun rungon rakennetta.

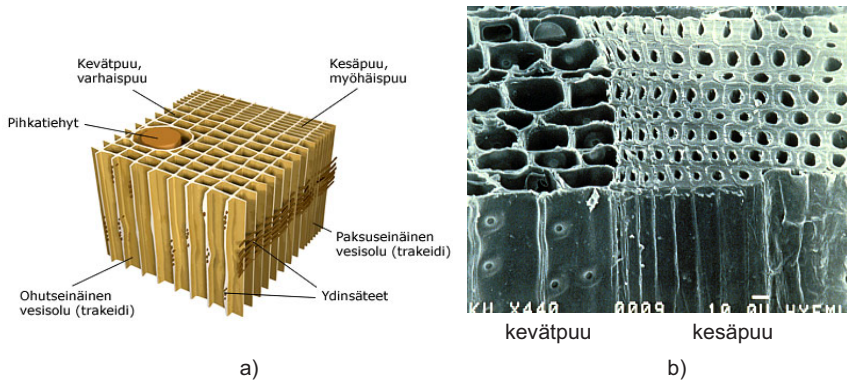
Rungon keskellä on tummempana erottuva ydin, jota ympäröi puuosaa, joka muodostuu samankeskeisistä ympyröistä koostuvista vuosirenkaista eli -lustoista. Puuosassa on myös vaakasuorista soluriveistä muodostuneita ydinsäteitä, jotka ulottuvat kuoresta puun ytimeen (primaariset ydinsäteet) tai johonkin vuosilustoon (sekundaariset ydinsäteet). Havupuiden puuosassa on myös soluväleistä muodostuvia pihkatiehyitä. Puuosan ulkopuolella on hyvin ohut elävien solujen muodostama jälsi, jossa tapahtuu puun kasvutoiminta. Puun runkoa ympäröi kuori, joka jakaantuu vaaleaan elävään sisäkuoreen eli nilaan ja kuolleeseen tummaan ulkokuoreen eli kaarnaan. [3]

Puun paksuuskasvu tapahtuu ohuessa, yhden solukerroksen paksuisessa jälsissä solun jakautumisena joko jakautumiskykyisiksi kasvusoluiksi tai erilaisiksi pysyviksi soluiksi, kuten puusoluiksi tai jälsisoluiksi. Uusia soluja muodostuu enemmän puun kuin nilan puolella. Yhtenä kasvukautena puuhun muodostuu 20–60 solukerroksen vuosilusto. [3]



KUVA 2. Puun rungon poikkileikkaus [4]

Keväällä havupuilla muodostuu kuvan 3 mukaisia ohutseinämäisiä ja suuria onteloita sisältäviä soluja ja lehtipuilla suuria putkiloita, jotka muodostavat rungon kevät- eli varhaispuun. Myöhemmin kesällä puun kasvu hidastuu ja muodostuu puun lujuttua lisäävää kesä- eli myöhäispuuta. Se on yleensä kevätpuuta tummempaa ja tiiviimpää ja muodostuu paksuseinämäisistä soluista. Syksyllä rungon kasvu pysähtyy ja jatkuu taas keväällä uuden vuosiluston muodostumisella. Lujuudeltaan kevätpuu on heikompaa kuin kesäpuu johtuen kesäpuun paksuseinämäisistä soluista. [3]



KUVA 3. Kevät- ja kesäpuun trakeidit ja ydinsäteet. a) kaaviokuva [4], b) elektronimikroskooppikuva [6]

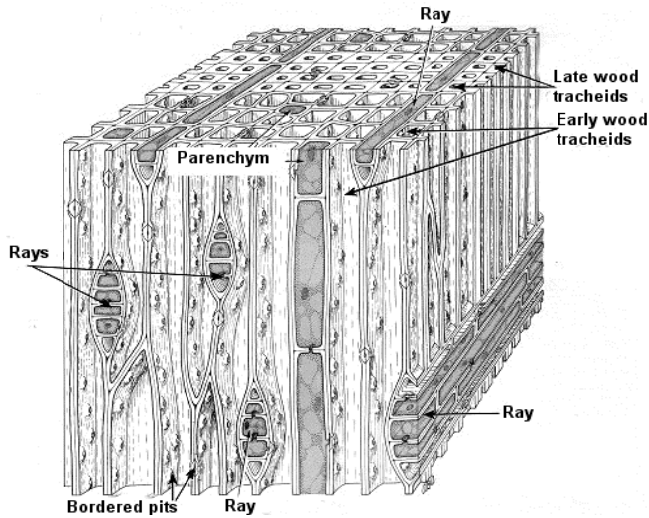
Puusolut jaetaan muotonsa puolesta kahteen ryhmään: [4]

1. Prosenkyymi- eli suippusolut. Nämä ovat pitkiä, kapeita ja päistään suippenevia ja ne ovat täysikasvuisina kuolleita, vettä johtavia ja puuta tukevia soluja.
2. Parenkyymi- eli tylppysolut. Nämä ovat pyöreähköjä, lyhyitä ja ohutseinäisiä soluja. Ne ovat puun pinnassa olevia, ravintoaineita varastoivaa solukkoa.

Havupuun puuaines koostuu kahdenlaisista soluista: trakeideista ja ydinsäteistä. Kuvassa 4 on esitetty kevät- ja kesäpuun trakeideja eli vesisoluja, joiden tehtävänä on antaa puulle mekaaninen lujuus ja huolehtia veden kuljetuksesta. Mekaanisesta lujudesta vastaavat erityisesti kesäpuun vahvaseinäiset trakeidit ja veden kuljetus tapahtuu erityisesti kevätpuun suurinonteloisten trakeidien kautta. Havupuiden puuaineksesta 90–95 % koostuu trakeideista ja 5–10 % ydinsäteistä.

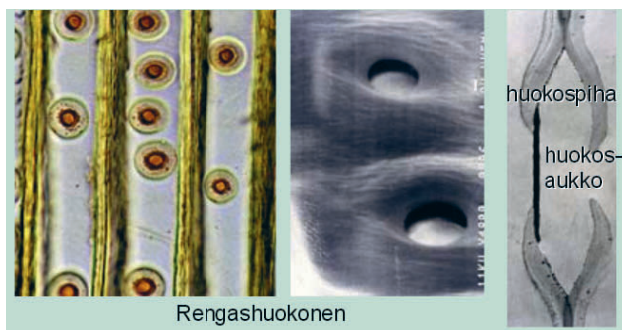
Lehtipuissa on useita erilaisiin tehtäviin erikoistuneita solutyyppejä. Puusyyt ovat suippopäisiä, paksuseinäisiä ja pienionteloisia soluja, jotka muodostavat valtaosaltaan puun tukisolukon. Lehtipuissa on myös jonkin verran trakeide-

ja, jotka johtavat myös vettä. Kaikista lehtipuiden tukisolujen luonteisista soluista käytetään nimitystä kuidut ja niiden määrä esim. koivulla on 65-70 %. Putkilot eli trakeetit muodostuvat päällekkäin asettuneista, ohutseinäisistä ja verraten lyhyistä putkilosoluista, joiden päätyseinät ovat osittain tai kokonaan hävinneet. Näiden solujen vedenkuljetuskyky on parempi kuin havupuiden trekeidien ja putkilosolut muodostavat lehtipuiden johtosolukon. Ydinsäteiden tylppysolut ja lehtipuissa harvemmin esiintyvä pitkittäistylppysolukko muodostavat varastosolukon. [3]



KUVA 4. Havupuun rakennetta, jossa näkyvät trakeidit ja niitä yhdistävät rengashuokokset, ydinsäteet sekä puun pituussuuntaiset tylppysolut. Ydinsäteet ovat yleensä yhden solurivin levyisiä ja niissä on päällekkäin useampia tylppysolurivejä ja näiden ylä- ja alareunassa ydinsädetrakeideja. [5]

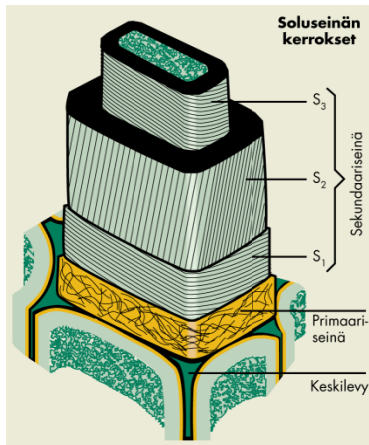
Nesteen siirtyminen trakeidista toiseen tapahtuu kuvan 5 mukaisten piha- eli rengashuokosten kautta. Huokokset ovat vierekkäisissä soluissa toisiaan vastakkain ja vettä läpäisevänä kalvona toimii primääriseinästä ja välilamellista muodostunut sulkukalvo. Ydinsäteet kulkevat vaakasuoraan puun pinnalta kohti ydintä ja ne koostuvat pääosin parenkyymisoluihin, mutta myös ydinsädetrakeideja esiintyy. Ydinsäteiden tehtävänä on kuljettaa puun tuottamia ravinteita rungon keskusta, jonka tyhjiin soluihin ne varastoituvat. Pystysuunnassa olevat trakeidit ja ydinsäteet ovat niiden yhtymäkohdissa, ns. ristikentissä yhteydessä toisiinsa hyvin pienten huokosten kautta. Joidenkin havupuiden rungoissa on myös pitkiä parenkyymisolujen jonoja rungon pituussuunnassa. [3, 5]



KUVA 5. Rengas- eli pihahuokonen [7]

Puukuitujen soluseinät koostuvat pääosin selluloosasta, hemiselluloosista ja ligniinistä. Selluloosa on lineaarinen polymeeri, joka koostuu glukoosiyksiköistä. Selluloosamolekyylin pituus voi olla noin 5 000 nm käsittäen noin 10 000 glukoosiyksikköä. Selluloosa antaa kuiduille lujuuden. Hemiselluloosat ovat heteropolysakkarideja ja niiden rakenne on samankaltainen selluloosan kanssa. Hemiselluloosat säätelevät soluseinän vesipitoisuutta ja niiden molekyyliketjuissa olevat sivuryhmät lisäävät niiden vesiliukoisuutta. Veden sitomiskyvyn ansiosta soluseinät ja kuidut ovat joustavia. Ligniini on fenyylipropaniysiköistä muodostunut haaroittunut kolmiulotteinen polymeeri. Soluseinässä voi olla myös muita polymeerisiä yhdisteitä, kuten pektiinejä, tärkkelystä, proteiineja, uuteaineita, vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä sekä epäorgaanisia yhdisteitä. [8]

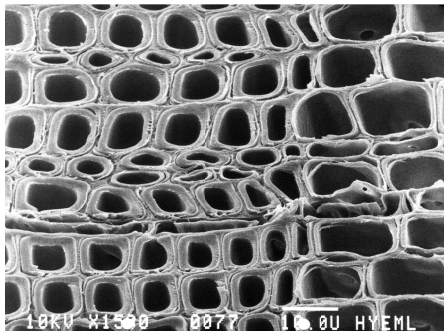
Soluseinässä voidaan erottaa seuraavat kerrokset (kuva 6). Keskilevy, primaariseinä ja sekundaariseinä, joka koostuu sekundaariseinän ulkokerroksesta (S_1), keskikerroksesta (S_2) ja sisäkerroksesta (S_3). Keskilevy on puukuituja yhteen sitova kerros, joka sisältää syntyessään pektiiniä, mutta joka lignifioituu nopeasti. Primaariseinä on hyvin ohut ja se koostuu pääosin amorfisesta hemiselluloosasta ja ligniinistä. Näiden lisäksi primaariseinän ulkopinnalla on epäsäännöllisenä verkkona selluloosafibrillejä ja seinän sisäpuolella selluloosafibrillit ovat orientoituneina lähes kohtisuorasti kuidun pituusakseliin nähden. Sekundaariseinän uloin ja sisin kerros ovat ohuita paksuun keskikerrokseen verrattuna. Jokainen näistä kerroksista muodostuu laminaattirakenteesta, jossa selluloosafibrillit ovat lähes yhdensuuntaisina lujitteina hemiselluloosien ja ligniinin muodostaessa matriisin. Uloimman kerroksen ulkopinnalla selluloosafibrillit ovat lähes kohtisuorassa kuidun pituusakseliin nähden ja sisäpinnalla fibrillien suuntakulma pituusakseliin nähden on n. 50° . Sisimmässä kerroksessa selluloosafibrillit ovat eri puolajella suuntautuneet vaihtelevasti ($50-90^\circ$) kuidun pituusakseliin nähden. Sekundaariseinän keskikerroksessa selluloosafibrillit kiertävät spiraalimaisesti noin $10-20^\circ$:n kulmassa kuidun pituusakseliin nähden.



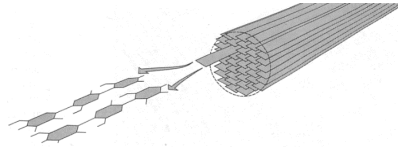
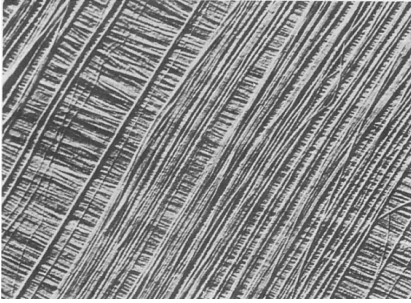
KUVA 6. Kaaviokuva puukuidun soluseinän rakenteesta [6]

Useiden puulajien soluseinän sisäpinnalla on vielä hyvin ohut, tavallisesti amorfina kalvo, johon on peittyneitä pieniä kyhmyjä ja kalvoa kutsutaan kyhmykerrokseksi. Puuvartisilla kasveilla suurin osa soluista on sekundaariseinäisiä. Ruohovartisilla kasveilla näitä löytyy lähinnä erilaisissa tuki- ja johtosoluissa. [6] Kuvassa 7 on esitetty soluseinän rakennetta elektronimikroskooppilla kuvattuna ja kuva 8 esittää soluseinän selluloosa- ja ligniinipitoisuuksia.

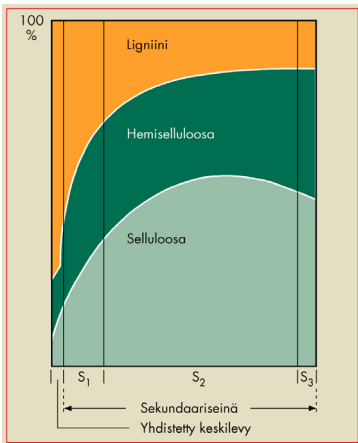
Soluseinän kerrosten selluloosa-, hemiselluloosa- ja ligniinipitoisuudet vaihtelevat ja sitä on havainnollistettu kuvassa 9. Siinä yhdistetyllä keskilevyllä tarkoitetaan keskilevyn ja sen molemmilla puolilla olevan primaariseinän yhdessä muodostama kokonaisuus.



KUVA 7. Elektronimikroskooppikuva soluseinän rakenteesta [6]



KUVA 8. Suluseinän selluloosamikrofibrillejä [6]

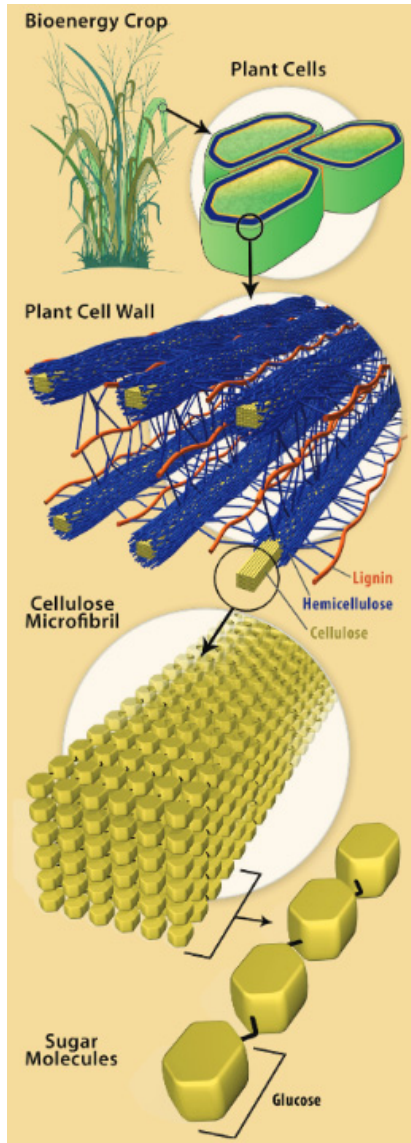


KUVA 9. Havupuiden soluseinän likimääräinen kemiallinen koostumus [6]

Puukuidut muodostavat suurimman osan puuaineksen soluista. Puukuitujen tärkeänä tehtävänä on antaa puulle sen mekaaninen lujuus ja sitkeys. Puukuidun pituus on yleensä 1–5 mm ja halkaisija 0,01–0,05 mm puulajista riippuen. Kuidun seinän paksuus on enintään muutamia mikrometrejä. Kaikki soluseinän hienorakenteet on punottu 3–4 nanometrin levyisestä selluloosa-säikeestä. Jotta ohuet selluloosasäikeet eivät takertuisi toisiinsa, solut rakentavat niitä erottamaan hemiselluloosien ja ligniinin muodostaman väliaineen. Hemiselluloosien erinomaisesta vedensidontakyvystä johtuen väliaine pysyy juoksevana -40 °C lämpötilaan asti. Tätä kovemmilla pakkasilla puuaines muuttuu hauraaksi ja puun oksat saattavat murtua lumikuorman alla. Puu menettää sitkeytensä myös, jos väliaineen (puun) vesipitoisuus laskee liian alhaiseksi. [2]

Puuaineksessa solut ovat liimautuneet toisiinsa ligniinin avulla. Solujen välillä sijaitsevan ligniinin ominaisuudet poikkeavat soluseinän väliaineessa sijaitsevan ligniinin ominaisuuksista. Solujen välillä ligniini ei saa olla juoksevassa tilassa, muutenhan puu lyhyhistyisi. Tämä ligniini pehmeneekin vedellä kyllästetyssä (tuoreessa) puussa vasta 170 °C lämpötilassa. [2]

Oksaisuutta lukuun ottamatta puuaineksen ominaisuudet – hyvässä ja huonossa – määräytyvät solujen ja soluseinän hienorakenteen tasolla. Niinpä esimerkiksi kuitujen pituudella ei ole suoranaista vaikutusta puun lujuuteen. Merkittävimpiä tekijöitä ovat esimerkiksi selluloosasäikeiden kiertymiskulmat soluseinän kerroksissa, näiden kerrosten paksuudet sekä selluloosan ja ligniinin suhteelliset osuudet soluseinässä. [2]

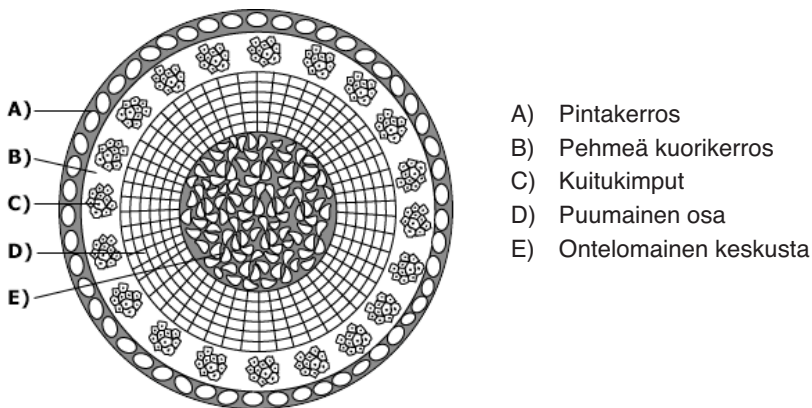


Kuvassa 10 on havainnollistettu kasvisolun seinän rakennetta. Soluseinä muodostuu selluloosamikrofibrilleistä ja niitä ympäröivästä matriisista, joka koostuu hemiselluloosasta ja ligniinistä. Selluloosamikrofibrillit muodostuvat tiukasti toisiinsa pakkautuneista sokerimolekyylien muodostamista ketjuista. Hemiselluloosa sitoo selluloosaa ja ligniiniä toisiinsa ja ligniini muodostaa selluloosaa ja hemiselluloosaa entsyymeiltä ja mikrobeilta suojaavan pinnan.

