

CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITE TỪ POLY(VINYL CHLORIDE) PHÉ THẢI VÀ MÙN CƯA PROCESSING COMPOSITES BASED ON WASTE POLY(VINYL CHLORIDE) AND SAWDUST

Đoàn Thị Thu Loan*

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam¹

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: dtloan@dut.udn.vn

(Nhận bài / Received: 15/5/2023; Sửa bài / Revised: 08/6/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 04/7/2023)

Tóm tắt - Vật liệu nhựa gỗ là một loại vật liệu mới được quan tâm nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực nhờ những ưu điểm chính như: Nhẹ, tiêu thụ năng lượng thấp khi gia công, có khả năng phân hủy sinh học khi sử dụng nền polymer thích hợp, ít gây mài mòn thiết bị gia công, thân thiện với môi trường, giá thành thấp,... Mục đích của nghiên cứu này nhằm chế tạo vật liệu composite từ nhựa poly(vinyl chloride) phế thải và mùn cưa nhằm tạo sản phẩm có giá trị từ các nguồn phế thải. Trong nghiên cứu này, các phương pháp khảo sát gồm: Đo cơ lý, phân tích nhiệt lượng quét vi sai, kính hiển vi điện tử quét và khảo sát khả năng chịu môi trường được thực hiện nhằm đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng mùn cưa đến tính chất của sản phẩm composite.

Từ khóa - Poly(vinyl chloride); mùn cưa; nhiệt lượng quét vi sai; kính hiển vi điện tử quét; đo cơ lý

1. Đặt vấn đề

Do có nhiều tính chất ưu việt nên trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã và đang tập trung nghiên cứu các loại composite gia cường sợi tự nhiên như: sợi gỗ, trấu, sợi gai, lanh, đay, chuối... [1]-[6] nhằm thay thế các loại vật liệu truyền thống như kim loại, gỗ, các vật liệu composite từ sợi tổng hợp... ứng dụng trong công nghiệp và đời sống [3].

Nhựa poly(vinyl chloride) (PVC) có nhiều tính chất đặc biệt như: Ổn định hoá học, bền thời tiết, bền oxy hoá, cách điện, dễ gia công, giá thành thấp... vì vậy nó được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Việc liên tục sản xuất nhựa nguyên sinh để đáp ứng nhu cầu sử dụng kéo theo lượng rác thải nhựa tăng lên hàng năm. Theo thống kê của Ngân hàng Thế giới thì mỗi năm Việt Nam thải ra 3,1 triệu tấn rác thải nhựa [7], khiến nước ta trở thành một trong những nước có nguồn phát sinh rác thải nhựa lớn nhất thế giới.

Mặc khác, ở nước ta ngành Lâm nghiệp là một ngành quan trọng trong nền kinh tế quốc dân, với diện tích rừng 12,61 triệu ha hàng năm cung cấp một nguồn tài nguyên gỗ vô cùng lớn, trữ lượng gỗ khoảng 813,3 triệu m³, sản lượng gỗ rừng trồng được khai thác đạt trên 2 triệu m³/năm [8]. Hàng tháng lượng mùn cưa thải ra từ các nhà máy chế biến gỗ rất lớn, và việc xử lý lượng mùn cưa phế thải này gây khó khăn rất lớn cho nhiều công ty và ảnh hưởng đến môi trường.

Chính vì vậy, nghiên cứu này nhằm tận dụng các phế thải nhựa poly(vinyl chloride) và mùn cưa làm vật liệu composite là rất cần thiết, vừa tận dụng được nguồn phế thải tạo sản phẩm có giá trị vừa góp phần giải quyết được vấn đề môi trường.

Abstract - Wood plastic composite is a new material that is interested in research and application in many fields due to its main advantages such as: Lightness, low energy consumption while processing, and biodegradability in the case of using suitable polymer matrix, less abrasive to processing equipment, environmental friendliness, low cost,... The purpose of this research is to process composite materials based on waste poly(vinyl chloride) plastic and sawdust in order to create valuable products from waste sources. In this study, the investigation methods including: Mechanical testing, differential scanning calorimetric analysis, scanning electron microscopy and environmental resistance were used to evaluate the influences of sawdust content on the properties of composite products.