KUVA 10. Kasvisolun seinän rakenne [9]

2.2 Niinikuidut

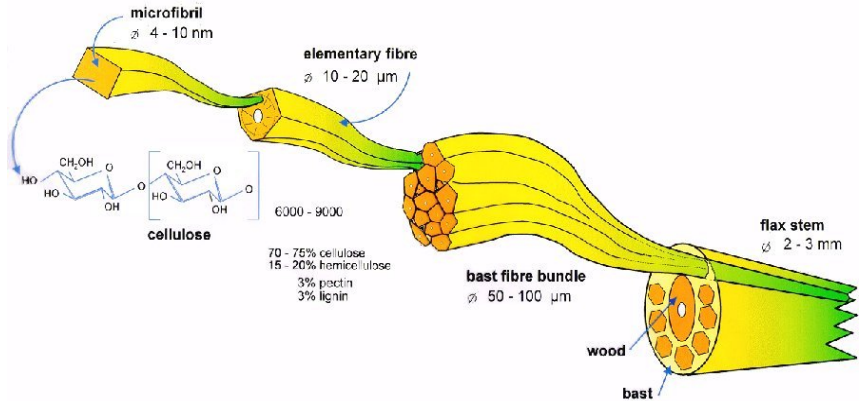
Niinikuidut sijaitsevat kaksisirkkaisten kasvien, kuten pellavan, varren uloim-
maisena kuoren ja puumaisen ytimen välissä ryhmittyneinä kuitukimpuiksi,
kuva 11. Yhdessä kasvissa kuitukimppuja on noin 30 ja niiden pituus määräy-
tyy kasvin korkeuden mukaan. Kuitukimput muodostuvat yksittäisistä pe-
ruskuiduista pektiinin sitoessa kuidut yhteen. Peruskuitu koostuu selluloosa-
fibrilleistä, joita on useassa kerroksessa. Kuidun poikkileikkaus on viisikulmio
ja keskellä kuitua on ontelo. Peruskuidut liittyvät yhteen myös pituussuun-
nassa muodostaen jopa metrin pituisia kuituja, vaikka yksittäisten kuitujen
pituudet ovat korkeintaan vain kymmeniä millimetrejä. [1, 10, 11]



KUVA 11. Pellavan varren poikkileikkaus [10]

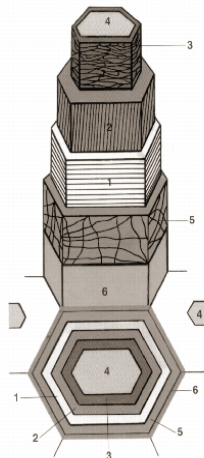
Komposiittimateriaaleissa käytettävät pellavakuidut ovat joko kuitukimppuja
tai yksittäiskuituja. Kuitujen mekaaniset ominaisuudet riippuvat kuitumuo-
dosta. Kuitukimppuja käytetään paljon luonnonkuitumatoilla lujitetuissa
komposiiteissa. Näissä kuituja vastaan kohtisuorassa suunnassa komposiitin
lujuus on huono verrattuna kuitujen suuntaiseen lujuuteen ja tämä johtuu
kuitujen välisistä heikoista pektiinisisidoksista. Parhaat mekaaniset ominaisu-
udet ovat yksittäiskuiduilla, joilla vetolujuus voi olla jopa 1500 MPa. Muovi-
komposiittien lujitteina peruskuidut ovat siten tehokkaampia kuin kuitukim-
put. [12]

Kuvassa 12 on esitetty pellavan varren kuitukimppujen hierarkisen rakenteen muodostuminen. Glukoosimolekyylit ketjuuntuvat muodostaen selluloosaketjuja, jotka edelleen muodostavat selluloosamikrofibrillin ja nämä ovat kuormaa kantavana rakenneosana yksittäisessä peruskuidussa. Peruskuidut puolestaan sitoutuvat pektiinin avulla yhteen kuitukimpuiksi.



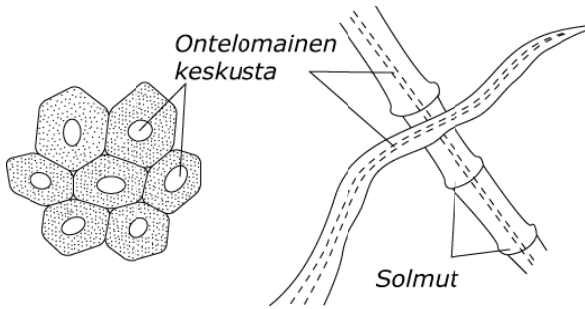
KUVA 12. Pellavakuidun rakenne [12]

Pellavan peruskuidun soluseinän rakenne on puukuidun soluseinän kaltainen muodostuen keskilevystä, primaarisesta soluseinästä ja kolmikerroksisesta sekundaarisesta soluseinästä. Sekundaariset soluseinät muodostuvat puukuitujen tavoin selluloosafibrilleistä, jotka ovat eri tavoin suuntautuneina eri kerroksissa (kuva 13). [13]



KUVA 13. Pellavan peruskuidun soluseinän rakenne. 1. Sekundaariseinän uloin kerros, 2. sekundaariseinän keskikerros, 3. Sekundaariseinän sisäkerros, 4. Soluontelo eli lumen, 5. Primaariseinä, 6. Keskilevy [13]

Jos pellavan varsien liotusta jatketaan niin kauan, että peruskuituja toisiinsa liittävä liima hajoaa, saadaan ns. **cotonisoitua** pellavaa. Näin saatua lyhytkuituista pellavaa voidaan kehrätä kuten puuvillaa, mutta tuotteella ei ole enää kaikkia pellavan ominaisuuksia. Kasviliima puuttuu cotonisoidusta pellavasta. [10]



KUVA 14. Pellavakuidun pituus- ja poikkileikkauskuva [10]

Kasvikuidut eli peruskuidut ovat kuolleita, paksuseinäisiä, pitkiä, soluseinäisiä soluja. Kuitujen massa koostuu valtaosin onton keskiosan ympärillä olevasta soluseinäineksestä. Kuitusolujen soluseinän painosta, paksuudesta ja selluloosasta suurin osa on kertynyt sekundaarisen soluseinän kerrokseen. Sekundaarinen soluseinä ja sen sisältämä selluloosa antaa kuidulle sen korkean vetolujuuden. Puuvartisilla kasveilla suurimmalla osalla soluista on sekundaarinen soluseinä, mutta ruohovartisilla kasveilla näitä on lähinnä erilaisissa tuki- ja johtosolukoissa. Moniin kasvien soluihin, kuten kasvusoluihin ja tylpysoluihin, ei muodostu sekundaarista soluseinää lainkaan. [1]

Luonnonkuituja valmistetaan kasvimateriaaleista poistamalla raaka-aineesta hemiselluloosat ja ligniini, jolloin jäljelle jää pääasiassa selluloosasta koostuva kuitujae. Luonnonkuitulujitettujen komposiittien ominaisuuksia voidaan muokata halutuiksi yhdistämällä muoveihin erilaisia kuituja ja lisäaineita. Komposiitilla saavutettavia ominaisuuksia heikentää kuitenkin se, että kasvikuiduilla ja muoveilla on luontainen yhteensopimattomuus, koska kasvikuidut ovat vesihakuisia eli hydrofilisiä ja muovit puolestaan vettä hylkiviä eli hydrofobisia. Epäsopivuudesta johtuen lujitteiden ja matriisin välinen adheesio on huono ja matriisin kyky siirtää ulkoisia kuormituksia kuitujen kannettavaksi jää heikoksi. Kuitujen vetolujuus voidaan hyödyntää räysimääräisesti ainoastaan silloin, kun kuidut katkeavat ennen kuin irtoavat matriisista. [1]

Luonnonkuitukomposiittien tekniset ominaisuudet riittävät kuitenkin moniin käyttötarkoituksiin. Yhdistämällä kuidut ja muovi voidaan komposiitilla saavuttaa ominaisuuksia, joita ei saavuteta kummallakaan komponentilla yk-

sinään. Tyypillisiä ominaisuuksia ovat esim. luonnonkuitujen kosteudenkestävyyden paraneminen ja muovin jäykkyyden lisääntyminen. [1]

Luonnonkuiduilla saavutettava etu perinteisesti käytettyihin epäorgaanisiin kuituihin verrattuna riippuu paljon käyttökohteesta. On monia sovelluskohteita, joissa epäorgaanisten kuitujen käyttö on hyvin perusteltua. Tällaisia kohteita ovat esim. rakenteet, joissa vaaditaan suurta lujuutta tai joita käytetään vaikeissa sääolosuhteissa. Luonnonkuitujen yksi etu on niiden pienempi tiheys, jolloin rakenteita voidaan keventää. [1]

Ilmasto-olosuhteet, ikä ja pilaantuminen vaikuttavat kuitujen rakenteeseen ja kemialliseen koostumukseen. Kasvisolut sisältävät veden lisäksi pääasiassa sokeripohjaisia polymeerejä (selluloosa ja hemiselluloosa) sitoutuneena ligniiniin ja pienempinä määrinä uuteaineita, proteiinia, tärkkelystä ja epäorgaanisia aineita. Kemialliset komponentit ovat jakautuneet tasaisesti soluseiniin, jotka koostuvat primaari- ja sekundaarikerroksista. Taulukossa 1 on esitetty eri kasvikuitujen kemiallisia koostumuksia.

TAULUKKO 1. Luonnonkuitujen kemiallisia koostumuksia [14]

Fiber	Cellulose (wt%)	Hemicellulose (wt%)	Lignin (wt%)	Waxes (wt%)
Bagasse	55.2	16.8	25.3	–
Bamboo	26-43	30	21-31	–
Flax	71	18.6-20.6	2.2	1.5
Kenaf	72	20.3	9	–
Jute	61-71	14-20	12-13	0.5
Hemp	68	15	10	0.8
Ramie	68.6-76.2	13-16	0.6-0.7	0.3
Abaca	56-63	20-25	7-9	3
Sisal	65	12	9.9	2
Coir	32-43	0.15-0.25	40-45	–
Oil palm	65	–	29	–
Pineapple	81	–	12.7	–
Curaua	73.6	9.9	7.5	–
Wheat straw	38-45	15-31	12-20	–
Rice husk	35-45	19-25	20	14-17
Rice straw	41-57	33	8-19	8.38

Luonnonkuiduilla lujitettujen polymeerikomposiittien ominaisuudet riippuvat monista tekijöistä, kuten kuitujen kemiallisesta koostumuksesta, kasvisolujen koosta, mikrofiibrillien suunnasta kuitusuuntaan nähden, kuitujen rakenteesta ja niiden sisältämistä virheistä, fysikaalisista ja mekaanisista ominaisuuksista ja kuitujen ja matriisin välisestä vuorovaikutuksesta. Kirjallisuudessa esitettyihin arvoihin kuitujen ominaisuuksista vaikuttavat myös käytetyt testausmenetelmät ja testausolosuhteet, kuten kosteus. [14]

Luonnonkuiduille on tyypillistä, että niiden ominaisuusarvojen hajonta on suuri, huomattavasti suurempi kuin synteettisesti valmistettujen kuitujen, kuten lasikuitu. Syynä tähän ovat mm. erilaiset kasvuolosuhteet, jotka aiheuttavat eroja kuitujen rakenteessa. Luonnonmateriaaleista valmistettuja kuituja prosessoidaan myös eri menetelmillä, mikä aiheuttaa eroja kuitujen mekaanisissa ominaisuuksissa. Taulukossa 2 on esitetty luonnonkuitujen fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia. [14]

TAULUKKO 2. Luonnonkuitujen fysikaalisia ja mekaanisia ominaisuuksia [14]

Fiber	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Density [g/cm³]
Abaca	400	12	3-10	1.5
Bagasse	290	17	–	1.25
Bamboo	140-230	11-17	–	0.6-1.1
Flax	345-1035	27.6	2.7-3.2	1.5
Hemp	690	70	1.6	1.48
Jute	393-773	26.5	1.5-1.8	1.3
Kenaf	930	53	1.6	–
Sisal	511-635	9.4-22	2.0-2.5	1.5
Ramie	560	24.5	2.5	1.5
Oil palm	248	3.2	25	0.7-1.55
Pineapple	400-627	1.44	14.5	0.8-1.6
Coir	175	4-6	30	1.2
Curaua	500-1150	11.8	3.7-4.3	1.4

Selluloosapohjaisten kuitujen ongelmana muovien lujittamisessa on kuitujen hydrofiilisyyttä. Kuitujen kosteuspitoisuus riippuu kuitujen ei-kiteisten osien määrästä ja huokospitoisuudesta. Kosteuspitoisuus puolestaan vaikuttaa kuitujen mekaanisiin ominaisuuksiin. Taulukossa 3 on esitetty luonnonkuitujen kosteuspitoisuudet tasapainotilanteessa. Kuitujen käytännön soveltamisen kannalta on tärkeää tuntea niiden tärkeimmät fysikaaliset ominaisuudet, kuten kuitujen dimensiot, rakenne ja rakenteelliset virheet, lujuus ja sen vaihtelut sekä kiteisyys. [14]

TAULUKKO 3. Luonnonkuitujen kosteuspitoisuudet tasapainotilanteessa 65% suhteellisessa kosteudessa ja 21 °C lämpötilassa. [14]

The equilibrium moisture content of different natural fibers at 65 % relative humidity (RH) and 21 °C.

Fiber	Equilibrium moisture content (%)
Sisal	11
Hemp	9.0
Jute	12
Flax	7
Abaca	15
Ramie	9
Pineapple	13
Coir	10
Bagasse	8.8
Bamboo	8.9

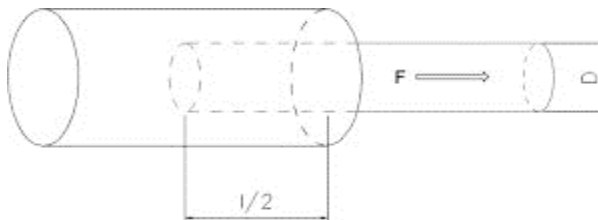
Selluloosapohjaisten kuitulujitettujen komposiittien lujuusominaisuudet riippuvat voimakkaasti kuitujen pituuden suhteesta poikkipintamittaan. Komposiittien fysikaaliset ominaisuudet voivat vaihdella kuitujen morfologiavaihteluiden mukana ja kuitujen rakenteellisista ominaisuuksista tärkeitä ovat kuitujen tiheys, soluseinän paksuus, kuitujen pituus ja halkaisija.

Luonnonkuitu on kolmen polymeerin (selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini) komposiitti, jossa yhdensuuntaiset selluloosa mikrofibrillit toimivat lujitteina hemiselluloosan ja ligniinin yhdessä muodostamassa matriisissa. Luonnonkuitujen kiteisyysaste vaihtelee kasvin eri osissa ja kiteisyyden määrä myös pienenee, kun kasvi vanhenee. Kasvin ydinosasta tai nilakerroksesta valmistettujen kasvikuitujen kiteisyysasteissa ei ole merkittäviä eroja.

3 KRIITTINEN KUITUPITUUS

Luonnonkuitulujitettujen komposiittien kehittämisen yhtenä ongelmana on ollut sovittaa yhteen hydrofiiliset luonnonkuidut ja matriisina käytettävät hydrofobiset kestumuovit. Kuidun ja matriisin välinen yhteensopimattomuus heikentää kuidun ja matriisin välistä adheesiota, joka puolestaan heikentää kuormitusten siirtymistä matriisista lujitteiden kannettaviksi ja komposiitin kuormankantokyky ei saavuta potentiaalisesti saavutettavissa olevaa tasoa. Ongelma korostuu käytettäessä lyhyitä lujitteita tai partikkeleita. Seuraavassa tätä tarkastellaan ns. kriittisen kuitupitoisuuden kautta. [15]

Kuvassa 15 on esitetty ideaalinen komposiitti, jossa sylinterin muotoista matriisia lujittaa yksi lyhyt kuitu ja kuormitus kohdistuu komposiittiin kuidun suuntaisesti. Kuormitusta ja komposiitin muodonmuutosta voidaan lisätä, kunnes jännitys kuidussa saavuttaa kuidun murtolujuuden σ_{ff} . Tässä tilanteessa kuidussa vallitsee voimatasapaino $F_t = F_s$, F_t on vetovoima kuidussa $F_t = \sigma_{ff}(\pi \cdot D^2/4)$ ja F_s on leikkausvoima kuitu-matriisirajapinnalla: $F_s = \tau_c(\pi \cdot D \cdot l_c/2)$. D =kuidun halkaisija, l_c =kriittinen kuitupituus.



KUVA 15. Ideaalinen komposiitti käsittäen sylinterimäisen matriisin, jossa on yksi kuitu ja kuormitus kohdistuu kuidun suuntaisesti. Kuva havainnollistaa kriittistä kuitupitoisuutta [15]

Jos kuidun pituus l on kriittistä kuitupitoisuutta l_c pienempi, kuidun ja matriisin rajapinta pettää ennen kuin kuitu murtuu ja tapahtuu kuidun pull-out. Jos kuidun pituus l on suurempi kuin kriittinen kuitupituus l_c , kuitu murtuu. Tässä tapauksessa kuidun lujittava vaikutus käytetään hyväksi maksimaalisesti. Kuitulujitetun komposiitin kehittämisessä on siis käytettävissä kaksi strategia lähtökohtaa:

1. Suurennetaan kuidun pituuden ja halkaisijan välistä suhdetta l/D , jotta saavutetaan tai ylitetään kriittinen kuitupituus l_c
2. Parannetaan kuidun ja matriisin välistä kuorman siirtymistä ja siten rajapinnan leikkauslujuutta τ_i

Lyhyitä kuituja sisältävillä komposiiteilla strategia 1 ei ole sovellettavissa, koska valmistusteknisistä syistä johtuen kuitujen katkeamista pyrkii tapahtumaan valmistusprosessin aikana ja kuitujen pituuden suhde halkaisijaan pienenee. Kuitupituuden kasvattaminen heikentää myös materiaalin virtausominaisuuksia vaikeuttaen kappaleen valmistusta. Näistä syistä johtuen komposiitteja kehitettäessä huomio kiinnitetään kuidun ja matriisin rajapinnan lujuuteen. Luonnonkuitujen tapauksessa on muistettava, että kuitujen muoto ei useinkaan ole sylinterimäinen, vaan kuitujen pinta voi olla karhea ja tästä syystä kuidun ja matriisin väliseen kuorman siirtymiseen vaikuttaa adheesion ja kemiallisen sitoutumisen lisäksi myös vastinpintojen mekaaninen lukittuminen. Komposiitin valmistaminen voi aiheuttaa myös kuitujen deformatiivista aiheuttaen kuitujen pituus/halkaisijasuhteen muutoksia.

4 LUONNONKUITUJEN JA MATRIISIN MODIFIOINTI

Luonnonkuitujen käyttöä komposiittimateriaalien lujitteina rajoittaa niiden huono yhteensopivuus muovikomposiiteissa käytettävien matriisien kanssa ja luonnonkuitujen voimakas taipumus imeä kosteutta. Näiden syiden vuoksi luonnonkuitujen pintaa on yritetty modifioida erilaisilla käsittelyillä, joiden tavoitteena on parantaa kuitujen adheesiota erilaisiin matriiseihin. Käsittelymenetelmät voidaan jakaa fysikaalisiin ja kemiallisiin käsittelyihin.

Polyolefinipohjaisten biokomposiittien kehityksessä lujitteiden hydrofilisten ominaisuuksien vuoksi on tärkeää pyrkiä parantamaan lujitteiden ja hydrofobisen matriisin yhteensopivuutta. Periaatteessa hydrofobinen matriisi voi suojella luonnonkuituja kosteudelta, jos lujitteet ovat jakautuneet tasaisesti matriisiin ja kuidut ovat matriisin peittämiä tiiviisti koko pinnaltaan. Jos matriisin ja kuitujen välille jää rakoja, voi kosteus tunkeutua näitä pitkin materiaaliin ja tästä voi aiheutua mittamuutoksia. Lisäksi komposiitin mekaaniset ominaisuudet voivat heikentyä ja materiaalin elinikä voi lyhentyä erityisesti säälle altistettuna.

Kuidun ja matriisin välistä vuorovaikutusta voidaan parantaa joko modifioimalla kuidun pintaa tai lisäämällä matriisiin lisäaineita, ns. kytkentäaineita, jotka edistävät kuidun ja matriisin välistä adheesiota. Myös molempia menetelmiä voidaan käyttää samanaikaisesti.

4.1 Fysikaaliset käsittelyt

Luonnonkuitujen fysikaalisiin käsittelymenetelmiin kuuluvat venytys, kalanterointi, lämpökäsittely ja hybridilankojen valmistus. Fysikaaliset käsittelyt muuttavat kuitujen rakennetta ja pintaominaisuuksia ja vaikuttavat siten mat-

riisimuovien mekaaniseen sitoutumiseen. Fysikaalisilla käsittelyillä ei ole juurikaan vaikutusta kuitujen kemialliseen koostumukseen. Tästä syystä kuitujen ja matriisin välisen rajapinnan parantuminen johtuu pelkästään mekaanisen sidoksen parantumisesta.

4.1.1 Koronakäsittely

Koronakäsittely on normaalipaineessa tapahtuvaa plasmakäsittelyä [15]. Koronakäsittelyllä aktivoidaan pinnan hapettumista ja nostetaan pintaenergiaa. Hydrofiilisten selluloosakuitujen ja hydrofobisen matriisin koronapurkaus-käsittelyn on todettu parantavan kuitujen ja matriisin yhteensopivuutta [14].

Hamppukuidun ja polypropeenimatriisin koronakäsittely on parantanut huomattavasti komposiitin murtolujuutta ja ominaisuuksien paraneminen on suurempaa, kun käsittely kohdistuu ensisijaisesti kuituun. Murtopintatarkastelut osoittavat, että ominaisuuksien paraneminen johtuu kuitujen ja matriisin välisen adheesion paranemisesta. [16]

Pellava- ja hamppukuiduista valmistettujen lujitemattojen koronakäsittelyn on todettu parantavan näillä kuiduilla lujitettujen luonnonkuitukomposiittien vetolujuutta ja lujuudessa esiintyy maksimi viiden minuutin koronakäsittelyllä. Tätä pitempi koronakäsittely laskee vetolujuutta nopeasti. Kuituja tarkasteltaessa huomattiin, että jo varsin lyhyet käsittelyajat parantavat kuitujen adheesiota. Suurilla käsittelyajoilla kuitujen hajoaminen kiihtyy. [17]

4.1.2 Plasmakäsittely

Plasmakäsittely muistuttaa koronakäsittelyä sillä erotuksella, että plasmakäsittely on koronakäsittelyä hallitumpi ja se saadaan aikaan alennetussa paineessa synnytetyn plasman avulla. Riippuen plasman synnyttämiseksi käytettävästä kaasusta, käsittelyllä voidaan modifioida pintaa eri tavoin ja saada aikaan erilaisia vaikutuksia. Voidaan synnyttää reaktiivisia vapaita radikaaleja tai radikaaliryhmiä, pintaenergiaa voidaan joko nostaa tai laskea tai käsittelyllä voidaan aiheuttaa ristosilloittamista. Inerteillä kaasuilla on joko puhdistava tai ristosilloittava vaikutus. Happipitoisilla plasmoina pintaan synnytetään karboksyyliirakenteita, ts. pinta tulee hydrofiilisemmäksi karboksyyliirakenteiden hydrolyysin kautta. Typpipitoisilla plasmoina lisätään bioyhteensopivuutta (aminorakenteet). Fluoridipitoisilla plasmoina pinta saadaan hydrofobisemmäksi (teflon-ilmio). Plasmamodifioitujen pintojen säilyvyys on rajallista. Vaikutus säilyy yleensä joitakin viikkoja. [14, 15]

Pellavakuiduilla lujitetussa polyesterikomposiitissa heliumplasmakäsittely paransi kuitujen ja matriisin välistä adheesiota ja komposiitin jäykkyyttä [18].

Plasmakäsittelyn todettiin parantavan myös juutti/HDPE-komposiittien kuitujen ja matriisin välistä adheesiota [19].

Juuttikuitujen plasmakäsittelyn on todettu etsaavan kuitujen pintaa ja kuidut muuttuvat morfologialtaan karheiksi ja myös kuitujen hajoamista tapahtuu plasman vaikutuksesta. Plasmakäsittely muuttaa kuidut hydrofobisiksi. Juuttikuitujen kymmenen minuuttia kestänyt plasmakäsittely paransi juutti/polyesteri-komposiitin mekaanista lujuutta noin 14 % verrattuna vastaavilla käsittelemättömillä kuiduilla lujitettuun komposiittiin. [20]

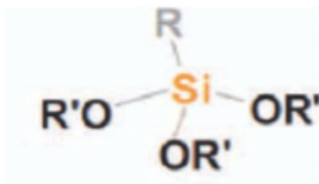
4.2 Kemialliset käsittelyt

Voimakkaasti polarisoituneet ja hydrofiiliset selluloosakuidut ovat luontaisesti yhteensopimattomia hydrofobisten polymeerien kanssa. Tällaisissa tapauksissa yhteensopivuus voidaan kuitenkin saavuttaa käyttämällä kolmatta materiaalia, jonka ominaisuudet ovat näiden kahden materiaalin väliltä. Eri materiaalien välinen kytkentä voidaan saada aikaan eri tavoilla ja mekanismeilla, kuten käyttämällä heikkoja tai deformatiivisia välikerroksia, käyttämällä kiinnittyviä kerroksia tai hyödyntämällä kostuttamista, kemiallista sitoutumista tai happo-emäsvaikutusta.

Komposiittimateriaaleissa käytettävien kytkentäaineiden toimintamekanismit eivät ole kuvattavissa yksinkertaisella teorialla, koska sidosten muodostumiseen kuitujen ja matriisin välillä vaikuttavat monet tekijät. Kemiallinen sidosteoria ei kuvaa ilmiötä yksinään, vaan sitoutumiseen vaikuttavat mm. kuitujen ja matriisin välisen rajapinnan morfologia, rajapinnan happo-emäsreaktiot, pintaenergia ja kostuminen.

4.2.1 Silaanikäsittely

Silaaneja on pitkään käytetty lasikuitulujitetuissa muovikomposiiteissa kuitujen ja matriisin välisen tarttuvuuden parantamisessa ja sen vuoksi niitä on paljon tutkittu myös luonnonkuitulujitettujen komposiittien yhteydessä. Silaanit kehitettiin 1940-luvulla ja niistä on käytössä monia erilaisia tyyppejä, joille kaikille yhteistä on kuvan 16 rakenne.



KUVA 16. Silaaniryhmä, jossa R tarkoittaa alkyylä, aryyliä tai organometallista ryhmää ja OR' tarkoittaa metoksi-, etoksi- tai asetoksi-ryhmää [15]

R' hydrolysoituu yleensä kuidun esikäsitteilyprosessin yhteydessä ja muodostuvien hydroksyyliyhmiä (OH) tarkoituksena on kiinnittää kuidun selluloosan vastaavien ryhmien kanssa joko eetterisidoksin tai vetysidoksin. Lisäksi silaanimolekyylit voivat ristisillottua keskenään ja muodostaa verkoston kuitujen pinnalle. Funktionaalinen R-ryhmä toimii kytkentäaineena ja sen tarkoituksena on kiinnittyä matriisiin. Valitsemalla oikean tyyppinen silaani ja sen myötä myös sopiva R-ryhmä voidaan saavuttaa yhteensopivuus erilaisten polymeerien kanssa. Silaanien käytöllä voidaan siis parantaa kuidun ja matriisin välistä sidosta ja sen myötä komposiitin mekaanisten ominaisuuksien pitäisi parantua. Kirjallisuudessa esitettyjen tulosten perusteella silaanikäsitteily parantaa polyolefiinipohjaisten luonnonkuitulujitettujen komposiittien lujuutta jopa 100 %, mutta vaikutus jäykkyyteen on vähäisempi. Käsitteily vaikutuksista komposiittien iskutiheyteen on saatu ristiriitaisia tuloksia. Toiset tutkijat ovat havainneet iskutiheyden lievää paranemista, mutta toisten tutkijoiden mielestä iskutiheys heikkenee. [15]

Kuitujen pintaenergia riippuu läheisesti kuitujen hydrofiilisestä luonteesta. Monissa tutkimuksissa käsitellään menetelmiä, joilla kuitujen hydrofiilisyttä voidaan vähentää. Silaanipohjaiset kytkentäaineet saattavat lisätä rajapinnan hydrofiilisyttä etenkin, kun aminoryhmiä sisältäviä silaaneja, kuten epoksisilaaneja ja uretaanisilaaneja käytetään reaktiivisten polymeerien primereina. Primerit voivat muodostaa kuitujen pinnalle niin paljon aminoryhmiä, että osa ryhmistä jää rajapinnalla reagoimatta hartsin kanssa. Reagoimatta jääneet aminoryhmät lisäävät pinnan hydrofiilisyttä ja heikentävät siten sidosten vedenkestävyyttä. Tehokas tapa käyttää hydrofiilisiä silaaneja on sekoittaa niitä hydrofobisten silaanien, kuten fenyylitrimetoksisilaanin kanssa. Siloksaanisosprimereilla on myös paremmat termiset ominaisuudet aromaattisten silikonien tapaan. [14]

Kenafhampun pintaa on modifioitu silaanikytkentäaineella tavoitteena parantaa kuidun tarttuvuutta polystyreenimatriisiin [21]. Kuidun ja matriisin välisen adheesion paranemisen katsottiin johtuvan kondensaatioreaktiosta alkoksisilaanin ja kenafselluloosan hydroksyyliyhmiä välillä. Kuitujen modifiointi paransi kenaf/PS-komposiittien varastomodulia ja alensi tan δ :n arvoa vastaavaan käsittelemättömillä kuituilla lujitettuun komposiittiin verrattuna. Kuitujen käsitteily paransi kuidun ja matriisin keskinäistä vuorovaikutusta.

Silaanikäsitteily on todettu parantavan myös manillakuiduilla lujitetun polyesterin varastomodulia [22]. Moduulin lisäys oli suurin, kun kuidut esikäsiteltiin natriumhydroksidilla ja tämän jälkeen γ -metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaanilla (A174).

Kuidun ja matriisin yhteensopivuutta on tulkittu myös pintaenergian ja mekaanisten ominaisuuksien avulla mm. pellava/polypropeeni-komposiiteilla [23]. Kuituja käsiteltiin vinyylitrimetoksisilaanilla, maleiinihappoanhydridil-

lä sekä maleiinihappoanhydridin ja polypropeenin kopolymeerillä (MA-PP). Kaikki käsitellyt pienensivät kuitujen vapaaenergian polaarikomponenttia. MA-PP-käsittelyllä komposiitin mekaaniset ominaisuudet olivat parhaimmat.

4.2.2 Alkalikäsittely

Alkalikäsittely eli merserointi kehitettiin puuvillakuitujen käsittelyyn vuonna 1850. Alkalikäsittelyssä kuituja käsitellään natriumhydroksidiliuoksessa, jolloin luonnonkuitujen solujen uloimmista osista liukenee ligniiniä, hemiselluloosaa, vahaa ja öljyjä, mikä parantaa kuitujen lujuutta [14, 15]. Käsittely on yleisesti käytössä kesto- ja kertamuovien lujittamiseen käytettävillä luonnonkuiduilla. Alkalikäsittely häiritsee vetysidosten muodostumista ja lisää siten pinnankarheutta. [14].

Merseroinnissa kuitukimput hajoavat filamenteiksi, jolloin kuitujen tartuntapinta matriisiin kasvaa ja myös kuitujen pituuden suhde halkaisijaan kasvaa, mitkä tekijät parantavat komposiittien ominaisuuksia teoriassa. Kuitujen pinnankarheuden lisääntyminen parantaa myös kuitujen ja matriisin välistä tartuntaa mekaanisen lukittumisen kautta, jolloin matriisi pystyy paremmin siirtämään kuormitusta kuitujen kannettavaksi. Merserointi ei siten paranna komposiittien ominaisuuksia pelkästään vaikuttamalla kuitujen ja matriisin väliseen tartuntaan vaan myös muuttamalla kuitujen ominaisuuksia. [15]

Merseroinnissa kuituja käsitellään yleensä NaOH-vesiliuoksessa puolesta tunnista kolmeen tuntiin. Periaatteessa muitakin emäksiä voidaan käyttää alkaloinnissa, mutta natriumhydroksidi on osoittautunut hyvin tehokkaaksi. Käsittelyn jälkeen kuidut pestään ja kuivataan. Alkalikäsittelyä ei yleisesti pidetä yksinään yhtä hyvänä kuitujen ja matriisin käsittelymenetelmänä kuin esim. silaani- ja maleaattikäsittelyä, mutta se voisi olla hyvä pinnan aktivointikäsitely yhdistettynä johonkin muuhun pintakäsittelyyn. [15]

Sisal/epoksi-komposiiteilla sisalkuitujen käsittely 0,5N NaOH-liuoksella pienensi komposiitin huokoisuutta, lisäsi tiheyttä ja jäykkyyttä. Käsittely paransi kuitujen ja matriisin välistä adheesiota suurentamalla kuitujen pintajännitystä ja pinnankarheutta. Käsittelyn seurauksena komposiitin puristuslujuus kasvoi ja vedenkestävyys parani. Alkalikäsittely poisti myös kuitukiteiden sisältä ja kiderajoilta ligniiniä ja muita vahamaisia aineita, mikä lisäsi kemiallisia sidoksia ja mekaanista lukittumista kuitujen ja matriisin välillä. [24]

Alkalikäsittelyä on kokeiltu myös ananaslehdestä tehdyillä kuiduilla lujitettuihin polylaktidipohjaisiin komposiitteihin ja käsittelyn todettiin parantavan komposiittien mekaanisia ominaisuuksia kuitu-matriisi-rajapinnan ominaisuusmuutosten kautta. Suurempi sidoslujuus kuidun ja matriisin välillä lisäsi myös komposiitin varastomoduulin ja taivutusmoduulin arvoa. [25]

On myös tutkittu alkalikäsittelyn vaikutuksia yksistään luonnonkuitujen ominaisuuksiin. Ramiekuidulla [26] 15 % NaOH-liuoksella tehty käsittely kuormitettuna paransi kuitujen vetomurtolujuutta ja murtovenymää, mutta heikensi jäykkyyttä. Muutosten uskotaan johtuvan käsittelyn vaikutuksista kuidun sisältämien mikrofibrillien kemiallisen ja morfologisen rakenteen muutoksiin.

Alkalikäsittelyn on todettu irrottavan hemiselluloosaa juuttikuitujen pinnalta ja lisäävän kiteisyyttä ja edistävän kuitujen dispergoitumista vinyyliesteri-matriisiin. Tämä näkyi dynaamisten, mekaanisten ja termisten ominaisuuksien sekä väsymiskestävyyden parantumisena. [27–29] 5 % NaOH-liuoksella tehty käsittely paransi myös kimmomoduulia käsittelyajan myötä ja moduulin arvo parani lähtötilanteesta 79 %, kun käsittelyaika oli 8 tuntia. Alkalikäsittely paransi myös kuitujen taivutuslujuutta ja –moduulia. [30]

Taulukossa 4 on esitetty alkalikäsittelyn, kytkentäaineen ja näiden yhdistelmän vaikutus yksisuuntaisilla pellavakuiduilla lujitetun polypropeenin taivutuslujuuteen. Vaikka yksittäisillä käsittelyillä saadaan tuntuva parannus komposiitin ominaisuuksiin, johtaa kytkentäaineiden käyttö yhdessä alkalikäsittelyn kanssa parhaaseen lopputulokseen. [31]

TAULUKKO 4. Kytkentäaineiden ja kemiallisten käsittelyiden vaikutus yksisuuntaisesti lujitetun pellava/polypropeeni–komposiitin taivutuslujuuteen [31]

Fiber treatment	Flexural strength (N/mm²)
Untreated	77
Mercerized ^a	115
MAH-PP ^b	127
Mercerized + MAH-PP	149

Note: Lengthwise, fiber content: 36 vol%

^a 29% NaOH at 20 °C, 20 min, isometric.

^b 1% Licomont AR 504 in toluene, 10 min.

4.2.3 Asetylointi

Asetylointia on käytetty kiinteän puun modifiointiin jo vuodesta 1946 alkaen [32]. Käsittelyllä voidaan parantaa puun kestävyttä ja mittapysyvyyttä. Asetylointi vähentää kutistumista, kun puun hydroksyyliiryhmiä korvataan osittain kookkaammilla ja vähemmän hydrofiilisillä asetaattiryhmillä [33].

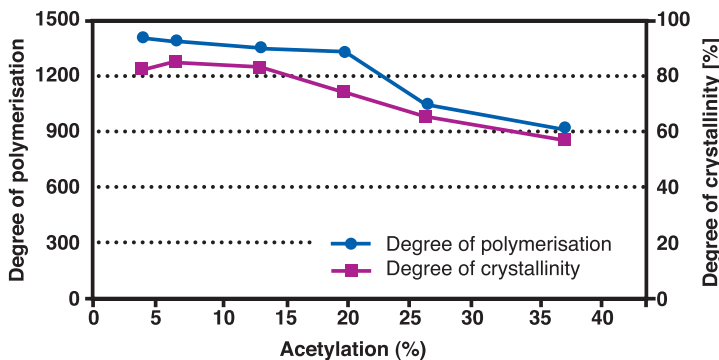
Asetyloinnin tavoitteena on tehdä luonnonkuitujen pinnat hydrofobisemmiksi. Luonnonperäisten kuitujen hydrofiilisyyden johtuu niiden pinnalla ole-

vista hydroksyyli (OH) -ryhmistä ja asetyloinnissa tarkoituksena on peittää nämä hydroksyyli-ryhmät funktionaalisilla asetyyli-ryhmillä COCH_3 . Asetyloinnissa käytetään yleensä etikkahapon anhydridiä, asetyylikloridia tai tioasetaatihappoa ja -keteeniä, jotka sekoitetaan sopivaan liuottimeen ja lisäksi käytetään mahdollisesti katalyyttejä ja kostutuslisäaineita. Etikkahapon anhydridi on yleisesti käytössä suuremman mittakaavan teollisissa prosesseissa. Etikkahappoanhydridin ja puun hydroksyyli-ionien välisen reaktion sivutuotteena muodostuu etikkahappoa (kuva 17) aiheuttaen epämiellyttävää hajua ja mahdollisesti puun selluloosan hajoamista. Haittoja voidaan jonkin verran lieventää uuttamalla sivutuotetta. Kehittyneempi asetylointimenetelmä on käyttää isopropyyliaetaattia. Sen ja hydroksyyli-ryhmän sivutuotteena syntyvä asetoni on helpompi käsitellä kuin etikkahappo.



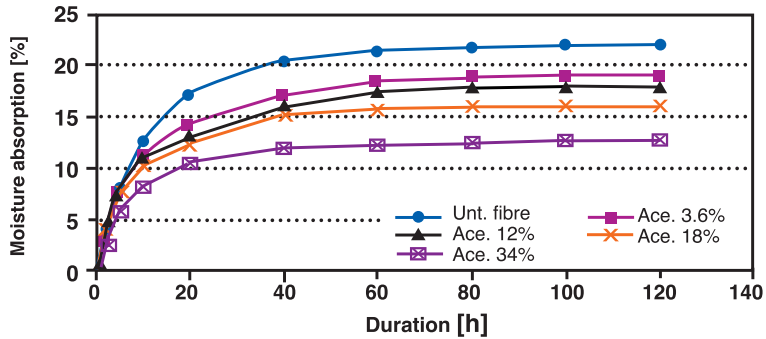
KUVA 17. Puun OH-ryhmien reagointi etikkahappoanhydridin kanssa. Sivutuotteena syntyy etikkahappoa. [15]

Asetyloinnin on todettu vaikuttavan pellavakuitujen selluloosan polymeroitumiseen ja kiteisyysasteeseen kuvan 18 mukaisesti [34]. Kuitujen pinnan asetyylipitoisuuden saavuttaessa 18 %, polymeroituminen alkaa vähetä ja väheneminen nopeutuu, mikä johtuu selluloosan nopeasta hajoamisesta. Samanaikaisesti tapahtuva kiteisyysasteen lasku johtuu selluloosapinnan asetyloituneitten amorfisten osien hajoamisesta. Asetyloinnin alkuvaiheessa kiteisyys aluksi kasvaa, mikä johtuu ligniinin ja uuteaineitten poistumisesta käsittelyn vaikutuksesta.