Key words - Poly(vinyl chloride); sawdust; differential scanning calorimetric; scanning electron microscopy; mechanical testing

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu

2.1.1. Nhựa poly(vinyl chloride) phế thải

Nhựa poly(vinyl chloride) phế thải là những tấm la phòng phế thải, được thu mua tại bãi xử lý nhựa phế thải ở xã Hòa Tiến, huyện Hòa Vang, thành phố Đà Nẵng. PVC phế thải sau khi được xử lý sơ bộ tại bãi thu mua qua các bước phân loại và nghiền, tiến hành xử lý tiếp tục loại tạp chất và rửa sạch bằng nước, sau đó sấy trong tủ sấy với thời gian là 12 giờ ở 80°C và bảo quản trong bao kín.

2.1.2. Mùn cưa

Mùn cưa được lấy từ một cơ sở chế biến từ gỗ ở thành phố Đà Nẵng. Mùn cưa được phân loại bằng sàng có kích thước lỗ 0,5 mm. Sau đó, được sấy ở 80°C trong vòng 24 giờ và được cho vào bao kín trước khi gia công. Mùn cưa sau khi sấy được sử dụng trực tiếp làm độn mà không qua quá trình xử lý nào.

2.1.3. Các phụ gia

- Phụ gia ổn định nhiệt: SMS 318, Baerlocher India Additives Pvt. Ltd, Ấn Độ.

- Phụ gia chống vi sinh vật: Zinc Borate (14470), Sigma-Aldrich Pte Ltd, Singapore.

- Phụ gia bôi trơn: Calcium Stearate, Faci Asia Pacific Pte Ltd, Singapore.

- Phụ gia trợ gia công: LP20, Shandong Ruifeng Chemical Co., Ltd, Trung Quốc và PA20, Kaneka North America LLC, Mỹ.

¹ The University of Danang - University of Science and Technology, Danang, Vietnam (Doan Thi Thu Loan)

2.2. Tạo mẫu

Mẫu thử được tạo theo phương pháp hai giai đoạn: Tạo compound bằng thiết bị ép đùn và tạo mẫu composite bằng thiết bị đúc tiêm.

Nguyên liệu gồm nhựa PVC thể thái, mùn cưa và các phụ gia với tỉ lệ khối lượng theo Bảng 1 được trộn cơ học, sau đó tạo compound trong máy ép đùn 2 trục vít xoay ngược chiều Rheomex CEW100 QC, Haake, Đức. Nhiệt độ 4 vùng của máy ép đùn: 165-170-175-175°C [9]. Sản phẩm sau khi ra khỏi máy ép đùn được làm nguội tự nhiên và cắt tạo hạt compound có kích thước chiều dài 2÷3 mm, đường kính 2÷3 mm.

Các hạt compound được dùng để gia công mẫu composite bằng phương pháp đúc tiêm trong thiết bị đúc tiêm MiniJet II, Haake, Đức. Nhiệt độ xylanh 195°C, nhiệt độ khuôn 120°C, áp suất tiêm 700 bar, thời gian tiêm 20 giây, áp suất lưu khuôn 600 bar và thời gian lưu khuôn 17 giây.

Các mẫu composite tạo thành phải được để ổn định ở nhiệt độ phòng ít nhất 48 giờ trước khi tiến hành kiểm tra các tính chất cơ lý.