KUVA 18. Pellavakuidun pinnan asetyylipitoisuuden vaikutus selluloosan polymeroitumiseen ja kiteisyysasteeseen [34]

Asetylointikäsitteilyn vaikutuksia pellavakuitujen kosteuden imeytymiseen on esitetty kuvassa 19. Kuitujen asetyylimäärän kasvaessa kosteuden imeytymisen vähenee ja väheneminen on sitä suurempi, mitä suurempi on asetyylipitoisuus kuidun pinnalla eli mitä hydrofobisempi kuidun pinta on. [34]



KUVA 19. Pellavakuidun pinnan asetyylipitoisuuden vaikutus kosteuden imeytymiseen suhteellisen kosteuden ollessa 95 % [34]

Seena ym. [35] ovat havainneet asetyloinnin parantavan manillakuiduilla lujitetun fenoliformaldehydin mekaanisia ominaisuuksia, kuten taivutuslujuutta, -moduulia ja iskulujuutta. Bledzki ym. [36] ovat puolestaan tutkineet ruiskuvalamalla valmistettujen 30 % pellavakuituja sisältävien polypropeenikomposiittien mekaanisia ominaisuuksia ja todenneet asetylointikäsitteilyn parantavan komposiittien veto- ja taivutusmoduuleita 20 % ja 5 % ja käsittely paransi myös veto- ja taivutuslujuutta 15 % ja 10 %. Kuitujen asetylointi heikensi kuitenkin lovetujen sauvojen Charpy-iskusitkeyttä 10 %. Asetyloinnin yhdistäminen matriisiin maleiinihappoanhydridikäsitteilyyn paransi edelleen veto- ja taivutuslujuuksia, mutta huononsi iskusitkeyttä entisestään. Kirjallisuudessa esitettyjen tulosten perusteella ei voida selkeästi osoittaa asetyloinnin merkitystä luonnonkuitukomposiittien ominaisuuksien kannalta, mutta menetelmää voidaan pitää potentiaalisena ja menetelmää on jo aiemmin käytetty menestyksellisesti kiinteän puun käsittelyssä.

Tserki ym. [37] tutkivat asetyloinnin vaikutuksia pellava-, hamppu- ja puukuituihin ja totesivat käsittelyn aiheuttavan ei-kiteisten aineosien poistumista kuitujen pinnalta, kuitujen pintatopografian ja pintaenergian muutoksia ja parantavan jännitysten siirtymistä kuidun ja matriisin välillä. Asetyloinnin on myös todettu parantavan luonnonkuiduilla, kuten kookoskuitu ja öljypalmukuitu, lujitettujen polyesterikomposiittien biologista kestävyttä ja lujuuden heikkenemisen biologisissa testeissä oli vähäisempää kuin vastaavilla silaanikäsitellyillä komposiiteilla [38. 39].

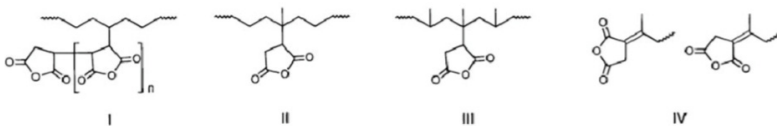
4.2.4 KytKenttäaineet

Kemiallisilla kytKenttäaineilla voidaan parantaa luonnonkuitujen ja matriisin välisen rajapinnan adheesiota. KytKenttäaineiden toiminta perustuu yleensä siihen, että ne reagoivat jollain tavalla yhteen liitettävien pintojen kanssa, esim. kuidun hydroksyyliyhdyntien kanssa ja matriisin funktionaalisten ryhmi- en kanssa. [40]

Maleaattikäsittelyssä käytetään kytKenttäainetta, joka koostuu maleiinihapon anhydridistä (MA) ja polyolefiinista (PO) ja kytKenttäainetta kuvataan lyhen- teellä MA-PO. Polyolefiini voi olla joko polyeteeni (MA-PE) tai polypropeeni (MA-PP). Nämä ovat jo entuudestaan tunnettuja kytKenttäaineita, sillä niitä on käytetty aiemmin perinteisten muovikomposiittien, kuten lasikuitulujitet- tujen polypropeenien valmistuksessa.

Maleaattikäsittelyä käytetään nykyään paljon luonnonkuitukomposiittien yhteydessä kuidun ja matriisin välisen sidoksen parantamiseksi. Maleaattikä- sittely poikkeaa muista edellä esitetyistä kemiallisista käsittelyistä siten, että käsittelyssä käytettävä maleiinihapon anhydridi ei ainoastaan modifioi luon- nonkuitun pintaa vaan se myös modifioi matriisina toimivaa polymeeriä niin, että kuidun ja matriisin välille muodostuu vahvempi sidos ja kompo- siitin ominaisuudet paranevat. Maleaattilla tarkoitetaan maleiinihapon suolaa tai esterää.

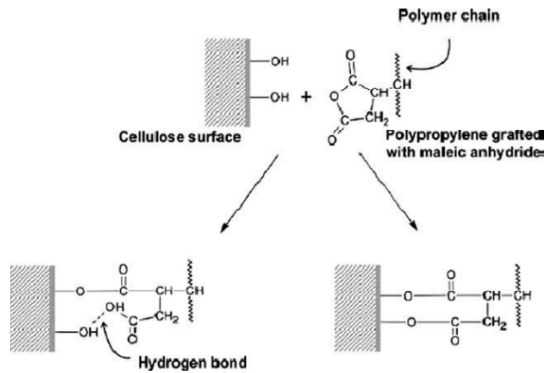
Maleiinihapon anhydridi voidaan oksastaa polyolefiinin pintaan käyttämällä radikaalien muodostajia, kuten peroksiedeja. Oksastus voidaan tehdä sulassa tilassa, kiinteässä tilassa tai liuoksessa. Sulatilassa ja liuoksessa maleiinihapon anhydridi kiinnittyy tavallisesti polyolefiinin tertiääriseen (polypropeeni) hiileen. Sekundääriseen hiileen kiinnittymistä ei tapahdu, jos $(CH_2)_m$ -poly- meroitumisessa $m > 3$. Pitkien polypropeeniketjujen katketessa maleiinihapon anhydridi voi kiinnittyä ketjun pätehiileen kaksoissidoksella. Polyolefiinin oksastusta maleiinihapon anhydridillä ja siinä syntyviä rakenteita on esitetty kuvassa 20.



KUVA 20. Polyolefiinin ja maleiinihapon anhydridin muodostamia rakenteita. (I) PE- HD:ssä ja PE-LD:ssä tavattuja MA-oligomeerejä, (II ja III) MA liittyneenä polypropeenin homopolymeeriin ja kopolymeeriin tertiäärisen hiilen avulla, (IV) MA kiinnittyneenä pilkkoutuneen polypropeeniketjun päteatomiin. MA=maleiinihapon anhydridi [15]

Maleaattikäsittely voi aiheuttaa myös sivureaktioina maleiinihappoanhydridimonomeerin homopolymeroitumista, polypropeenilla ketjun pilkkoutumista ja polyeteenillä ristosilloittumista. Näistä reaktioista johtuen polypropeenilla maleaattikäsittely johtaa peruspolymerin moolimassan pienenemiseen ja tämä voi heikentää kytkentäaineen ja matriisin välistä adheesiota. Polyeteenillä ristosilloittuminen lisää sulan geeliytymistä sulatyöstössä.

Kuvassa 21 on esitetty polypropeenin ja maleiinihappoanhydridin muodostaman kytkentäaineen (MA-PP) kiinnittymismekanismeja selluloosakuidun pintaan. Kytkentäaine muodostaa sidoksia selluloosan hydroksyyliyhymien kanssa joko esteritai vetysidoksin.



KUVA 21. MA-PP:n oletetut kytkentäreaktiot selluloosan hydroksyyliyhymän (OH) kanssa kuidun pinnalla. Sitoutuminen joko esteritai vetysidoksin. [15]

Maleaattikäsittelyn on havaittu selkeästi parantavan luonnonkuitulujitettujen kestopolymerikomposiittien lujuutta, mutta jäykkyyteen käsittelyllä ei ole yhtä hyvää vaikutusta. Iskutilojen muutoksista ei ole käytettävissä kovin paljon tutkimustuloksia ja ne ovat osittain ristiriitaisia, joten pidemmälle meneviä johtopäätöksiä ei voida tässä vaiheessa tehdä. Ei voida myöskään selvästi osoittaa, missä tilassa (liuoksessa, sulassa) kuidut olisi parasta käsitellä kytkentäaineella. Tulokset eri käsittelytavoista eivät anna selkeää kuvaa parhaasta menetelmästä. [15]

Mohanty ym. [41] käytti maleiinihappoanhydridin ja polypropeenin kopolymeriä (MA-PP) juuttikuitujen modifiointiin ja käsittelyn vaikutuksesta komposiitin taiputuslujuus nousi 72,3 %. Mishra ym. [42] havaitsi maleiinihappoanhydridikäsittelyn pienentävän manilla-, hampun- ja sisalkuiduilla lujitettujen novolakkakomposiittien veden imeytymistä huomattavasti. Käsittely paransi myös näiden komposiittien mekaanisia ominaisuuksia, kuten taiputusmoduulia, kovuutta ja iskulujuutta. MA-PP-kytkentäainetta on käytetty

tetty myös riisinkuorijauheella lujitetuissa polypropeenikomposiiteissa [43] ja niissä havaittiin vetolujuuksien paranevan kytkentäaineiden käytöllä vaikka ilman kytkentäaineita vetolujuus heikkeni täyteainepitoisuuden kasvaessa. Kytkentäaineiden käytöllä ei näyttänyt olevan kuitenkaan mitään vaikutusta Izod-iskusitkeyteen sekä loveamattomilla että lovetuilla koeksuilla.

Maleiinihappoanhydridin ja styreeni/eteenin sekä buteeni/styreenin lohkokopolymeeriä (SEBS-g-MA) ja maleiinihappoanhydridin ja polyeteenin kopolymeeriä (PE-g-MA) on käytetty manillakuitulujitetun HDPE/Nylon-6 muoviseoksen iskulujuuden parantamiseksi sekä lujitteiden ja matriisin välisen sidoksen parantamiseksi [44]. (SEBS-g-MA):lla modifioituna polyeteeni/polyamidiblendipohjaisen komposiitin lujuus ja kimmomoduuli paranivat ja kytkentäaineella oli myös positiivinen vaikutus Nylon-6 komponentin lujittavaan vaikutukseen komposiitissa. Termisen analyysin avulla voitiin osoittaa, että sekä SEBS-g-MA että PE-g-MA aiheuttivat Nylon-6 komponentin valikoivaa kiteytymistä. Käytettäessä SEBS-g-MA-kytkentäainetta ja lisättäessä sekä komposiitin muoviseoksen polyamidipitoisuutta että kuitupitoisuutta, komposiitin veden absorptio kasvoi.

Pellavakuiduilla lujitettujen PP-komposiittien staattiset ja dynaamiset mekaaniset ominaisuudet ovat parantuneet, kun kuidut on pinnoitettu tseiini-kytkentäaineella. Tseiini on maissista erotettua proteiinia ja kytkentäaine on proteiinista tehty liuos. Komposiitin varastomoduulin kasvun uskotaan johtuvan kytkentäaineen aiheuttamasta adheesion parantumisesta kuitujen ja matriisin välillä. [45]

Hamppukuituihin on liitetty funktionaalisia glysidyylietakrylaatti-ryhmiä (GMA) sulaoksastamalla. Kuitujen ja matriisin tarttuvuuden parantamiseksi on lisätty myös erilaisia kompatibilisaattoreita. Näiden vaikutuksesta kuitujen ja matriisin välille muodostui kemiallisia sidoksia, jotka edistivät myös kuitujen dispergoitumista matriisiin ja paransivat matriisin ja kuitujen adheesiota. Hamppukuidut vaikuttivat myös polypropeenin kiteytymiseen ja sferuliittien morfologiaan. Hamppukuitujen vaikutuksesta polypropeenin isoterminen kiteytymisnopeus kasvoi huomattavasti. Komposiitin vetomoduuliksi saatiin 2,9 GPa ja murtovenymä pieneni käsittelemättömään polypropeeniin verrattuna. [46]

4.2.5 Maleiinihapon anhydridi

Luonnonkuitujen ja polyolefinien yhteensopivuutta voidaan parantaa myös maleiinihapon anhydridin avulla. Käsittelyn tavoitteena on muodostaa esterisidoksia kuitujen hydroksyyli-ryhmien ja maleiinihapon välille ja vähentää siten kuitujen hydrofiilisyyttä. Lujitteiden ja täyteaineiden käsittely maleiinihappolla tehdään yleensä sekoittamalla maleiinihappo orgaaniseen liuotti-

meen, kuten asetoniin tai ksyleeniin. Maleiinihappokäsittely vähentää myös kuitujen polaarisuutta. [15]

Maleiinihappokäsittelyn vaikutuksista luonnonkuitulujitettujen komposiittien mekaanisiin ominaisuuksiin on saatu joko vaihtelevia tai varsin maltillisia tuloksia. Käsittelyn vaikutuksesta esim. pellavakuitulujitetun (30 %) polypropeenin veto- ja taivutuslujuuksien muutokset ovat vaihdelleet välillä – 8 % + 12 %, mutta veto- ja taivutusmoduulit ovat nousseet 10-15 %. Vastavlanlaisia tuloksia on saatu myös PP-50 % puukuitukomposiiteilla. Maleiinihappokäsittelyn ei ole todettu parantavan komposiittien iskusitkeyttä, vaan esim. lovetuilla sauvoilla tehdyt Izod-kokeet osoittivat käsittelyn heikentävän sitkeyttä n. 20 %. [15]

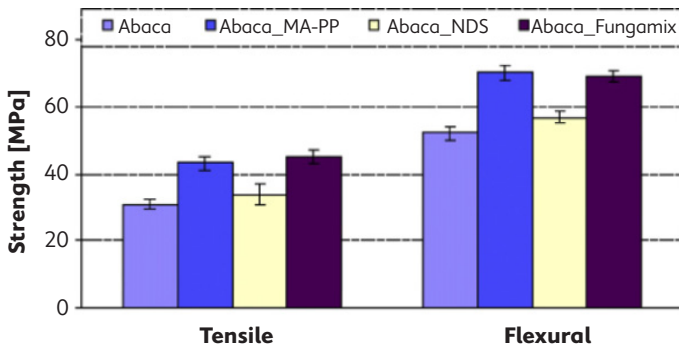
4.2.6 Entsyymikäsittely

Luonnonkuitujen modifioinnissa on alettu käyttää hyväksi yhä enemmän entsyymitekologiaa paljolti sen ympäristöstävällisyyden vuoksi. Entsyymit katalysoivat reaktioita hyvin spesifisesti ja vaikutukset ovat hyvin tarkasti kohdennettuja. Entsyymien käyttö kuitujen modifioinnissa on myös kustannustehokasta, entsyymitekologia säästää energiaa ja veden kulutusta ja entsyymien käytöllä voidaan valmistaa ominaisuuksiltaan korkealuokkaisia kuituja. [47]

Entsyymien käyttöä luonnonkuitujen pinnan modifioinnissa on tutkittu paljon ja tutkimuksen kohteina luonnonkuiduista ovat olleet mm. hamppu, pellava, villa ja puuvilla. Näiden kuitujen pinnan ominaisuuksia on pyritty parantamaan poistamalla kuitujen pinnalle adsorboituneita ainesosia, kuten ligniiniä, rasvaa, vahaa, proteiinia ja ei-kiteisiä aineita. Teollisissa prosesseissa käytettyjä entsyymejä ovat mm. sellulaasi, proteaasi, lipaasi ja lakkaasi. Sellulaasi on selluloosaa hajottava entsyymi, proteaasia voidaan käyttää proteiinien hajottamiseen ja lipaasin ja laktaasin avulla kuidun pinnalta voidaan irrottaa lipidejä, rasvaa ja vahaa. Lakkaasin avulla voidaan myös hajottaa alifaattisia ja aromaattisia molekyylejä. [47]

Bledzki, ym. [47] ovat tutkineet manillakuiduilla lujitettuja polypropeenikomposiitteja ja erilaisten lisäaineiden ja kuitujen pintakäsittelyiden vaikutuksia komposiittien ominaisuuksiin. Kuitujen ja matriisin välistä tartuntaa pyrittiin parantamaan käyttämällä MA-PP -kytkentäainetta ja kuitujen pintaa modifioitiin sekä luonnon entsyymien (NDS) että kemiallisesti käsiteltyjen entsyymien (Fungamix) avulla. Käsittelemättömien manillakuitujen pinnalla oli vahamaisia aineita ja ulkonevia osia. Entsyymikäsittelyjen todettiin tasoittavan kuitujen pintaa ja poistavan vahamaisia aineksia kuitujen pinnalta ja entsyymit aiheuttivat myös kuitujen fibrilloitumista. Kuvan 22 mukaisesti entsyymikäsittelyt paransivat manillakuiduilla lujitetun polypropeenin veto-

ja taivutuslujuutta 5–45 %, kun vertailumateriaalina käytettiin käsittelemättömällä manillakuiduilla lujitettua polypropeenaa. Luonnon entsyymeillä käsiteltyjen manilla/PP-komposiittien veto- ja taivutuslujuudet olivat vain vähän parempia vertailumateriaalin vastaaviin lujuuksiin verrattuna. Kemiallisesti käsiteltyjen entsyymien avulla modifioitujen manilla/PP-komposiittien taivutuslujuus oli 45 % parempi kuin käsittelemättömällä manilla/PP-komposiitilla. MA-PP-kytkentäaineella käsitellyillä manilla/PP-komposiiteilla taivutuslujuus oli 40 % parempi kuin vertailumateriaalilla. Kaikilla tutkituilla komposiiteilla vetolujuudet olivat taivutuslujuuksia heikompia.



KUVA 22. Käsittelemättömien ja entsyymikäsiteltyjen manilla/PP-komposiittien veto- ja taivutuslujuudet [47]

4.2.7 Muita kuitujen käsittelytapoja

Geng ym. [48] ovat tutkineet paperin märkälujuuden parantamisessa käytettävää lisäainetta Kymene 557 PE-HD:n ja 40 % puukuituja sisältävän komposiitin kompatibilisaattorina. Käsittelemällä kuidut tällä lisäaineella ja lisäksi lisäämällä matriisiin steariinihapon anhydriidiä, he saivat komposiitin vetolujuuden ja -jäykkyyden nousemaan 35 %.

Kuitujen käsittely steariinihapolla ei parantanut PP-25 % pellavakuitukomposiitin vetolujuutta ja käsittely heikensi komposiitin veto- ja taivutusjäykkyyttä noin 10 % [49]. Myös PP-20 % puukuitukomposiiteilla on saavutettu vastaavanlaisia tuloksia steariinihappokäsittelyllä [50].

PP-40 % -puukuitukomposiiteilla kuitujen esikäsittelyaineina on tutkittu myös akryylihappoa (AA) ja bentsoyylidikloridia (BC). Kokeiden perusteella kuitujen esikäsittely on parantanut jonkin verran komposiittien lujuutta,

mutta komposiittien iskutkeys on yleisesti heikentynyt. Tästä poiketen Gashemi ja Farsi [51] ovat todenneet omissa kokeissaan, että akryylihapolla esikäsitteily paransi komposiittien vetomoduulia 40 % ja loveamattomilla sauvoilla iskutkeys parani 25 %. BC-käsittelyllä vaikutus oli pienempi.

Joseph ym. [52, 53] ovat tutkineet kuitujen kaliumpermanganaattiesikäsitteilyn (KMnO_4) vaikutuksia LDPE-30 % sisal- ja LDPE-20 % sisalkuitukomposiittien mekaanisiin ominaisuuksiin. Ensin mainitulla systeemillä vetolujuus parani 48 % ja vetomoduuli parani 85 %, mutta jälkimmäisessä systeemissä vetolujuus parani vai 10 % ja vetomoduuli puolestaan heikkeni 27 %. He ovat myös esikäsitelleet sisalkuituja toluenidi-isosyanaatilla (TDI) ja todenneet, että polyeteenimatriisikomposiiteilla esikäsitteily paransi sekä vetolujuutta että -moduulia (+33 %/+57 %), mutta polypropeenimatriisilla kuitujen esikäsitteily vaikutti lujuuteen huomattavasti vähemmän ja heikensi vetomoduulia merkittävästi (+ 9 %/-74 %).

5 BIOKOMPOSIITEISSA KÄYTETYT MATRIISIT

Komposiitin matriisi määrittää komposiittirakenteen muodon, pinnan ulkonäön, kestävyysyden yleisesti ja erityisesti ympäristöön nähden, kun taas komposiitissa käytetyt lujitteet kantavat suurimman osan komposiittiin kohdistuvista rasituksista ja antavat siten makroskooppisen jäykkyyden ja lujuuden komposiitille. Polymeerimarkkinoita hallitsevat valtamuovit ja 80 % kaikista käyttömateriaaleista perustuu uusiutumattomiin petrokemian tuotteisiin. Kasvava huoli ympäristöstä, ilmaston muutoksista ja rajoitetuista fossiilisten polttoaineiden resursseista on pakottanut valtiot, yritykset ja tiedemiehet etsimään vaihtoehtoisia matriisimateriaaleja perinteisille öljypohjaisille matriisimuoveille. Tämän seurauksena uusiutuviin materiaaleihin pohjautuvat biopohjaiset polymeerit ovat kokeneet uuden tulemisen viimeisten vuosikymmenien aikana.