Bảng 1. Đơn phối liệu tạo hạt compound

Mẫu	Nguyên liệu (Phần khối lượng)						
	PVC	Mùn cưa	SMS 318	Zinc Borate	Calcium Stearate	LP-20	PA-20
PVC	100	0	3,5	2	2	1,5	1
PVC-40	100	40	3,5	2	2	1,5	1
PVC-50	100	50	3,5	2	2	1,5	1

2.3. Các phép đo

2.3.1. Khảo sát tính chất cơ lý

a. Đo độ bền kéo

Phép đo kéo được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 527 trên thiết bị AG-X plus, Shimadzu, Nhật tại Phòng thí nghiệm Polymer Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng. Mỗi phép đo được thực hiện tối thiểu 5 mẫu để lấy giá trị trung bình.

b. Đo độ bền uốn

Phép đo độ bền uốn ba điểm của mẫu composite được thực hiện tại phòng thí nghiệm Polymer Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng trên thiết bị AG-X plus, Shimadzu, Nhật đo theo tiêu chuẩn ISO 178. Kích thước mẫu đo dài x rộng x dày là 80 mm x 10 mm x 4 mm. Mỗi phép đo được thực hiện tối thiểu 5 mẫu để lấy giá trị trung bình.

c. Đo độ bền va đập

Phép đo được thực hiện theo tiêu chuẩn ISO 180 với kích thước mẫu 80 mm x 10 mm x 4 mm, có vết cắt (khắc notch) với chiều sâu bằng 20% bề rộng mẫu. Thực hiện đo tại Phòng thí nghiệm polymer, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng trên thiết bị HIT 50P, Zwick/Roell, Đức.

2.3.2. Phân tích nhiệt lượng quét vi sai DSC

Phép phân tích nhiệt lượng quét vi sai (DSC) được thực hiện trên máy Thermal Analysis System DSC3 của hãng Mettler Toledo (Mỹ) tại Công ty TNHH Laverigne Việt Nam, với tốc độ gia nhiệt 10 K/phút trong môi trường khí nitrogen với lưu lượng 50 ml/phút. Chế độ nhiệt như sau:

1) Gia nhiệt cho mẫu từ 40°C lên 200°C, tốc độ gia

nhiệt 10 K/phút.

2) Duy trì nhiệt độ ở 200°C trong vòng 5 phút để ổn định nhiệt.

3) Giảm nhiệt độ từ 200°C xuống 40°C, tốc độ làm lạnh 10 K/phút.

4) Duy trì nhiệt độ ở 40°C trong vòng 5 phút để ổn định nhiệt.

5) Tăng nhiệt độ từ 40°C lên đến 200°C, tốc độ gia nhiệt 10 K/phút.

6) Duy trì nhiệt độ ở 200°C trong vòng 5 phút.

7) Làm nguội mẫu từ 200°C đến 40°C, tốc độ làm lạnh 10 K/phút.

2.3.3. Khảo sát khả năng chịu môi trường

Khảo sát khả năng chịu môi trường của vật liệu theo tiêu chuẩn ASTM D570 trong nước cất. Các mẫu PVC và composite PVC chứa 40% và 50% mùn cưa được sấy ở 50°C trong 24 giờ sau đó làm nguội trong bình hút ẩm. Ngâm mẫu trong nước cất ở nhiệt độ phòng, sau 7 ngày được lấy ra lau khô bằng giấy mềm và cân trên cân kỹ thuật Ohaus, Mỹ, sai số 10^{-3} g. Khảo sát thay đổi khối lượng và độ bền cơ lý của mẫu trước và sau khi ngâm trong nước để đánh giá khả năng chịu môi trường của vật liệu.

Độ thay đổi khối lượng mẫu ($\Delta m\%$) được xác định:

$$\Delta m\% = \frac{(m - m_0) \times 100}{m_0}$$

Với, m: Khối lượng mẫu sau khi ngâm 7 ngày (g); m_0 : Khối lượng mẫu trước khi ngâm (g).

2.3.4. Khảo sát hình thái cấu trúc bề mặt phá hủy của mẫu

Bề mặt phá hủy khi đo kéo của mẫu composite trước và sau khi ngâm trong môi trường nước 7 ngày được khảo sát hình thái cấu trúc dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM). Khảo sát SEM được thực hiện trên thiết bị Kính hiển vi điện tử quét S-4800 (FE-SEM, Hitachi, Nhật Bản).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát tính chất cơ lý

Kết quả đo độ bền kéo, uốn và va đập của nhựa PVC và composite PVC chứa 40% mùn cưa (PVC-40) và 50% mùn cưa (PVC-50) được thể hiện trên Hình 1, 2.