5.1 Petrokemian matriisimuovit

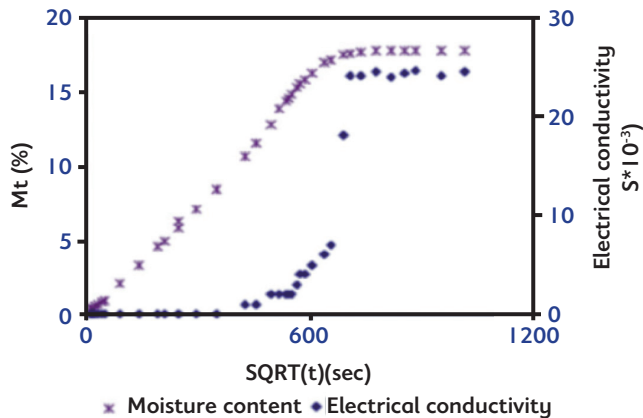
Luonnonkuiduilla lujitettuja muovikomposiitteja on valmistettu sekä kestoettä kertamuovimatriiseista. Kestomuoveista käytettyjä matriisimuoveja ovat olleet polypropeeni (PP), polyeteeni (PE), polystyreeni (PS) ja polyvinyylikloridi (PVC). Kertamuoveista eniten käytettyjä matriisimuoveja ovat polyesteri, epoksi, fenoliformaldehydi ja vinyyliesteri.

5.1.1 Kestomuovit

Polyeteeniä on lujitettu mm. pellavakuiduilla [54, 55] ja näistä komposiiteista on tutkittu lujituksen vaikutuksia materiaalin muodonmuutoskykyyn, murtumiseen, termiseen diffusiviteettiin, lämmönjohtavuuteen ja ominaisläm-

pöön. Lujuuden ja jäykkyyden paraneminen yhdistyneenä hyvään sitkeyteen voidaan saavuttaa varioimalla pellavakuitujen tilavuusosuutta ja kontrolloimalla kuidun ja matriisin välistä sitoutumista. Kuitupitoisuuden kasvaessa komposiitin lämmönjohtokyky, terminen diffusiviteetti ja ominaislämpö laskevat.

Kosteuden absorboitumista komposiitissa selitetään perinteisesti diffuusio-teorialla, mutta se ei selitä mikroskooppisen rakenteen, lujitteiden äärettömän 3D-verkoston ja kosteuden absorboitumisen välistä riippuvuutta. Wang [56] esitti perkolaatioteorian ja mallin, jonka avulla voidaan määrittää kriittinen kuitupitoisuus komposiitin kosteuden imeytymisen ja sähkönjohtokyvyn suhteen. Suurilla kuitupitoisuuksilla, kun lujitekuidut ovat keskenään voimakkaasti kosketuksissa, diffuusio on dominoiva mekanismi. Pienillä kuitupitoisuuksilla perkolaatiokynnyksen alapuolella ja lähellä sitä, kosteuden imeytymistä ja sähkönjohtokykyä säätelee yhtenäisen kuituverkoston muodostuminen. Wangin mallin avulla voidaan ennustaa kuitupitoisuuden kynnyсарvo, jota voidaan puolestaan käyttää ennustettaessa komposiitin kosteuden absorboitumista ja sähkönjohtavuutta. Kuvassa 23 on esitetty riisiruokolla (65 %) lujitetun HDPE-komposiitin sähkönjohtavuuden lisääntyminen komposiitin kosteuspitoisuuden kasvaessa. Sähkönjohtavuus alkaa kasvaa, kun komposiitin kosteuspitoisuus on n. 50 % maksimaalisesta kosteuspitoisuudesta. Tämän pitoisuuden jälkeen kosteuden lisääntyessä komposiitin sähkönjohtavuus alkaa kasvaa hyvin nopeasti, kun kosteuden absorboituminen tapahtuu diffuusiomekanismilla.



KUVA 23. Riisiruokolla (65 %) lujitetun HDPE:n kosteuden absorboituminen ja sähkönjohtavuus ajan funktiona [56]

Kosteuden imeytyminen komposiittiin aiheuttaa muodonmuutoksia ja rakenteen vääristymistä. Lämpötilalla on myös suuri vaikutus materiaalin käyttäytymiseen aiheuttaen joko lämpölaajenemista tai -kutistumista ja vaikuttaen kosteuden imeytymisen nopeuteen ja määrään.

Polyeteeniä on lujitettu myös sisalkuiduilla [57, 58]. Steariinihapolla käsiteltyjen sisalkuitujen ja polyeteenin välinen leikkauslujuus on ollut 23 % parempi käsittelemättömiin kuituihin verrattuna. Kaliumpermanganaatin (KMnO_4) ja dikumyyliperoksidin on todettu karheuttavan kuidun pintaa ja aiheuttavan mekaanista lukittumista HDPE:ta vastaan. Edellä mainituilla käsittelyillä myös kuidun ja matriisin välinen rajapinta murtuu stabiilisti murtuman edessä, kun taas silaanikäsitellyllä kuidulla murtuminen tapahtuu epästabiilisti ja johtaa huonompaan lopputulokseen. Sisalkuitu edistää myös polyeteenin kiteytymistä ja kiteytymisnopeus on suurempi kuin puhtaalla lujittamattomalla polyeteenillä. Sisalkuitujen pitoisuuden kasvaessa komposiitin kiteytymisen aktivaatioenergia pienenee. Muita polyeteenin lujitteina käytettyjä biolujitteita ovat mm. soijajauhe, rapsi, hamppu, riisin ruoko, sokeriruoko, riisin kuori, vehnän ruoko ja manilla.

Luonnonkuiduilla lujitetuissa muovikomposiiteissa matriisimuovina on käytetty myös polypropeenaa, jota on lujitettu mm. hamppu-, sisal- ja juuttikuiduilla. Hamppukuitujen käyttäytymiseen vaikuttaa lämpötila merkittävästi ja vaikutus voi olla joko kuitujen viskoelastisia ominaisuuksia aktivoiva tai heikentävä [59]. Sisalkuiduilla lujitetulla polypropeenilla parhaat mekaaniset ominaisuudet saavutettiin, kun kuitupituus oli suurempi kuin 10 mm ja kuitujen paino-osuus oli välillä 15–35 p-%. Kuitujen vanhennuskäsittely heikensi komposiitin sitkeyttä, murtolujuutta ja venymää käsittelemättömillä kuiduilla lujitettuun komposiittiin verrattuna [60]. Juuttikuitujen on todettu parantavan polypropeenin iskulujuutta ja lisäksi kompatibilisaattorien avulla on edelleen pystytty parantamaan komposiittien isku- ja vetolujuutta. Näillä on kuitenkin todettu olevan negatiivisia vaikutuksia komposiitin taivutuskestävyyteen [61].

Etenkin polyolefinien lujitteina on tutkittu myös vehnän oljesta saatavaa kuitua. Kuitu voidaan valmistaa joko mekaanisella tai kemiallisella käsittelyllä ja tällä on vaikutusta mm. kuitujen morfologiaan sekä niiden fysikaalisiin, mekaanisiin ja termisiin ominaisuuksiin. Kemiallisella käsittelyllä saadaan pinnaltaan tasaisempia kuituja. Termogravimetrian avulla on mm. tutkittu kuitujen hajaantumista ja on todettu sen alkavan mekaanisesti käsitellyillä kuiduilla 217 °C:ssa ja kemiallisesti käsitellyillä kuiduilla 242 °C:ssa. Tämän perusteella vehnäkuudit kestävät kestopuovien ja etenkin polyolefinien prosessointilämpötilat ja soveltuvat siten käytettäväksi näiden muovien lujitteina. Kemiallisella käsittelyllä valmistettujen kuitujen terminen stabiilisuus on parempi mekaanisesti käsiteltyihin kuituihin verrattuna. [62] Muita polypropeenin lujitteina käytettyjä luonnonkuituja ovat pellava, kenaf, öljypalmu,

taatelipalmu, kookoskuitu, bambu, manillakuitu ja riisin varresta saatava kuitu.

Kestomuoveista vähemmän tutkittuja matriisimuoveja ovat polystyreeni ja polyvinyylkloridi, joita on lujitettu mm. sisal-, agaave-, bambu-, sokeriruoko- ja manillakuiduilla. Myös näiden kuitujen pinnan ja kuitu/matriisi-rajapinnan modifointia on tutkittu ja sen vaikutuksia komposiittien ominaisuuksiin. Ominaisuuksista on tutkittu mm. mekaanisia ja termisiä ominaisuuksia, reologisia ominaisuuksia sekä termistä hajaantumista.

5.1.2 Kertamuovit

Luonnonkuitulujitettujen komposiittien kertamuovimatriiseina on käytetty polyesteriä, epoksia ja fenolimuovia. Polyesteriä on lujitettu mm. taatelipalmukuiduilla [63]. Kuitujen määrän ja kuitujen käsittelyn todettiin vaikuttavan komposiittien taivutuskestävyyteen ja iskulujuuteen. Soodakäsittely paransi komposiittien mekaanisia ominaisuuksia käsittelemättömillä kuiduilla lujitettuihin komposiitteihin verrattuna. Taatelipalmu/polyesteri-komposiiteilla optimaaliseksi kuitupitoisuudeksi määriteltiin 9 p-% ja kuitujen pituudeksi 2 cm. Kuitujen pinnan käsittely vaikutti jonkin verran myös komposiitin veden absorboitumiseen ja absorptio oli kaikkiaan suhteellisen vähäistä. Polyesteriä on lujitettu myös hybridilujitteilla käyttäen lujitteina manilla- ja sisalkuituja. Kuiduilla oli positiivinen vaikutus komposiitin taivutuskestävyyteen, mutta toisaalta kuidut heikensivät komposiitin iskulujuutta. Muita polyesterin lujituksessa tutkittuja luonnonkuituja ovat juutti, pellava ja bambu. Epoksi on sen hyvistä ominaisuuksista johtuen yksi parhaista muovikomposiittien matriisimuoveista. Epoksia on lujitettu myös luonnonkuiduilla ja ominaisuuksista on tutkittu mm. mekaanisia ja termisiä ominaisuuksia, komposiittien valmistusta sekä veden absorptiota. Luonnonkuitulujitteina on tutkittu mm. sisal-, kenaf-, hamppu-, pellava- ja öljypalmukuitua.

Fenolimuovien etu on niiden hyvä palonkestävyys muihin kertamuoveihin verrattuna. Fenolimuovien lujitukseen käytettyjä luonnonkuituja ovat mm. öljypalmu-, bambu-, juutti- ja taatelipalmukuitu.

5.2 Biopohjaiset matriisimuovit

Yleinen huoli ympäristöstä, ilmastomuutoksesta ja fossiilisten polttoaineiden saatavuudesta on ajanut tutkijoita etsimään vaihtoehtoisia materiaaleja raakaöljylle. Biopohjaiset muovit ovat yksi varteenotettava vaihtoehto vähennettäessä riippuvuutta fossiilisista polttoaineista ja vähennettäessä niiden käytöstä aiheutuvia ympäristövaikutuksia. Uusiutuvia raaka-aineita hyödyntäen onkin kehitetty suuri joukko uusia polymeerimateriaaleja, joista yhtenä esimerk-

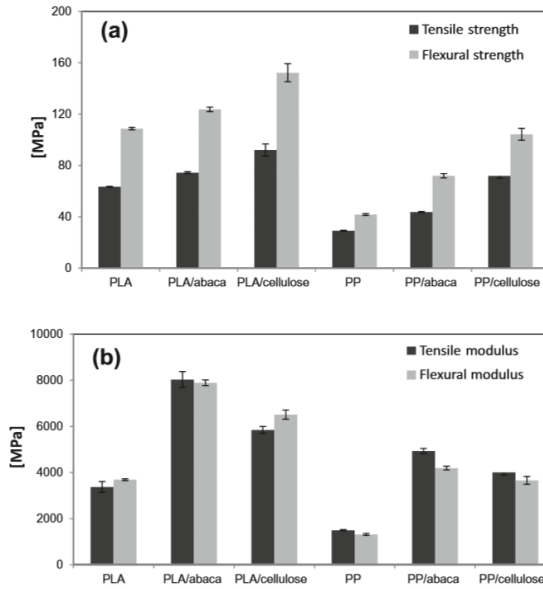
kinä on tärkeä, jota voidaan pitää uudelleen keksittynä muovimateriaalina. Muita tällaisia materiaaleja ovat sokerin käymisprosessin tuloksena syntyvästä maitohaposta valmistettava polylaktidi (PLA) sekä polyhydroksialkanoaatti (PHA), jota voidaan valmistaa mm. kasviöljyistä tai muista biopohjaisista ruoka-aineista.

5.2.1 Polylaktidi, PLA

Kirjallisuudesta löytyy paljon tutkimuksia, joissa polylaktidia on lujitettu luonnonkuiduilla. Myös kuitujen modifiointia erilaisilla käsittelyillä on tutkittu paljon ja selvitetty käsittelyiden vaikutuksia komposiittien ominaisuuksiin. Kenafkuiduilla lujitettujen polylaktidipohjaisten komposiittien mekaaniset ominaisuudet ovat parantuneet kuitujen alkali- ja silaanikäsittelyllä. Kudut ovat parantaneet myös komposiitin taipumalämpötilaa puhtaaseen PLA-hartiin verrattuna. Kenafkuiduilla lujitetulla polylaktidilla on saavutettu myös perinteisiin muovikomposiitteihin verrattavissa olevat kimmomoduulin (6,3 GPa) ja vetomurtolujuuden (62 MPa) arvot, kun kuitupitoisuus oli 70 t-%. [64]

Pellavakuitu/PLA-komposiittien ominaisuuksia on yritetty parantaa kehittämällä erilaisia lämpökäsittelyitä, joilla vaikutetaan kuitu/matriisi-rajapinnan rakenteeseen ja ominaisuuksiin [65]. Lämpökäsittelyillä vaikutettiin jäähtymisnopeuteen sekä kuitu/matriisi-rajapinnan mikrorakenteeseen ja jäännösjäännityksiin. Jäähdytystapaa muuttamalla voidaan modifioida kuidun ja matriisin rajapinnan ominaisuuksia ja hitaalla jäähtymisellä rajapinnan ominaisuudet paranevat komposiitin ominaisuuksien kannalta. Hidas jäähdytys lisää myös PLA-matriisin kiteisyyttä kuidun ympärillä, mikä parantaa komposiitin veto- ja leikkauslujuutta ja matriisiin syntyvä jäännösjäännitys on puristusta.

Kuvassa 24 on vertailtu manilla- ja synteettisillä selluloosakuiduilla lujitettujen polylaktidin ja polypropeenin veto- ja taivutuslujuuksia (a) sekä veto- ja taivutuslujittamattomien matriisimuovien (b) ja niitä on verrattu lujittamattomiin matriisimuoveihin. Kummassakin tapauksessa käytetty kuitupitoisuus oli 30 p-%. Selluloosakuitu paransi polylaktidin vetolujuutta ja -kimmomoduulia 1,45- ja 1,75-kertaisiksi lujittamattomaan polylaktidiin verrattuna ja manillakuidulla vastaavat kertoimet olivat 2,4 ja 1,2. Matriisimuovien ja lujitteiden sekoituksessa käytettiin yksiruuvista ekstruuderia ja koekappaleet valmistettiin ruiskuvalamalla. Sekoitus ekstruuderilla aiheutti sen, että lujitteiden pitoisuudet pienenevät 15 mm:stä noin 1–2 mm:n mittaisiksi. Ruiskuvalun ei todettu vaikuttavan enää juuri mitenkään kuitupitoisuuteen. [66]



KUVA 24. Selluloosa- ja manillakuiduilla lujitettujen polyaktidin ja polypropeenin veto- ja taivutusominaisuudet [(a) lujuus ja (b) kimmomoduuli], kun kuitupitoisuus on 30 p-% [66]

Monissa tutkimuksissa on selvitetty erilaisten käsittelyiden ja lisäaineiden vaikutuksia kuitu/polyaktidimatriisi-rajapinnan lujuuteen. Esimerkiksi pellavakuiduilla lujitetulla polyaktidilla on lisäaineiden käytöllä saavutettu 50 % parempi lujuus kuin pellava/PP- komposiitilla, jota yleisesti käytetään autojen paneeleissa. Tutkimusten mukaan kuitu/matriisi-rajapinnan leikkauslujuutta tehokkaimmin parantava lisäaine oli TDP (4,40-thiodifenoli) [67].

Polyaktidia on lujitettu myös lisäämällä siihen kierrätettyä sanomalehtipaperia ja talkkia ja käsittelemällä lujitteita silaanilla. Pelkästään sanomalehtipaperi paransi polyaktidin termistä kestävyyttä puhtaaseen polyaktidiin verrattuna ja taipumalämpötila (HDT) oli verrattavissa lasikuidulla lujitetun polyaktidin vastaavaan arvoon. Silaanikäsitteily paransi talkilla ja sanomalehtipaperilla lujitetun polyaktidin taivutuslujuutta ja iskulujuutta huomattavasti käsittelemättömään vastaavaan hybridilujitettuun komposiittiin verrattuna. Silaanikäsitteilyllä taivutuslujuus oli 132 MPa ja taivutusmoduuli 15,3 GPa, kun ilman käsitteilyä vastaavat arvot olivat 77 MPa ja 6,7 GPa. [68, 69]

5.2.2 Polyhydroksibutyraatti, PHB

Toinen luonnonkuiduilla lujitettu biomuovi on polyhydroksibutyraatti, jota on lujitettu mm. pellavakuiduilla. Barkoula ym. [70] tutkivat pellavakuitujen

ja kopolymeerin HV (hydroksivaleraatti) määrän, valmistusmenetelmän ja valmistusolosuhteiden vaikutuksia komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin. Tulosten perusteella pellavakuitujen käytöllä ja oikealla valmistustekniikalla on mahdollista sitkistää polyhydroksibutyraattia. Heikoin iskulujuus saavutettiin ruiskuvaletuilla kappaleilla.

PHB/pellavakuitukomposiittien ominaisuuksia on pyritty parantamaan myös kuitu/matriisi-rajapinnan ominaisuuksia kehittämällä. TDP-lisäaineen käyttö aina 10 t-%:iin asti paransi komposiitin termistä stabiilisuutta ja taivutuskestävyyttä dynaamisessa kuormituksessa. Ominaisuuksien paranemisen katsottiin johtuvan sekä kuitu/matriisi-sidoksen paranemisesta että matriisin murtumiskäyttäytymisen muuttumisesta hauraasta sitkeäksi [71]. Pellavakuitujen kemiallisen käsittelyn on todettu parantavan kuitujen ja matriisin välistä adheesiota ja parhaat tulokset saavutettiin asetyloiduilla kuiduilla [72].

Geenimuunneltujen kasvien selluloosan on todettu olevan voimakkaammin järjestäytyneen kuin vertailukasvien selluloosan ja PHB kiinnittyy lujasti geenimuunnelluista kasveista saataviin selluloosakuituihin kovalenttisilla esteri- tai vetysidoksilla. Geenimuunnellusta pellavasta saaduilla kuiduilla lujitetun PHB/pellava-komposiitin lujuus ja jäykkyys ovat merkittävästi suurempia kuin vertailukasveista saatavilla kuiduilla lujitetuilla vastaavilla komposiiteilla [73].

5.2.3 Tärkkelys

Biohajoavaa tärkkelystä on lujitettu monilla luonnonkuiduilla, kuten sisal-, kenaf-, sokeriruoko-, kookos-, bambu-, hamppu- ja manillakuiduilla. Alvarez ym. [74–76] ovat kehittäneet biokomposiitteja sekoittamalla biohajoavaan tärkkelykseen sisalkuituja. Tutkimuksissa todettiin, että komposiitin rakenteeseen vaikuttaa eniten prosessoinnin leikkausnopeus, sillä matriisin ja kuitujen interkalaatio riippuu suoraan reologisesta käyttäytymisestä. Sisalkuitujen lisäys parantaa merkittävästi komposiitin virumiskestävyyttä ja termisiä ominaisuuksia.

6 BIOKOMPOSIITTIIEN OMINAISUUDET

Luonnonkuidut soveltuvat muovien lujittamiseen niiden suhteellisen hyvästä lujuudesta, jäykkyydestä ja alhaisesta tiheydestä johtuen. Komposiittien käytön kannalta tärkeää on usein niiden mekaaniset ominaisuudet ja seuraavassa tarkastellaan yksityiskohtaisemmin biokomposiittien vetolujuutta ja iskunkestävyyttä.

6.1 Vetolujuus

Biokomposiittien testauksessa yleisimmin määritetty ominaisuus on niiden vetolujuus. Lujituksessa käytettävää kuitua valittaessa kuidun lujuudella on keskeinen merkitys. Vetolujuus puolestaan kuvaa hyvin komposiitin keskimääräistä lujuutta koko poikkipinnan yli, kun taas taivutuslujuus korostaa enemmän komposiitin pintaominaisuuksia kuormituksesta aiheutuvan jännityksen epätasaisemman jakautumisen vuoksi.

Silaanikäsitteilyn ja kuitujen esi-impregnoinnin on todettu parantavan merkittävästi HDPE/hamppukuitu-komposiittien vetolujuutta, mutta näillä käsitteilyillä ei näyttänyt olevan juuri mitään vaikutusta näiden komposiittien vetojäykkyyteen. Silaanikäsitteily paransi kuitujen suuntaista vetolujuutta 71,8 MPa:sta 79,3 MPa:iin ja kuituja vastaan kohtisuorassa suunnassa vetolujuus parani arvosta 2,75 MPa arvoon 3,95 MPa. Prosentuaalisesti lujuuden kasvu poikittaissuunnassa on huomattavasti suurempi kuin kuitujen suunnassa. [77, 78]

Riisinkuorilla lujitetun polypropeenin lujuuden on puolestaan todettu vähän heikentyvän täyteainepitoisuuden lisääntyessä, vaikka pitoisuuden kasvu parantaa komposiitin vetojäykkyyttä. Vetonopeudella on myös merkittävä vai-

kutus mekaanisiin ominaisuuksiin, sillä suuremmilla vetonopeuksilla komposiitti alkaa käyttäytyä hauraasti. Matalissa lämpötiloissa (-30 °C ja 0 °C) riisinkuorilla lujitettu polypropeeni on lujaa ja haurasta, mutta lämpötilan kasvu 20 °C:eseen heikentää komposiitin lujuutta ja jäykkyyttä, mikä johtuu polypropeenin lasisiirtymästä. [79]

Pellavakuitulujitetulla alifaattisella polyesterillä (Bionolle) kuidut parantavat komposiitin vetojäykkyyttä, mutta käsittelemättömät kuidut heikentävät komposiitin vetolujuutta. Kuitujen asetaattikäsittelyn todettiin parantavan puolestaan vetolujuutta 30 %, kun kuitupitoisuus oli 25 t-%. Vastaavasti valeraattiryhmillä käsitellyillä pellavakuiduilla ei näyttäisi olevan merkittävää vaikutusta komposiitin vetolujuuteen. [80]

6.2 Iskunkestävyys

Biokuiduilla lujitetuilla muovikomposiiteilla monet ominaisuudet ovat yhtä hyviä tai jopa parempia kuin lasikuitulujitetuilla muovikomposiiteilla, mutta iskusitkeydessä biokuitulujitetut komposiitit ovat edelleen selkeästi heikompiä huolimatta siitä, että sitkeyttä on pystytty jonkin verran parantamaan mm. kehittämällä biokuitujen ja biokomposiittien valmistustekniikkaa sekä parantamalla kuitujen ja matriisin välistä adheesiota erilaisilla käsittelyillä. [14]

Alamgir ym. [81] ovat pystyneet parantamaan juuttikuiduilla lujitetun polypropeenin Charpy-iskusitkeyttä merkittävästi (jopa 200 %) kirjallisuudessa yleisesti esitettyihin arvoihin verrattuna käsittelemällä kuidut o-hydroksibentseenidiatsoniumsuoalalla emäksisessä liuoksessa.

Hamppukuiduilla lujitetun tyydyttymättömän polyesterin kuormankantokykyä ja iskuenergian absorptiokykyä on tutkittu eri kuitutilavuuksilla ja tuloksia on verrattu E-lasikuitumatolla lujitettuihin vastaaviin polyesterikomposiitteihin [82, 83]. Tulosten perusteella hamppukuidut parantavat tyydyttymättömän polyesterin kuormankantokykyä ja iskusitkeyttä merkittävästi ja komposiitin kuormankantokyky, jäykkyys ja kyky absorboida iskuenergiaa lisääntyvät kuitupitoisuuteen verrannollisesti. Hamppukuitujen vaikutuksesta polyesterin hauras murtumiskäyttäytyminen häviää ja komposiitin murtumiseen kuluva aika kasvaa. Tilavuusosuudella 0,21 nelikerroksisen hamppukuiduilla lujitetun laminaatin murtumiseen vaadittava energia on sama kuin vastaavan tilavuusosuuden lasikuitumatolla lujitetun polyesterikomposiitin.

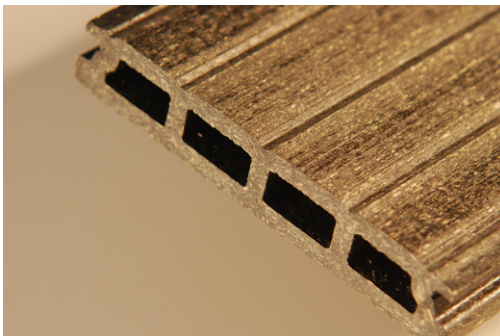
Kuitujen pintakäsittelyllä on suuri vaikutus luonnonkuiduilla lujitettujen muovikomposiittien iskusitkeyteen. Esimerkiksi bambukuidut voivat joko lisätä tai heikentää polylaktidin iskusitkeyttä kuitujen käsittelytavasta riippuen. Esim. silaanikäsitteilyn on todettu heikentävän polylaktidin iskusitkeyttä merkittävästi [84].

Katkokuitulujitettujen komposiittien sitkeyteen vaikuttavat mm. matriisin ominaisuudet, kuitujen tilavuusosuus ja kuitujen ja matriisin välinen sidoslujuus. Yleinen käsitys on, että hyvä tartunta kuitujen ja matriisin välillä vaikeuttaa särön etenemistä ja se näkyy suurena iskuenergian absorptiokykynä. Tästä syystä on tärkeää, että biolujitteiden pinnan hydroksyyliyhdytöt sitoutuvat voimakkaasti käytettäviin kytkentäaineisiin ja tätä kautta voidaan voittaa kuitujen ja matriisin välinen yhteensopimattomuus. [14]

7 LUONNONKUITULUJITET- TUJEN KOMPOSIITTIIEN SOVELLUSKOHTEITA

Lähteessä 85 on laaja selvitys luonnonkuitukomposiittimateriaaleista ja niiden valmistajista sekä materiaalien sovelluskohteista, ominaisuuksista ja materiaalien valmistusteknisiä tietoja. Luonnonkuitukomposiittien keskeisiä sovellusalueita ovat rakennus- ja autoteollisuus, kulutustuotteet sekä pakkaus-teollisuus. Seuraavassa esitellään muutamia luonnonkuitulujitettuja komposiittimateriaaleja ja niiden sovelluskohteita.

Tech-Wood Nederland BV Hollannissa valmistaa pehmeästä kuitupuusta ja polypropeenista mm. erilaisia profileita, joiden ominaisuuksia voidaan muuttaa sovelluskohteen mukaan muuttamalla puun ja muovin määräsuhteita. Materiaalia voidaan kierrättää 3–4 kertaa ilman, että materiaalin ominaisuudet muuttuvat merkittävästi. Profileja voidaan käyttää esim. rakennusten terassilautana. [86]



KUVA 25. Puukuitu/PP-komposiitista valmistettu profiili. Valmistaja Tech-Wood Nederland BV. [86]

KOSCHE Profilummantelung GmbH valmistaa Kovalex®-tuotenimellä erilaisia puumuovikomposiitteja rakennusten ulko- ja sisäosiin. Komposiitissa on 70 % puuta ja loput 30 % muovia ja muita lisäaineita ja materiaali on 100 %:sti kierrätettävä. Materiaalista valmistetaan suulakepuristamalla tuotteita, joita voidaan käyttää rakennusten seinissä, terasseissa, ikkunapenkkeinä ja aitoina. [87]



KUVA 26. Kovalex® -luonnonkuitukomposiitin käyttökohteita rakennusteollisuudessa. Valmistaja KOSCHE Profilummantelung GmbH. [87]

UPM:n ProFi Deck -terassilauta on vastaavanlainen tuote kuin Kovalex® ja se koostuu polypropeenimatriisista ja lähes puhtaista selluloosakuiduista. Muita UPM:n luonnonkuitukomposiittituotteita ovat Lifecycle, Facade, Veranda, Fence ja Floor. [88]



KUVA 27. UPM:n ProFi Deck –terassilauta [88]

Modcell® Straw Technology valmistaa olki- ja hampppupaalieriste-elementtejä, joissa rakenteelliset osat ovat puuta. Elementtejä voidaan käyttää rakennusten seinissä ja niiden ulkopinnat voidaan rapata kalkilla. [89]



KUVA 28. Olki- ja hampupaaleista valmistettuja seinäelementtejä, joissa kantavat rakenneosat ovat puuta. Valmistaja Modcell© Straw Technology. [89]

Lhoist Group on kehittänyt ja Lime Technology Ltd valmistaa ja myy Lhoist Group'in lisenssillä hampusta ja epäorgaanisesta sideaineesta koostuvaa komposiittia, jonka tuotenimi on Tradical® Hemcrete®. Orgaaninen sideaine sisältää mahdollisesti kalsiumkarbonaattia, sementtiä ja lisäaineita. Materiaalista valmistetaan rakennusten ulkoseiniä. Komposiitin etuja ovat hyvä lämmön-eristävyyys, ympäristöystävällisyys hampun sitoessa kasvuaikanaan ilmasta hiilidioksidia, helppo käytettävyys ja se valmistetaan uusiutuvista ja helposti saatavissa olevista materiaaleista. Komposiitin käytön ongelmana on aiemmin ollut se, että materiaali kuivuu hyvin hitaasti, jos rakennus tehdään epäsuotuisissa olosuhteissa väärään vuodenaikaan. Tilannetta on korjattu muuttamalla rakentamisprosessia niin, että seinäelementit valmistetaan tehtaalla ja ne kuivataan ennen niiden siirtämistä rakennuspaikalle. [90]



KUVA 29. Tradical® Hemcrete® voidaan valaa rakennuspaikalla puumuotteihin ja materiaali sopii myös hyvin käytettäväksi rakennusten entisöintien yhteydessä [91]

Tekle Technical Services (TTS) tekee Kanadassa tutkimus- ja tuotekehitystyötä erilaisten biokuitupohjaisten rakennusmateriaalien kehittämiseksi. He valmistavat lukuisia eri materiaaleja käytettäväksi rakennusten ulkopintoina ja sisällä. A-FOR-biokomposiittipaneelit on valmistettu yhdistämällä maanviljelystä jätteenä jääviä kuituja puu- ja kuorikerrosten jätekuituihin sopivassa suhteessa niin, että kuituseoksella on optimaalinen yhteensopivuus sideaineena käytetyn hartsin kanssa. A-FOR-paneeleita voidaan vielä optimoida erikseen rakennusten ulko- ja sisäkäyttöä varten mm. hartsin valinnalla ja valikoimasta löytyy myös komposiitti, jossa sideaineena ei käytetä ollenkaan synteettisiä hartseja vaan ainoastaan pieni määrä ligniiniä. [92]



KUVA 30. A-FOR-biokomposiittimateriaaleja. Valmistaja Tekle Technical Services. [92]



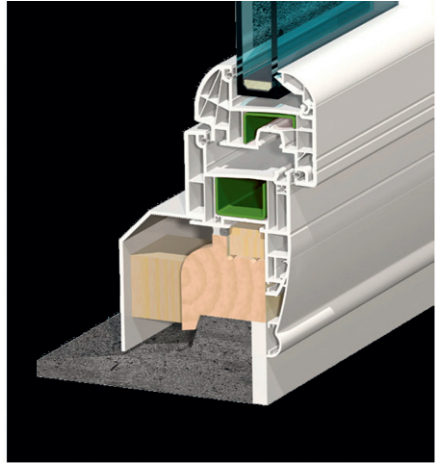
KUVA 31. Tekle Technical Services on kehittänyt biokomposiitteja, jotka soveltuvat käytettäväksi mm. huonekaluissa ja asuntojen sisäpinnoissa [92]

TTS kehittää myös biokuitu/sementti-komposiittia, jota voidaan käyttää rakennuksissa tiilinä tai seinissä pinnoitteena. Komposiitilla on sementtiin verrattuna paremmat lujuusominaisuudet ja lämmöneristysominaisuudet. BFI on puolestaan TTS:n kehittämä vihreän rakentamisen äänen- ja lämmöneristystuote, joka valmistetaan uusiutuvista luonnon kuiduista (haapa-, kuusi- ja mäntykuitujätteet, hamppu- ja pellavakuidut, viljakasveista saatavat kuidut) ja biopohjaisesta hartsista, joka on polylaktidi. Tuotetta voidaan käyttää rakennusten seinissä, katoissa ja lattioissa. [92]



KUVA 32. Biokuitulujitteisia tiiliä ja äänen- ja lämmöneristyslevyjä [92]

Innobat on kehitellyt sekä luonnonkuitulujitteisia komposiitteja että biopohjaisia hartseja. Erityisesti ikkunaprofilien valmistukseen on kehitetty suulakepuristukseen soveltuva luonnonkuitulujitettu komposiitti, jonka tuotenimi on PulGreen®. Innobat on kehitellyt myös epoksihartsin käyttäen lähtöaineena tanniineja ja tekee kehitystyötä vinyliesterihartsin valmistamiseksi biopohjaisista monomeereista. [93]



KUVA 33. Luonnonkuitulujitetusta komposiitista PulGreen® valmistettu ikkunaprofiili [93]

Autojen sisäverhoilussa käytetään paljon luonnonkuitumateriaaleja ja niiden käyttö tulee entisestään lisääntymään. Esimerkiksi BMW on asettanut tavoitteekseen, että vuoteen 2020 mennessä kaikissa sen valmistamissa henkilöautoissa sisäverhoilut on valmistettu biopohjaisista luonnollisista tuotteista [85].

FlexForm Technologies käyttää valmistamissaan autojen sisäverhoilutuotteissa FlexForm-nimellä olevaa kuitumateriaalia, jossa on sekoitettu keskenään niinikuituja ja kuidutettuja kestumuoveja. Komposiitista on helppo valmistaa monimutkaisia 3D-rakenteita matalapaineisella puristusmuovauksella ja muovattuihin tuotteisiin voidaan välittömästi liittää pintamateriaali käyttämättä liima-aineita tai ylimääräisiä prosessivaiheita. [94]





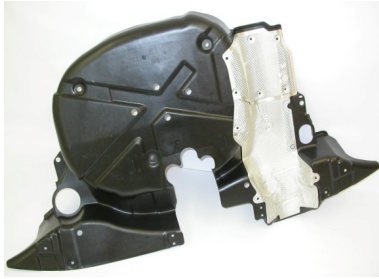
KUVA 34. FlexForm Technologies valmistaa autojen sisäverhouksia niinikuiduista ja kuidutetuista kestmuoveista valmistetusta materiaalista matalapaineisella puristusmuovauksella [94]

Toyotan kehittämän COMS BP -sähköauton (kuva 35) konepelti, katto ja pilarit on valmistettu kasvipohjaisista biomuoveista. Auto on tarkoitettu yhdelle matkustajalle ja auton takaosassa on pieni tila matkatavaroille. [95]

DaimlerChrysler on patentoinut manillakuiduilla lujitetun polypropeenin, joka soveltuu käytettäväksi mm. henkilöautojen alustassa ääntä ja iskuja vaimentavana materiaalina. DaimlerChrysler on ensimmäisenä autonvalmistajana soveltanut luonnonkuitukomposiitteja auton ulkopuolisissa osissa käyttämällä manillakuiduilla lujitettua polypropeenaa Mercedes-Benz A -mallin varapyörän kanteessa. Osa on valmistanut Rieter Automotive ja osa on tehty puristusmuovaamalla. [96]



KUVA 35. Toyotan kehittämän COMS BP -sähköauton konepelti, katto ja pilarit on valmistettu kasvipohjaisista biomuoveista [95]



KUVA 36. Mercedes-Benz A -mallin varapyörän kate, joka on valmistettu manillakuiduilla lujitetusta polypropeenista puristusmuovaamalla. [96]

Papcorn-tuotenimellä valmistetaan mm. kertakäyttölautasia sokeriruokosta. Valmistukseen käytetään sitä jätemassaa, joka jää sokeriruokosta sokerin valmistuksen jälkeen. Lautaset ovat lujia ja soveltuvat käytettäväksi sekä kuumien että kylmien ruokien yhteydessä ja ruokaa voidaan lämmittää lautasilla sekä mikroaaltouuneissa että tavallisissa uuneissa. Käytön jälkeen lautaset voidaan hävittää vaikka kompostoimalla. [97]



KUVA 37. Sokeriruokosta valmistettuja kertakäyttölautasia [97]

Technaro GmbH valmistaa Arboform®-nimellä ligniinistä, luonnon lisäaineista ja kuiduista (esim. pellava ja hamppu) sekoittamalla komposiittimateriaalia, jota voidaan sulatyöstää esim. ruiskuvalamalla kestumuvien tapaan ja valmistaa esim. tietokoneiden, televisioiden tai matkapuhelimien kuoria ja kotelaita. Materiaalia voidaan myös vaahdottaa ja saada esim. lämpöä eristävää materiaalia rakennusteollisuuteen. Materiaalin yksi etu on sen pieni kutistuma sulatyöstössä. Käytön jälkeen materiaali voidaan hävittää puun tapaan polttamalla tai määrätyillä koostumuksilla materiaali voidaan myös kompostoida. Materiaalista voidaan valmistaa erilaisia tuotteita auto- ja elektroniikkateollisuuteen, niistä voidaan valmistaa huonekaluja, rakennusteollisuuden tuotteita tai leluja. [98]



KUVA 38. Arboformista® (Technaro GmbH) valmistettu ase- tukki [98]

Technaro GmbH valmistaa myös Arbofill®- ja Arboblend®-tuotenimillä lämpömuovattavia materiaaleja. Arboblend on 100 %:sti biohajoava komposiit- timateriaali, joka koostuu polyhydroksialkanoaatista, polyesteristä, ligniinistä, tärkkelyksestä, selluloosasta, orgaanisista lisäaineista, luonnon hartseista ja va- hoista sekä luonnon kuiduista. [99]



(a)



(b)

KUVA 39. Arbofill'istä (a) ja Arboblend'istä (b) valmistettuja tuotteita [99]

8 BIOKOMPOSIITTIE TULEVAISUUS

Luonnonkuitulujitetut muovikomposiitit edistävät biokomposiittien kehitystä ominaisuuksillaan ja ympäristömyönteisyydellään. Biokomposiiteilla on jo huomattavat markkinat autoteollisuudessa, mutta niiden käytön laajentuminen edellyttää vielä parempia käyttöominaisuuksia sekä kestävyiden ja luotettavuuden paranemista.

Viime vuosina voimakas biokomposiitteihin vaikuttanut tekijä on ollut nanoteknologian kehittyminen ja mm. nanokiteisen selluloosan valmistaminen luonnon kuiduista. Luonnon kuidut sisältävät keskimäärin 30–40 % selluloosaa ja noin puolet siitä on kiteistä selluloosaa. Nanokiteisen selluloosan lujuus on ehkä noin yksi kymmenesosa hiilinanoputkien lujuudesta mutta niiden valmistus maksaa 50–1000 kertaa vähemmän kuin hiilinanoputkien valmistus. Nanoselluloosaa ja mikrofibrillejä valmistetaan yleisesti puusta, mutta niitä on pystytty valmistamaan myös muista luonnon materiaaleista, kuten hampukkuidusta, sokerijuurikkaasta ja -ruokosta, perunasta, sisalista, kaktusten varsista, banaanin varsista, pellavasta, jne. [14]

Alemdar ja Sain [100] ovat tutkineet tarkkelyspohjaisten kestumuvien lujitusta selluloosananokuiduilla, jotka olivat valmistettu vehnän oljista. Nanokuitujen erottamisessa käytettiin yhdistettyä kemiallista ja mekaanista käsittelyä. Nanokuitujen halkaisijat vaihtelivat välillä 10–80 nm ja kuitujen pituudet olivat useita tuhansia nanometrejä. Kemiallinen käsittely irrottaa kuitukimpuista hemiselluloosan, ligniinin ja pektiinin ja mikrokuidut vapautuvat. Mekaaninen käsittely puolestaan irrottaa nanokuidut mikrokuiduista. Nanokuituja voidaan valmistaa myös kryojauhatuksella [101], jossa kuidut jäädytetään nestemäisellä tyypellä ja niihin kohdistetaan voimakas leikkaus. Iskumaisen kuormituksen vaikutuksesta jääkiteet aiheuttavat suuren paineen solujen pinnoille ja niiden murtuminen vapauttaa mikrofibrillit. Kryojauhe-

tut kuidut saadaan sen jälkeen hajautumaan sekoittamalla ne vesisuspensioon. Näin valmistettujen nanokuitujen halkaisijat ovat välillä 30–40 nm ja pituudet useita tuhansia nanometrejä.