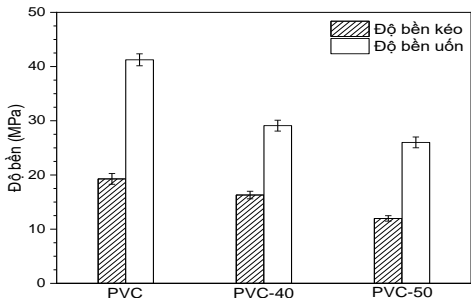
Kết quả ở Hình 1 cho thấy, độ bền kéo của PVC là 19,28 MPa, khi đưa mùn cưa vào độ bền kéo có xu hướng giảm, độ giảm giá trị độ bền kéo tăng theo hàm lượng mùn cưa.

Kết quả khảo sát tương tự đối độ bền uốn, khi có mặt chất độn mùn cưa, độ bền uốn giảm, cụ thể độ bền uốn của PVC là 41,25 MPa, khi có 40% mùn cưa (Mẫu PVC-40) thì độ bền uốn giảm xuống 29,10 MPa và có 50% mùn cưa (Mẫu PVC-50) thì độ bền uốn tiếp tục giảm xuống 26,01 MPa (Hình 1).

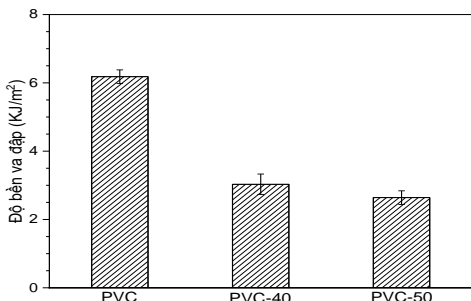
Đối với mẫu đo độ bền va đập, sự có mặt của mùn cưa trong PVC đã làm giảm đáng kể độ bền va đập so với mẫu không có mùn cưa. Sự có mặt của 40% mùn cưa (Mẫu PVC-40) đã làm giảm độ bền va đập trên 50% so với mẫu PVC không có mùn cưa (Hình 2).

Độ bền kéo, uốn và va đập của các mẫu composite chứa 40 và 50% mùn cưa đều thấp hơn so với mẫu PVC không chứa mùn cưa có thể giải thích do các hạt mùn cưa khi đưa

vào nhựa độ bền liên kết tại bề mặt tiếp xúc của nhựa và độ kém hơn độ bền của nhựa nền PVC nguyên chất, làm tăng khả năng phá hủy mẫu xảy ra dưới tác dụng của ngoại lực.



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng mùn cưa đến độ bền kéo và uốn



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng mùn cưa đến độ bền va đập

3.2. Khảo sát tính chất nhiệt

Phân tích nhiệt lượng quét vi sai của các mẫu PVC và composite PVC chứa 40% và 50% mùn cưa xác định nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của PVC được trình bày ở Bảng 2.

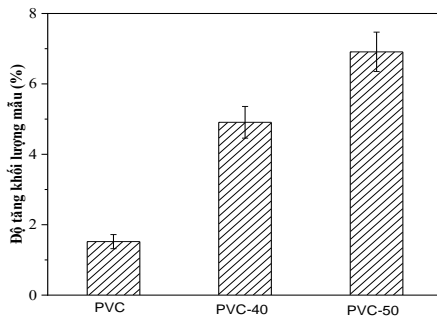
Bảng 2. Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh xác định bằng DSC

Mẫu	Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh, Tg (°C)
PVC	83,3
PVC-40	81,3
PVC-50	77,1

Từ kết quả phân tích DSC cho thấy, Tg của nhựa PVC không có mặt mùn cưa là 83,27°C, khi có mặt mùn cưa giá trị Tg có xu hướng giảm xuống 81,33°C với hàm lượng mùn cưa 40%. Khi hàm lượng mùn cưa trong mẫu composite tăng lên 50% thì Tg tiếp tục giảm xuống 77,14°C. Xu hướng này tương tự với kết quả nghiên cứu của N. Rocha và cộng sự. Sự có mặt của độ bền liên kết yếu tại bề mặt tiếp xúc của nhựa và độ bền trong composite [10].