Biokomposiittien kehittämiseksi tehdään paljon tutkimus- ja kehitystyötä, jotta niitä voitaisiin hyödyntää laajemmin myös kuormaa kantavina rakenteina mm. rakennusteollisuudessa. Biokomposiiteilla on tällä hetkellä kuitenkin vielä monia ratkaistavia ongelmia ennen kuin ne pystyvät kilpailemaan synteettisillä kuiduilla lujitettujen komposiittien kanssa. Biokomposiitit ovat ympäristöystävällisiä ja täysin kierrätettäviä, mutta niiden valmistuskustannukset voivat olla synteettisesti valmistettuihin muovikomposiitteihin verrattuna korkeammat, jos ne ovat täysin biopohjaisia ja biohajoavia. Biokomposiittien ominaisuudet riippuvat myös voimakkaasti kosteudesta ja lämpötilasta.

Biokomposiittien ominaisarvot, kuten ominaislujuus, ovat hyvät niiden alhaisesta tiheydestä johtuen, mutta ominaisuushajonta on suuri. Mekaaninen käyttäytyminen on epälineaarista, niiden pitkäaikaiskestävyys on huono ja niillä on huono iskusitkeys. Monia näistä puutteista voidaan korjata kehittämällä kuitujen ja komposiittien valmistustekniikkaa. Biokomposiittien kokonaisvaltaista ympäristöystävällisyyttä voidaan myös kritisoida, sillä niiden valmistus vaatii paljon erilaisia käsittelyitä, jotka voivat kuluttaa energiaa enemmän kuin synteettisesti valmistetut muovikomposiitit. Ympäristöystävällisyyden arviointi edellyttää siten perinpohjaista ja huolellista elinkaariarviointia.

Nanoteknologia on osoittanut soveltuvuutensa ja käyttökelpoisuutensa biokomposiittien kehittämisessä. Nanoteknologiaa hyödyntämällä voidaan valmistaa pinnoitteita, joilla voidaan vähentää kosteuden imeytymistä rakenteseen, vähentää biohajoavuutta ja helposti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden muodostumista. Nanopinnoitteilla on mahdollista myös parantaa biokomposiittien tulenkestävyyttä. Nanokiteistä selluloosaa hyödyntäen biokomposiittien ominaisuuksia voidaan parantaa, ne saadaan kestävämmiksi ja niiden käyttöikä voidaan pidentää tinkimättä vaatimuksesta kohti ympäristöystävällisempää teknologiaa.

9 YHTEENVETO

Luonnonkuiduilla lujitetut biokomposiitit ja biopolymeerit ovat kehittyneet huomattavasti viime vuosina ja niillä on selkeää etua synteettisesti valmistettuihin muovikomposiitteihin verrattuna. Ne ovat biohajoavia, materiaalit ovat halvempia, niillä on alhaisempi tiheys, niillä on paremmat ominaisarvot ja materiaalit ovat uusiutuvia. Erityisesti Euroopassa biokomposiittien käytön oletetaan lisääntyvän kiristyvän ympäristölainsäädännön ja yleisen mielipiteen aiheuttaman painostuksen vuoksi.

Biokomposiittien toimivuus käyttötilanteissa riippuu ratkaisevasti lujitteiden ja matriisin välisestä adheesiosta, koska se määrittelee keskeisesti komposiitin ominaisuudet. Adheesioon voidaan vaikuttaa erilaisilla kuitujen pintakäsittelyillä ja matriisia modifioivilla aineilla sekä valmistustekniikoilla. Monta esettä on kuitenkin vielä voitettavana, ennen kuin biokomposiittien käyttöä rajoittavat tekijät, kuten kosteuden absorboituminen, heikko iskutkeys ja heikko pitkäaikaiskestävyys saadaan ratkaistua. Nykyisellään biokomposiittien käyttöä riippuu myös voimakkaasti lämpötilasta, kosteudesta ja UV-säteilyn määrästä, mikä hidastaa biokomposiittien käytön yleistymistä ulkoilmaolosuhteissa.

LÄHTEET

- [1] Luonnonkuituja tuottavien kasvien tuotanto Sastamalan ympäristössä, Marketta Saastamoinen, Kaija Vesanen ja Jukka Saarinen, Sastamalan koulutus kuntayhtymä, Huittinen 2011, ISBN 978-952-6616-01-8, 98s.
- [2] Päättäjien 25. Metsäakatemia Maastojakso, Ylä-Pirkanmaa, 8.–10.10.2008
- [3] Sjöström, E., Puukemia; Teoreettiset perusteet ja sovellukset, Ota-kustantamo, Espoo 1982, 240 s.
- [4] http://www.puuproffa.fi/proffin/index.php?option=com_content&task=view&id=36&Itemid=70
Luettu 31.12.2013
- [5] <http://steurh.home.xs4all.nl/engconif/econhout.html>
Luettu 31.12.2013
- [6] www.cc.oulu.fi/~ssaarela/ksb4.ppt. Luettu 31.12.2013
- [7] <http://www.metla.fi/tapahtumat/2004/va-tutkimuspaiva-03/pdf/3-Saranpaa.pdf>
Luettu 31.12.2013
- [8] <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L4.pdf>
Luettu 31.12.2013
- [9] <http://genomicscience.energy.gov/centers/BRCs2014HR.pdf>
Luettu 16.6.2014
- [10] <http://www2.amk.fi/digma.fi/www.amk.fi/opintojaksot/030507/1086702266491/1146637794621/1146641094110/1146641256024.html>
Luettu 31.12.2013
- [11] <http://arkisto.metropolia.fi/neulenetti/neuletietoa/materiaalit%28pvl%29.htm>
Luettu 31.12.2013
- [12] <http://www.agrofibrecomposites.com/process.htm>
Luettu 2.1.2014

- [13] http://www.oag-bvg.gc.ca/internet/english/pet_186_e_28922.html.
Luettu 2.1.2014
- [14] Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H-P, Sain, M., Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, *Progress in Polymer Science* 37(2012)1552-1596.
- [15] Sobczak, L., Brüggemann, O., Pulz, R.F, Polyolefin composites with natural fibers and wood-modification of the fiber/filler-matrix interaction, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, DOI:10.1002/APP.36935, 17 s.
- [16] Ragoubi M, Bienaimé D, Molina S, George B, Merlin A. Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Industrial Crops and Products* 2010;31:344–9.
- [17] Pizzi A, Kueny R, Lecoanet F, Massetau B, Carpentier D, Krebs A, Loiseau F, Molina S, Ragoubi M. High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites. *Industrial Crops and Products* 2009;30:235–40.
- [18] Marais S, Gouanvé F, Bonnesoeur A, Grenet J, Poncin-Epaillard F, Morvan C, Metayer M. Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2005;36:975–86.
- [19] Seki Y, Sever K, Sarikanat M, Guelec H.A, Tavman I.H. The influence of oxygen plasma treatment of jute fibre reinforced thermoplastic composites. In: *Proceedings 5th international advanced technologies symposium (IATS'09)*. 2009. p. 1–4.
- [20] Sinha E, Panigrahi S. Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite. *Journal of Composite Materials* 2009;43:1791–802.
- [21] Xu Y, Kawata S, Hosoi K, Kawai T, Kuroda S. Thermomechanical properties of the silanized-kenaf/polystyrene composites. *eX-PRESS Polymer Letters* 2009;3:657–64.
- [22] Pothan L.A, Thomas S. Polarity parameters and dynamic mechanical behavior of chemically modified banana fiber reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology* 2003;63:1231–40.

- [23] Cantero G, Arbelaiz A, Llano-Ponte R, Mondragon I. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behavior of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 2003;63:1247–54.
- [24] Bisanda E.T.N. The effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres. *Applied Composite Materials* 2000;7:331–9.
- [25] Huda M.S, Drzal L.T, Mohanty A.K, Misra M. Effect of chemical modifications of the pineapple leaf fiber surfaces on the interfacial and mechanical properties of laminated biocomposites. *Composite Interfaces* 2008;15:169–91.
- [26] Goda K, Sreekala M.S, Gomes A, Kaji T, Ohgi J. Improvement of plant based natural fibers for toughening green composites-effect of load application during mercerization of ramie fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2006;37:2213–20.
- [27] Ray D, Sarkar B.K, Das S, Rana A.K. Dynamic mechanical and thermal analysis of vinyl ester–resin–matrix composites reinforced with untreated and alkali treated jute fibres. *Composites Science and Technology* 2002;62:911–7.
- [28] Ray D, Sarkar B.K, Bose N.R. Impact fatigue behaviour of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2002;33:233–41.
- [29] Sarkar B.K, Ray D. Effect of the defect concentration on the impact fatigue endurance of untreated and alkali treated jute–vinyl ester composites under normal and liquid nitrogen atmosphere. *Composites Science and Technology* 2004;64:2213–9.
- [30] Ray D, Sarkar B.K, Rana A.K, Bose N.R. The mechanical properties of vinyl ester resin matrix composites reinforced with alkali treated jute fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2001;32:119–27.
- [31] Bledzki A.K, Fink H.P, Specht K. Unidirectional hemp and flax EP and PP-composites: influence of defined fiber treatments. *Journal of Applied Polymer Science* 2004;93:2150–6.

- [32] Dreher, W. A.; Goldstein, I. S.; Cramer, G. R., Mechanical properties of acetylated wood, *Forest Prod. J.* 1964, 14(2), 66.
- [33] Clermont, L. P.; Bender, F., The effect of swelling agents and catalysts on acetylation of wood, *Forest Prod. J.* 1957, 7(5), 167.
- [34] Bledzki A.K, Mamun A.A, Lucka-Gabor M, Gutowski V.S. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. *eXPRESS Polymer Letters* 2008;2:413–22.
- [35] Seena J, Koshy P, Thomas S. The role of interfacial interactions on the mechanical properties of banana fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Composite Interfaces* 2005;12:581–600.
- [36] Bledzki, A. K.; Mamun, A. A.; Lucka-Gabor, M.; Gutowski, V. S. *Express Polym. Lett.* 2008, 2, 413.
- [37] Tserki V, Zafeiropoulos N.E, Simon F, Panayiotou C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2005;36:1110–8.
- [38] Hill C.A.S, Abdul Khalil H.P.S. Effect of fiber treatments on mechanical properties of coir or oil palm fiber reinforced polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2000;78:1685–97.
- [39] Khalil H.P.S.A, Ismail H, Rozman H. D, Ahmad M. N. Effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. *European Polymer Journal* 2001;37:1037–45.
- [40] Bledzki, A.K., Gassan, J., *Composites reinforced with cellulosic fibre, Progress in Polymer Science*, 1999, vol.24, 2, 221-274.
- [41] Mohanty S, Nayak S.K, Verma S.K, Tripathy S.S. Effect of MAPP as a coupling agent on the performance of jute–PP composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2004;23:625–37.
- [42] Mishra S, Naik J.B, Patil Y.P. The compatibilising effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plantfiber-reinforced novolac composites. *Composites Science and Technology* 2000;60:1729–35.
- [43] Yang H.S, Kim H.J, Park H.J, Lee B.J, Hwang T.S. Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. *Composite Structures* 2007;77:45–55.

- [44] Liu H, Wu Q, Zhang Q. Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/nylon-6 blends. *Bioresource Technology* 2009;100:6088–97.
- [45] John M.J, Anandjiwala R.D. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2009;40:442–8.)
- [46] Pracella M, Chionna D, Anguillesi I, Kulinski Z, Piorkowska E. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. *Composites Science and Technology* 2006;66:2218–30.)
- [47] Bledzki A.K, Mamun A.A, Jazkiewicz A, Erdmann K. Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre. *Composites Science and Technology* 2010;70:854–60.
- [48] Geng, Y., Li, K.; Simonsen, Effects of a New Compatibilizer System on the Flexural Properties of Wood-Polyethylene Composites *J. J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 91, 3667.
- [49] Hornsby, P. R.; Hinrichsen, E.; Tarverdi, K. J., Preparation and properties of polypropylene somposites with wheat and flax straw fibres, *Mater. Sci.* 1997, 32, 1009.
- [50] Danyadi, L.; Móczó, J.; Pukánszky, B., Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 2010, 41, 199.
- [51] Ghasemi, I.; Farsi, M., Interfacial behavior of wood plastic composites: effect of chemical treatment on wood fibres, *Iranian Polymer Journal.* 2010, 19(10), 811.
- [52] Joseph, K.; Thomas, S.; Pavithran, Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites, *Polymer* 1996, 37(23), 5139.
- [53] Joseph, P. V.; Joseph, K.; Thomas, S., Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites, *Composites Science and Technology*, 1999, 59(11), 1625.

- [54] Singleton C.A.N, Baillie C.A, Beaumont P.W.R, Peijs T. On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/recycled polymer composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2003;34:519–26.
- [55] Li X, Tabil L.G, Oguocha I.N, Panigrahi S. Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber–HDPE bio-composites at processing temperatures. *Composites Science and Technology* 2008;68:1753–8.
- [56] Wang W, Sain M, Cooper P.A. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Composites Science and Technology* 2006;66:379–86.
- [57] Li Y, Hu C, Yu Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2008;39:570–8.
- [58] Choudhury A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. *Materials Science and Engineering A* 2008;491:492–500.
- [59] Placet V. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2009;40:1111–8.
- [60] Mukhopadhyay S, Srikanta R. Effect of ageing of sisal fibres on properties of sisal–polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 2008;93:2048–51.
- [61] Rana A.K, Mandal A, Bandyopadhyay S. Short jute fiber reinforced polypropylene composites: effect of compatibiliser, impact modifier and fiber loading. *Composites Science and Technology* 2003;63:801–6.
- [62] Panthapulakkal S, Zereskian A, Sain M. Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites. *Bioresource Technology* 2006;97:265–72.
- [63] Al-Kaabi K, Al-Khanbashi A, Hammami A. Date palm fibers as polymeric matrix reinforcement: DPF/polyester composite properties. *Polymer Composites* 2005;26:604–13.

- [64] Nishino T, Hirao K, Kotera M, Nakamae K, Inagaki H. Kenaf reinforced biodegradable composite. *Composites Science and Technology* 2003;63:1281–6.
- [65] Le Duigou A, Davies P, Baley C. Interfacial bonding of flax fibre/poly(l-lactide) bio-composites. *Composites Science and Technology* 2010;70:231–9.
- [66] Bledzki A.K, Jazkiewicz A, Scherzer D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2009;40:404–12.
- [67] Wong S, Shanks R.A, Hodzic A. Effect of additives on the interfacial strength of poly(l-lactic acid) and poly(3-hydroxy butyric acid)-flax fibre composites. *Composites Science and Technology* 2007;67:2478–84.
- [68] Huda M.S, Drzal L.T, Mohanty A.K, Misra M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: a comparative study. *Composites Science and Technology* 2006;66:1813–24.
- [69] Huda M.S, Drzal L.T, Mohanty A.K, Misra M. The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2007;38:367–79.
- [70] Barkoula N.M, Garkhail S.K, Peijs T. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. *Industrial Crops and Products* 2010;31:34–42.
- [71] Wong S, Shanks R, Hodzic A. Interfacial improvements in poly(3-hydroxybutyrate)-flax fibre composites with hydrogen bonding additives. *Composites Science and Technology* 2004;64:1321–30.
- [72] Zini E, Focarete M.L, Noda I, Scandola M. Bio-composite of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) reinforced with vegetable fibers. *Composites Science and Technology* 2007;67:2085–94.
- [73] Szopa J, Wrobel-Kwiatkowska M, Kulma A, Zuk M, Skorkowska-Telichowska K, Dyminska L, Maczka M, Hanuza J, Zebrowski J, Preisner M. Chemical composition and molecular structure of

- fibers from transgenic flax producing poly-hydroxybutyrate, and mechanical properties and platelet aggregation of composite materials containing these fibers. *Composites Science and Technology* 2009;69:2438–46.
- [74] Alvarez V.A, Terenzi A, Kenny J.M, Vazquez A. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. *Polymer Engineering and Science* 2004;44:1907–14.
- [75] Alvarez V.A, Kenny J.M, Vazquez A. Creep behavior of biocomposites based on sisal fiber reinforced cellulose derivatives/starch blends. *Polymer Composites* 2004;25:280–8.
- [76] Alvarez V.A, Vazquez A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fiber biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2004;84:13–21.
- [77] Herrera-Franco P.J, Valadez-Gonzalez A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2004;35:339–45.
- [78] Herrera-Franco P.J, Valadez-Gonzalez A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2005;36:597–608.
- [79] Yang H.S, Kim H.J, Son J, Park H.J, Lee B.J, Hwang T.S. Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study. *Composite Structures* 2004;63:305–12.
- [80] Baiardo M, Zini E, Scandola M. Flax fibre–polyester composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2004;35:703–10.
- [81] Alamgir Kabir M, Monimul Huque M, Rabiul Islam M, Bledzki A.K. Mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composite: effect of chemical treatment by benzenediazonium salt in alkaline medium. *Bioresources* 2010;5:1618–25.
- [82] Dhakal H.N, Zhang Z.Y, Richardson M.O.W, Errajhi O.A.Z. The low velocity impact response of non-woven hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composite Structures* 2007;81:559–67.

- [83] Yuanjian T, Isaac D.H. Impact and fatigue behaviour of hemp fibre composites. *Composites Science and Technology* 2007;67:3300–7.
- [84] Huda M.S, Drzal L.T, Ray D, Mohanty A.K, Mishra M. Natural-fiber composites in the automotive sector. In: Pickering K, editor. *Properties and performance of natural-fibre composites*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing; 2008. p. 221–68.
- [85] Parjanen, J.-P., Andersson, M., Luonnonkuitukomposiittien tarve-selvitys, Projektin loppuraportti, Teknologiakeskus KETEK Oy, 58 s.
- [86] <http://www.archello.com/en/company/tech-wood-nederland-bv>
Luettu 27.5.2014
- [87] <http://www.bio-based.eu/iBIB/pdf/50.pdf> Luettu 27.5.2014
- [88] <http://www.upmprofi.com/fi/tuotteet/floor/komponentit/Pages/default.aspx>
Luettu 27.5.2014
- [89] <http://www.modcell.com/technical/> Luettu 27.5.2014
- [90] <http://www.limetechnology.co.uk/gallery.htm> Luettu 27.5.2014
- [91] <http://www.architectsjournal.co.uk/specification/natural-insulation-materials/8643176.article>
Luettu 3.6.2014
- [92] <http://www.ttsfpl.com/green-building-products/a-for>
Luettu 28.5.2014
- [93] http://innobat.fr/en/index.php?option=com_content&view=article&id=16&Itemid=6
Luettu 28.5.2014
- [94] <http://www.flexformtech.com/Auto/>
Luettu 28.5.2014
- [95] http://infotruck.blogspot.fi/2012/06/automakers-news-worldwide_11.html
Luettu 27.5.2014

- [96] <http://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCcQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.msexceltemplates.com%2Fbio-fibre-reinforced-composites-udlap-44596.ppt&ei=nAugU62-CIjhyPx84DoBg&usg=AFQjCNGSTql1UgAy6g3IixNXjkcURC8-lQ&bvm=bv.68911936,d.bGQ>
Luettu 14.6.2014
- [97] <http://www.papcorn.dk/en/papcorn.html>
Luettu 27.5.2014
- [98] <http://www.tecnaro.de/english/praezision.htm?section=arboform>
Luettu 27.5.2014
- [99] <http://www.tecnaro.de/english/arbofill.htm?section=arbofill>
- [100] Alemdar A, Sain M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 2008;68:557–65.
- [101] Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology* 2008;99:1664–71.

MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULU
MIKKELI UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES.
MIKKELI. FINLAND

PL 181, SF-50101 Mikkeli, Finland. Puh.vaihde (tel.vx.) 0153 5561

Julkaisujen myynti: Tähtijulkaisut verkkokirjakauppa, www.tahtijulkaisut.net.