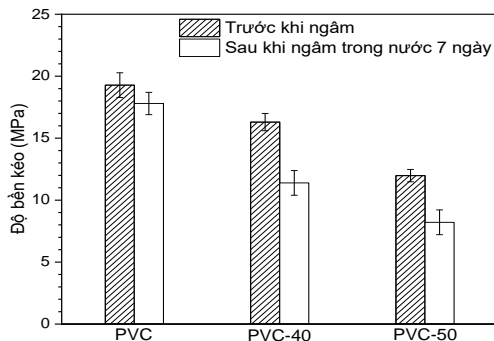
3.3. Khảo sát khả năng chịu môi trường

Các mẫu PVC và composite PVC chứa 40% và 50% mùn cưa sau khi ngâm trong nước 7 ngày được xác định độ thay đổi khối lượng mẫu so với trước khi ngâm, kết quả được trình bày trong Hình 3. Kết quả cho thấy, mẫu PVC không chứa mùn cưa có độ hấp thụ nước thấp (1,52%). Sự có mặt của mùn cưa đã tăng đáng kể độ hấp thụ nước, mẫu composite chứa 40% mùn cưa tăng khối lượng 4,91%, mẫu composite chứa 50% mùn cưa tăng khối lượng 6,91% sau khi ngâm 7 ngày trong nước. Sự tăng đáng kể độ hút nước có thể giải thích do thành phần chính của mùn cưa là cellulose và hemicellulose có bản chất ưa nước, các nhóm hydroxyl (OH) trong cellulose và hemicellulose tương tác với nước bằng liên kết hydro [11].

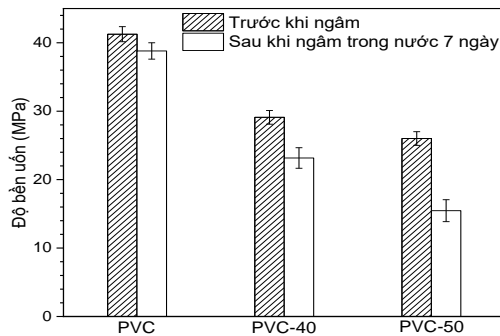


Hình 3. Độ thay đổi khối lượng mẫu khi ngâm trong nước 7 ngày

Các mẫu sau khi ngâm 7 ngày được khảo sát tính chất cơ học. Kết quả đo độ bền kéo, uốn và va đập của các mẫu PVC và composite PVC chứa 40% và 50% mùn cưa sau khi ngâm so sánh với các mẫu trước khi ngâm được trình bày trong các Hình 4 đến 6. Kết quả cho thấy độ bền kéo, uốn và va đập của các mẫu đều có xu hướng giảm sau khi ngâm 7 ngày trong nước. Đối với mẫu PVC không chứa mùn cưa độ bền giảm ít nhất, giảm dưới 10% so với độ bền của mẫu trước khi ngâm. Đối với mẫu composite chứa 40% mùn cưa, sau khi ngâm các độ bền kéo, uốn và va đập giảm từ 20% đến 30% so với mẫu chưa ngâm. Mẫu composite chứa 50% mùn cưa có các độ bền giảm nhiều nhất sau khi ngâm 7 ngày trong nước, các độ bền kéo, uốn và va đập giảm 30% đến 40% so với mẫu composite chứa 50% mùn cưa chưa ngâm.



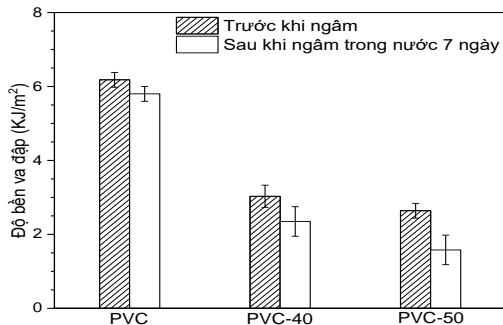
Hình 4. Độ bền kéo của các mẫu trước và sau khi ngâm trong nước 7 ngày



Hình 5. Độ bền uốn của các mẫu trước và sau khi ngâm trong nước 7 ngày

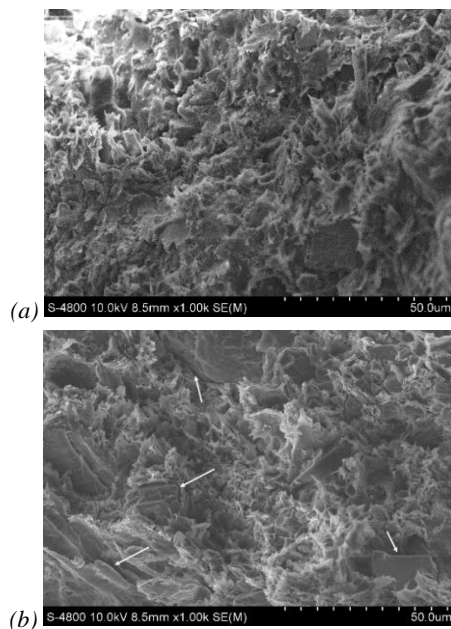
Sự giảm đáng kể độ bền kéo, uốn và va đập của các mẫu composite chứa 40% và 50% hàm lượng mùn cưa có thể do nước được hấp thụ trong mẫu composite hình thành liên kết hydro giữa các phân tử nước và mùn cưa. Tương tác của mùn cưa với nước không chỉ trên bề mặt mà còn bên trong cấu trúc tế bào sợi gỗ. Có ba vùng trong composite có thể hấp thụ nước: lumen (ruột tế bào sợi), thành tế bào

sợi và khe hở giữa sợi gỗ và nhựa PVC do liên kết kém tại bề mặt tiếp xúc [12]. Đặc biệt, sự tấn công của nước vào vùng bề mặt tiếp xúc giữa nhựa PVC và mùn cưa gây nên sự phá vỡ liên kết hydro có thể được hình thành giữa nhựa PVC và các nhóm OH trên bề mặt sợi, hình thành liên kết hydro mới giữa các phân tử nước và các nhóm OH trên bề mặt sợi làm yếu đi liên kết tại vùng bề mặt tiếp xúc nhựa/sợi do vậy làm giảm độ bền [11], [13]. Độ giảm độ bền của composite sau khi ngâm trong nước càng tăng khi hàm lượng mùn cưa trong mẫu composite càng tăng.



Hình 6. Độ bền và đập của các mẫu trước và sau khi ngâm trong nước 7 ngày

3.4. Khảo sát hình thái cấu trúc bề mặt phá hủy của mẫu composite



Hình 7. Ảnh SEM bề mặt bị phá hủy kéo của mẫu composite PVC chứa 40% mùn cưa trước (a) và sau (b) khi ngâm trong nước 7 ngày

Bề mặt phá hủy kéo của các mẫu composite PVC chứa 40% mùn cưa không ngâm và có ngâm trong nước 7 ngày được chụp SEM. Từ kết quả SEM ở Hình 7a cho thấy đối với mẫu composite không ngâm, bề mặt phá hủy có sự tương tác giữa nhựa và mùn cưa tốt hơn mẫu ngâm trong nước 7 ngày thể hiện xung quanh độn ít vết nứt. Đối với mẫu composite sau khi được ngâm trong nước tồn tại nhiều vết nứt, lỗ hổng tại bề mặt tiếp xúc giữa mùn cưa và nền nhựa PVC hơn so với mẫu chưa ngâm (Hình 7b). Điều này giải thích rõ thêm sự suy giảm độ bền của các mẫu composite sau khi ngâm trong nước.