Julkaisutoiminta: Kirjasto- ja oppimisteknologiapalvelut, Kampuskirjasto, Patteristonkatu 2, 50100 Mikkeli, puh. 040 868 6450 tai email: [julkaisut\(a\)xamk.fi](mailto:julkaisut(a)xamk.fi)

MIKKELIN AMMATTIKORKEAKOULUN JULKAISUSARJA

A: Tutkimuksia ja raportteja ISSN 1795-9438
Mikkeli University of Applied Sciences, Publication series

A: Tutkimuksia ja raportteja – Research reports

- A:1 Kyllikki Klemm: Maalla on somaa. Sosiaalinen hyvinvointi maaseudulla. 2005. 41 s.
- A:2 Anneli Jaroma – Tuija Vanttinen – Inkeri Nousiainen (toim.) Ammattikorkeakoulujen hyvinvointiala alueellisen kehittämisen lähtökohtia Etelä-Savossa. 2005. 17 s. + liitt. 12 s.
- A:3 Pirjo Käyhkö: Oppimisen kokemuksia hoitotyön kädentaitojen harjoittelusta sairaanhoitaja- ja terveydenhoitajaopiskelijoiden kuvaamina. 2005. 103 s. + liitt. 6 s.
- A:4 Jaana Lähteenmaa: "AVARTTI" as Experienced by Youth. A Qualitative Case Study. 2006. 34 s.
- A:5 Heikki Malinen (toim.) Ammattikorkeakoulujen valtakunnalliset tutkimus- ja kehitystoiminnan päivät Mikkeliissä 8. – 9.2.2006. 2006. 72 s.
- A:6 Hanne Orava – Pirjo Kivijärvi – Riitta Lahtinen – Anne Matilainen – Anne Tillanen – Hannu Kuopanportti: Hajoavan katteen kehittäminen riviviljelykasveille. 2006. 52 s. + liitt. 2 s.
- A:7 Sari Järn – Susanna Kokkinen – Osmo Palonen (toim.): ElkaD – Puheenvuoroja sähköiseen arkistointiin. 2006. 77 s.

- A:8 Katja Komonen (toim.): Työpajatoimintaa kehittämässä - Työpajojen kehittäminen Etelä-Savossa -hankkeen kokemukset. 2006. 183 s. (nid.) 180 s. (pdf)
- A:9 Reetaleena Rissanen – Mikko Selenius – Hannu Kuopanportti – Reijo Lappalainen: Puutislepinoitusmenetelmän kehittäminen. 2006. 57 s. + liitt. 2 s.
- A:10 Paula Kärmeniemi – Kristiina Lehtola – Pirjo Vuoskoski: Arvioinnin kehittäminen PBL-opetus suunnitelmassa – kaksi tapausesimerkkiä fyysioterapeuttikoulutuksesta. 2006. 146 s.
- A:11 Eero Jäppinen – Jussi Heinimö – Hanne Orava – Leena Mäkelä: Metsäpolttoaineen saatavuus, tuotanto ja laivakuljetusmahdollisuudet Saimaan alueella. 2006. 128 s. + liitt. 8 s.
- A:12 Pasi Pakkala – Jukka Mäntylä: ”Kiva tulla aamulla...” - johtaminen ja työhyvinvointi metsänhoitoyhdistyksissä. 2006. 40 s. + liitt. 7 s.
- A:13 Marja Lehtonen – Pia Ahoranta – Sirkka Erämaa – Elise Kosonen – Jaakko Pitkänen (toim.): Hyvinvointia ja kuntoa kulttuurista. HAK-KU-projektin loppuraportti. 2006. 101 s. + liitt. 5 s.
- A:14 Mervi Naakka – Pia Ahoranta: Palveluketjusta turvaverkoksi -projekti: Osaaminen ja joustavuus edellytyksenä toimivalle vanhus-palveluverkostolle. 2007. 34 s. + liitt. 6 s.
- A:15 Paula Anttila – Tuomo Linnanto – Iiro Kiukas – Hannu Kuopanportti: Lujitemuovijätteen poltto, esikäsittely ja uusiutuotteiden valmistaminen. 2007. 87 s.
- A:16 Mervi Louhivaara (toim.): Elintarvikeyrittäjän opas Venäjän markkinoille. 2007. 23 s. + liitt. 7 s.
- A:17 Päivi Tikkanen: Fysioterapian kehittämishanke Mikkelin seudulla. 2007. 18 s. + liitt. 70 s.
- A:18 Aila Puttonen: International activities in Mikkelin University of Applied Sciences. Developing by benchmarking. 2007. 95 s. + liitt. 42 s.
- A:19 Iiro Kiukas – Hanne Soininen – Leena Mäkelä – Martti Pouru: Puun lämpökäsittelyssä muodostuvien hajukaasujen puhdistaminen biosuotimella. 2007. 80 s. + liitt. 3 s.

- A:20 Johanna Heikkilä, Susanna Hytönen – Tero Janatuinen – Ulla Keto – Outi Kinttula – Jari Lahti – Heikki Malinen – Hanna Myllys – Marjo Eerikäinen: Itsearviointityökalun kehittäminen korkeakouluille. 2007. 48 s. + liitt. (94 s. CD-ROM)
- A:21 Katja Komonen: Puhuttu paikka. Nuorten työpajatoiminnan rakentuminen työpajakerronnassa. 2007. 207 s. + liitt. 3 s. (nid.) 207 s. + liitt. 3 s. (pdf)
- A:22 Teija Taskinen: Ammattikeittiöiden ruokatuotantoprosessit. 2007. 54 s.
- A:23 Teija Taskinen: Ammattikeittiöt Suomessa 2015 – vaihtoehtoisia tulevaisuudennäkymiä. 2007. 77 s. + liitt. 5 s. (nid.) 77 s. + liitt. 5 s. (pdf)
- A:24 Hanne Soininen, Iiro Kiukas, Leena Mäkelä: Biokaasusta bioenergiaa eteläsavolaisille maaseutuyrityksille. 2007. 78 s. + liitt. 2 s. (nid.)
- A:25 Marjaana Julkunen – Panu Väänänen (toim.): RAJALLA – aikuiskasvatus suuntaa verkkoon. 2007. 198 s.
- A:26 Samuli Heikkonen – Katri Luostarinen – Kimmo Piispa: Kiln drying of Siberian Larch (*Larix sibirica*) timber. 2007. 78 p. + app. 4 p.
- A:27 Rauni Väättäimöinen – Arja Tiippana – Sonja Pyykkönen – Riitta Pylvänäinen – Voitto Helander: Hyvän elämän keskus. ”Ikä-keskus”, hyvinvointia, terveyttä ja toimintakykyä ikääntyville –hankkeen loppuraportti. 2007. 162 s
- A:28 Hanne Soininen – Leena Mäkelä – Saana Oksa: Etelä-Savon maaseutuyritysten ympäristö- ja elintarviketurvallisuuden kehittäminen. 2007. 224 s. + liitt. 55 s.
- A:29 Katja Komonen (toim.): UUDISTUVAT OPPIMISYMPÄRISTÖT – puheenvuoroja ja esimerkkejä. 2007. 231 s. (nid.) 221 s. (pdf)
- A:30 Johanna Logrén: Venäjän elintarviketurvallisuus, elintarvikelainsäädäntö ja -valvonta. 2007. 163 s.
- A:31 Hanne Soininen – Iiro Kiukas – Leena Mäkelä – Timo Nordman – Hannu Kuopanportti: Jätepolttoaineiden lentotuhkat. 2007. 102 s.
- A:32 Hannele Luostarinen – Erja Ruotsalainen: Opiskelijoiden oppimisen ja osaamisen arviointikriteerit Mikkelin ammattikorkeakoulun opiskelijarviointiin. 2007. 29 s. + liitt. 25 s.

- A:33 Leena Mäkelä – Hanne Soininen – Saana Oksa: Ympäristöriskien hallinta. 2008. 142 s.
- A:34 Rauni Väättäimöinen – Merja Tolvanen – Pekka Valkola: Laatu arvioiden. Mikkelin ammattikorkeakoulun ja Savonia-ammattikorkeakoulun tutkimus- ja kehitystyön benchmarking. 2008. 46 s. + liitt. 22 s. (nid.) 46 s. +liitt. 22 s. (pdf)
- A:35 Jari Kortelainen – Yrjö Tolonen: Vuosiluston kierresyisyys sahatavaran pinnoilla. 2008. 23 s. (pdf)
- A:36 Anneli Jaroma (toim.): Virtaa verkostosta. Tutkimus- ja kehitystyö osana ammattikorkeakoulujen tehtävää, AMKtutka, kehittämisverkosto yhteisellä asialla. 2008. 180 s. (nid.) 189 s. (pdf)
- A:37 Johanna Logrén: Food safety legislation and control in the Russian federation. Practical experiences. 2008. 52 p. (pdf)
- A:38 Teija Taskinen: Sähköisten järjestelmien hyödyntäminen ammattikeittäiden omavalvonnassa. 2008. 28 s. + liitt. 2 s. (nid.) 38 s. +liitt. 2 s. (pdf)
- A:39 Kimmo Kainulainen – Pia Puntanen – Heli Metsäpelto: Etelä-Savon luovien alojen tutkimus- ja kehittämissuunnitelma. 2008. 68 s. + liitt. 17 s. (nid.) 76 s. +liitt. 17 s. (pdf)
- A:40 Nicolai van der Woert – Salla Seppänen – Paul van Keeken (eds.): Neuroblend - Competence based blended learning framework for life-long vocational learning of neuroscience nurses. 2008. 166 p. + app. 5 p. (nid.)
- A:41 Nina Rinkinen – Virpi Leskinen – Päivi Liukkonen: Selvitys matkailuyritysten kehittämistarpeista 2007–2013 Savonlinnan ja Mikkelin seuduilla sekä Heinävedellä. 2008. 41 s. (pdf)
- A:42 Virpi Leskinen – Nina Rinkinen: Katsaus matkailutoimialaan Etelä-Savossa. 2008. 28 s. (pdf)
- A:43 Kati Kontinen: Maaperän vahvistusratkaisut huonosti kantavien maiden puunkorjuussa. 2009. 34 s. + liitt. 2 s.
- A:44 Ulla Keto – Marjo Nykänen – Rauni Väättäimöinen: Laadun vuoksi. Mikkelin ammattikorkeakoulu laadunvarmistuksen kehittäjänä. 2009. 76 s. + liitt. 11 s.

- A:45 Laura Hokkanen (toim.): Vaikuttavaa! Nuoret kansalaisvaikuttamisen kentillä. 2009. 159 s. (nid.) 152 s. (pdf)
- A:46 Eliisa Kotro (ed.): Future challenges in professional kitchens II. 2009. 65 s. (pdf)
- A:47 Anneli Jaroma (toim.): Virtaa verkostosta II. AMKtutka, kehitysimpulseja ammattikorkeakoulujen T&K&I -toimintaan. 2009. 207 s. (nid.) 204 s. (pdf)
- A:48 Tuula Okkonen (toim.): Oppimisvaikeuksien ja erilaisten opiskelijoiden tukeminen MAMKissa 2008–2009. 2009. 30 s. + liitt. 26 s. (nid.) 30 s. + liitt. 26 s. (pdf)
- A:49 Soile Laitinen (toim.): Uudistuva aikuiskoulutus. Eurooppalaisia kokemuksia ja suomalaisia mahdollisuuksia. 2010. 154 s. (nid.) 145 s. (pdf)
- A:50 Kati Kontinen: Kumimatot maaperän vahvistusratkaisuna puunkorjuussa. 2010. 37 s. + liitt. 2 s. (nid.)
- A:51 Laura Hokkanen – Veli Liikanen: Vaikutusvaltaa! Kohti kansalaisvaikuttamisen uusia areenoja. 2010. 159 s. + liitt. 17 s. (nid.) 159 s. + liitt. 17 s. (pdf)
- A:52 Salla Seppänen – Niina Kaukonen – Sirpa Luukkainen: Potilashotelli Etelä-Savoon. Selvityshankkeen 1.4.–31.8.2009 loppuraportti. 2010. 16 s. + liitt. 65 s. (pdf)
- A:53 Minna-Mari Mentula: Huomisen opetusravintola. Ravintola Tallin kehittäminen. 2010. 103 s. (nid.) 103 s. (pdf)
- A:54 Kirsi Pohjola. Nuorisotyö koulussa. Nuorisotyö osana monialaista oppilashuoltoa. 2010. 40 s (pdf).
- A:55 Sinikka Pöllänen – Leena Uosukainen. Oppimisverkosto voimaannuttajana ja hyvinvoinnin edistäjänä. Savonlinnan osaverkoston toiminnan esittely Tykes -hankkeessa vuosina 2006–2009. 2010. 60 s. + liitt. 2 s. (nid.) 61 s. liitt. 2 s. (pdf)
- A: 56 Anna Kapanen (toim.). Uusia avauksia tekemällä oppimiseen. Työpajojen ja ammattiopistojen välisen yhteistyön kehittyminen Etelä- ja Pohjois-Savossa. 2010. 144 s. (nid.) 136 s. (pdf)

- A:57 Hanne Soininen – Leena Mäkelä – Veikko Äikäs – Anni Laitinen. Ympäristöasiat osana hevostallien kannattavuutta. 2010. 108 s. + liitt. 11 s. (nid.) 105 s. + liitt. 11 s. (pdf)
- A:58 Anu Haapala – Kalevi Niemi (toim.) Tulevaisuustietoinen kehittäminen. Hyvinvoinnin ja kulttuurin ammattikorkeakoulutuksen suunta-
viivoja etsimässä. 2010. 155 s + liitt. 26 s. (nid.) 143 s. + liitt. 26 s. (pdf)
- A:59 Hanne Soininen – Leena Mäkelä – Anni Kyyhkynen – Elina Muukkonen. Biopolttoaineita käyttävien energiantuotantolaitosten tuhkien
hyötykäyttö- ja logistiikkavirrat Itä-Suomessa. 2010. 111 s. (nid.) 111 s. (pdf)
- A:60 Soile Eronen. Yhdessä paremmin. Aivohalvauskuntoutuksen tehostaminen moniammatillisuudella. 2011. 111 s + liitt. 10 s. (nid.)
- A:61 Pirjo Hartikainen (toim.). Hyviä käytänteitä sosiaali- ja terveysalan hyvinvointipalveluissa. Tuloksia HYVOPA-hankkeesta. 2011. 64 s. (pdf)
- A:62 Sirpa Luukkainen – Simo Ojala – Antti Kaipainen. Mobiilihoiva turvallisen kotihoidon tukena -hanke 1.5.2008–30.6.2010. EAKR toimintalinja 4, kokeiluosio. Loppuraportti. 2011. 78 s. + liitt. 19 s. (pdf)
- A:63 Sari Toijonen-Kunnari (toim.). Toiminnallinen kehittäjäkumppanuus. MAMKin liiketalouden koulutus Etelä-Savon innovaatioympäristössä. 2011. 164 s. (nid.) 150 s. (pdf)
- A:64 Tuula Siljanen – Ulla Keto. Mikkeli muutoksessa. Muutosohjelman arviointi. 2011. 42 s. (pdf)
- A:65 Päivi Lifflander – Pirjo Hartikainen. Savonlinnan seudun palveluseteliselvitys. 2011. 59 s. + liitt. 6 s. (pdf)
- A:66 Mari Pennanen – Eva-Maria Hakola. Selvitys matkailun luontoaktiiviteettien, Kulttuurin ja luovien alojen Yhteistyön kehittämismahdollisuuksista ja -tarpeista Etelä-Savossa. Hankeraportti. 2011. 29 s. + liitt. 18 s. (pdf)
- A:67 Osmo Palonen (toim.). Muistilla on kolme ulottuvuutta. Kulttuuriperinnön digitaalinen tuottaminen ja tallentaminen. 2011. 136 s. (nid.) 128 s. (pdf)
- A:68 Tuija Vääntinen – Marjo Nykänen (toim.). Osaamisen palapeli. Mikkelin ammattikorkeakoulun opetussuunnitelmien kehittäminen. 2011. 137 s.+ liitt. 8 s. (nid.) 131 s. + liitt. 8 s. (pdf)

- A:69 Petri Pajunen – Pasi Pakkala. Prosessiorganisaatio metsänhoitoyhdistyksen organisaatiomallina. 2012. 48 s. + liitt. 6 s. (nid.)
- A:70 Tero Karttunen – Kari Dufva – Antti Ylhäinen – Martti Kemppinen. Väsyttävästi kuormitettujen liimaliitosten testimenetelmän kehitys. 2012. 45 s. (nid.)
- A:71 Minna Malankin. Venäläiset matkailun asiakkaina. 2012. 114 s. + liitt. 7 s. (nid.) 114 s. + liitt. 7 s. (pdf)
- A:72 María del Mar Márquez – Jukka Mäntylä. Metsätalouden laitoksen opetussuunnitelman uudistamisprosessi. 2012. 107 s. + liitt. 17 s. (nid.)
- A:73 Marjaana Kivelä (toim.). Yksin hyvä – yhdessä parempi. 2012. 115 s. (nid.) 111 s. (pdf)
- A:74 Pekka Hartikainen – Kati Kontinen – Timo Antero Leinonen. Metsätiensuunnitteluopas – metsä- ja piennartiet. 2012. 44 s. + liitt. 20 s. (nid.) 44 s. + liitt. 20 s. (pdf)
- A:75 Sami Luste – Hanne Soininen – Tuija Ranta-Korhonen – Sari Seppäläinen – Anni Laitinen – Mari Tervo. Biokaasulaitos osana energiaomavaraista maatilaa. 2012. 68 s. (nid.) 68 s. (pdf)
- A:76 Marja-Liisa Kakkonen (toim.). Näkökulmia yrittäjyyteen ja yritysyhteistyötoimintaan. 2012. 113 s. (nid.) 106 s. (pdf)
- A:77 Matti Meriläinen – Anu Haapala – Tuija Vääntinen. Opiskelijoiden hyvinvointi ja siihen yhteydessä olevia tekijöitä. Lähtökohtia ja tutkittua tietoa ohjauksen ja pedagogiikan kehittämiseen. 2013. 92 s. (nid.) 92 s. (pdf)
- A:78 Jussi Ronkainen – Marika Punamäki (toim.). Nuoret ja syrjäytyminen Itä-Suomessa. 2013. 151 s. (nid.) 151 s. (pdf)
- A:79 Anna Kähkönen (toim.). Ulkomaalaiset opiskelijat Etelä-Savon voimavaraksi. Kokemuksia ja esimerkkejä. 2013. 127 s. (nid.) 127 s. (pdf)
- A:80 Risto Laukas – Pasi Pakkala. Suomen suurimpien kaupunkien metsätaloustoimintojen kehittäminen. 2013. 55 s. + liitt. 8 s. (nid.)
- A:81 Pekka Penttinen – Jussi Ronkainen (toim.). Itä-Suomen nuorisopuntari. Katsaus nuorten hyvinvointiin Itä-Suomen maakunnissa 2010–2012. 2013. 147 s. + liitt. 15 s. (nid.) 147 s. + liitt. 15 s. (nid.)

- A:82 Marja-Liisa Kakkonen (ed.). Bridging entrepreneurship education between Russia and Finland. Conference proceedings 2013. 2013. 91 s (nid.) 91 s. (pdf)
- A:83 Tero Karttunen - Kari Dufva. The determination of the mode II fatigue threshold with a cast iron ENF specimen. 2013. 24 s. (nid.)
- A:84 Outi Pyöriä (toim.). Vesi liikuttaa ja kuntouttaa - hyviä käytänteitä vesiliikuntapalveluissa. Tuloksia VESKU-hankkeesta. 2013. 63 s. (nid.) 63 s. (pdf)
- A:85 Laura Hokkanen - Johanna Pirinen - Hanna Kuitunen. Vapaaehtoistyö, kansalaisjärjestöt ja hyvinvointipalvelujen kehittäminen Etelä-Savossa – esiselvitys. 2014. 114 s. (nid) 114 s. (pdf)
- A:86 Johanna Hirvonen. Luontolähtöisen toiminnan hyvinvointivaikutukset ja niiden arviointi. Asiakasvaikutusten arviointi Luontohoiva-hankkeessa. 2014. 70 s. (nid.) 70 s. (pdf)
- A:87 Pasi Pakkala. Liiketoimintaa ja edunvalvontaa – Näkökulmia työhyvinvointiin metsähoitoyhdistyksissä. 2014. 52 s. (nid.)
- A:88 Johanna Arola - Piia Aarniosalo - Hannu Poutiainen - Esa Hannus – Heikki Isotalus. Open-tietojärjestelmä. Etämonitoroinnin kehittäminen osana ympäristötekniikan koulutusta ja innovaatiotoimintaa. 2014. 71 s. (nid.) 71 s. (pdf)
- A:89 Tapio Lepistö. Luonnonkuitukomposiitit. 2014. 67 s. (nid) 67 s. (pdf)



MAMK

University of Applied Sciences

Julkaisija: Mikkelin Ammattikorkeakoulu

Julkaisusarja: A Tutkimuksia ja raportteja – Research Reports | 89