4. Kết luận

Từ những kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu nhóm tác giả rút ra một số kết luận sau:

Đã chế tạo thành công vật liệu composite trên cơ sở nguồn nguyên liệu phế thải nhựa poly(vinyl chloride) và mùn cưa.

Mùn cưa đã có ảnh hưởng đáng kể đến tính chất vật liệu. Composite nhựa PVC tái chế chứa 40% và 50% mùn cưa có các độ bền kéo, uốn và va đập thấp hơn nhựa PVC tái chế không chứa mùn cưa. Hàm lượng mùn cưa trong composite càng lớn thì các độ bền càng giảm.

Sự có mặt của mùn cưa đã làm giảm đáng kể khả năng chịu môi trường của composite so với nhựa PVC. Sau khi ngâm trong nước 7 ngày, mẫu composite chứa 50% mùn cưa có độ tăng khối lượng, độ giảm độ bền cơ lý lớn hơn mẫu composite chứa 40% mùn cưa.

Lời cảm ơn: Cảm ơn công ty TNHH Lavergne Việt Nam, Công ty TNHH Hoá chất và Kỹ Thuật Khang Việt, KS. Huỳnh Viết Thắng, KS. Nguyễn Kim Sơn và các sinh viên Quý Công Lập, Trịnh Trương Như Yên, Nguyễn Sỹ Thế Anh, Phạm Thị Mỹ Hạnh đã có những đóng góp, tài trợ nguyên vật liệu và đo mẫu trong quá trình thực hiện nội dung đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. Bataille, L. Ricard, and S. Sapiha, "Effect of cellulose fibers in polypropylene composites", *Polymer Composites*, vol. 10, no. 2, 1989, pp. 103-108.
- [2] D. T. T. Loan, "Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices", *A thesis for the Degree of Doctor*, Faculty of mechanics, TU Dresden, Germany, 2006.
- [3] H. S. Yan and H. Y. Kim, "Role of Rice Husk Flour as Reinforcing for Thermoplastic Polymer Bio – Composites", *A thesis for the Degree of Doctor of Philosophy*, Seoul National University, 2004.
- [4] S. Takase and N. Shiraishi, "Studies on composites from wood and polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 37, no. 3, 1998, pp. 645-659.
- [5] M. J. John, B. Francis, K.T. Varughese, and S. Thomas, "Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites", *Polymer Composites*, vol. 39, no. 2, pp. 352-363, 2007.
- [6] W. Qiu, F. Zhang, T. Endo, and T. Hirotsu, Milling-induced esterification between cellulose and maleated polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, no. 3, pp. 1703-1709, 2004.
- [7] N. Quynh, "Vietnam releases 3.1 million tons of plastic waste into the environment every year", *VNExpress Newspaper*, 2022, <https://rgl3s.com/v7hqwc>, [Accessed 9/2022].
- [8] N. T. Dung, "Approving the Vietnam Forestry Development Strategy for the period 2006-2020", *Decision No. 18/2007/QĐ-TTg.*
- [9] L. Augier, G. Sperone, C. Vaca-Garcia, and M.-E. Borredon, "Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of Poly(vinyl chloride)-based composites", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 7, pp. 1169-1176, 2007.
- [10] N. Rocha, A. Kazlaucinas, M.H. Gil, P.M. Gonçalves, and J.T. Guthrie, "Poly(vinyl chloride)-wood flour press mould composites: The influence of raw materials on performance properties", *Composites: Part A*, vol. 40, no. 6, pp. 53-661, 2009.
- [11] G. Iulianelli, M. B. Tavares and L. Luetkmeyer, "Water absorption behavior and impact strength of PVC/wood flour composites", *Chemistry and Chemical Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 225-229, 2010.
- [12] A.K. Bledzki and J. Gassan, "Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres", *Progress in Polymer Science*, vol. 24, no. 2, pp. 221-274, 1999.
- [13] N. Sombatsompop, K. Chaochanchaikul, C. Phromchirasuk and S. Thongsang, "Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and Thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites", *Polymer International*, vol. 52, no. 12 pp. 1847 – 1855, 2003.