

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Anna ŠUTKA

**LIGNOCELULOZES NANOŠĶIEDRU DIVKOMPONENŠU PAVEDIENU
STRUKTŪRA, TEHNOLOĢIJAS UN ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darba kopsavilkums

Rīga 2015

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāte
Dizaina tehnoloģiju institūts

Anna ŠUTKA

Doktora studiju programmas „Apģērbu un tekstila tehnoloģija” doktorante

**LIGNOCELULOZES NANOŠĶIEDRU DIVKOMPONENŠU PAVEDIENU
STRUKTŪRA, TEHNOLOĢIJAS UN ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji

Dr.habil.sc.ing., profesore
Silvija KUKLE

Dr.habil.chem., profesors
Jānis GRĀVĪTIS

Rīga 2015

UDK 677.467-022.532(043)
Šu840

Šutka A. Lignocelulozes nanošķiedru divkomponenšu
pavedienu struktūra, tehnoloģijas un īpašības
Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2015.-33
lpp.

Iespiests saskaņā ar DT institūta 2014.gada 10.jūnija
lēmumu, protokols Nr.2

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora
studiju īstenošanai».



© Rīgas Tehniskā Universitāte 2015
© Anna Šutka 2015

ISBN 978-9934-507-91-5

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ MATERIĀLZINĀTNES NOZARĒ
TEKSTILA UN APĢĒRBU TEHNOLOĢIJAS APAKŠNOZARĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 18. maijā, plkst. 13:00, Rīgas Tehniskās universitātes Dizaina Tehnoloģiju institūtā, Rīgā, Āzenes ielā 18 - 117. Auditorijā, Rīgā, Latvijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesore, Dr.sc.ing. Ausma Viļumsone
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Asociētā profesore, Dr. Daiva Mikučioniene
Kauņas Tehnoloģiju universitāte, Lietuva

Dr.chem. Bruno Andersons
Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Anna Šutka

Datums:

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu un 3 galvenās nodaļas: literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentu rezultātu apkopojumus un to izvērtējumu, kā arī secinājumus. Darba apjoms satur 85 attēlus un ilustrācijas, 17 tabulas, 26 formulas, kopā 144 lappuses. Literatūras sarakstā ir 351 nosaukums.

SATURS

Darba vispārējs raksturojums	5
Ievads	5
Darba mērķis	6
Darba uzdevumi	6
Darba zinātniskās novitātes.....	6
Aizstāvamās tēzes	6
Darba praktiskā vērtība	7
Darba aprobācija	7
Darba saturs	10
Literatūras apskats	10
Metodiskā daļa	12
Rezultāti un to izvērtējums	14
Secinājumi	28
Izmantotā literatūra.....	29

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Polimēru nanošķiedru neausto tekstiliju lietojuma iespējas ir ļoti daudzveidīgas un to īpašību, iegūšanas metožu un modificēšanas iespēju izpēte ir viens no šī brīža aktuālākajiem pētniecības virzieniem polimērmateriālu jomā. Atšķirībā no zināmajiem tekstilmateriāliem polimēru nanošķiedrām ir liela īpatnējā virsma un mazs poru izmērs, kas ļauj to tīmekļus izmantot tādu augstas veiktspējas produktu, kā filtri, sensori, membrānas audu reģenerācijai un līdzīgu veidošanā. Polimēru nanošķiedru tīmekļus iegūst elektrovērpšanas procesā, kas atšķirībā no citām polimēru šķiedru iegūšanas metodēm ļauj iegūt šķiedras ar mikro- un nanoizmēra diametriem. Pēdējos gados notikusi arī strauja elektrovērpšanas tehnoloģisko procesu realizējošo iekārtu un aprīkojuma pilnveidošana, ļaujot iegūt elektrovērtu nanošķiedru tīmekļus industriālos mērogos.

Polivinilspirtam (PVS) piemītošo unikālo īpašību kopums to izdala no plašā polimērmateriālu klāsta, un šobrīd tas ir viens no visvairāk lietotajiem sintētiskajiem polimēriem. PVS ir hidrofilis, ūdenī šķīstošs polimērs, ar labu mehānisko stiprību un ķīmisko izturību; tas ir videi draudzīgs, bionoārdošs un ir biosavietojams. Turklāt PVS ir viegli pārstrādājams un tā ūdens šķīdumi padodas elektrovērpšanai, veidojot nanošķiedru tīmekļus. Būtisks PVS trūkums ir mehānisko īpašību pasliktināšanās un zema noturība vidēs ar paaugstinātu mitruma saturu. Sevišķi šis trūkums izpaužas PVS nanošķiedrām to lielās īpatnējās virsmas dēļ. Minētie trūkumi veicina PVS nanošķiedru modificēšanas iespēju izpēti ar mērķi palielināt to mehānisko stiprību un mitruma izturību ar atšķirīgiem panākumiem piemērojot tādas ķīmiskas un fizikālas metodes, kā sasaldēšana-atkausēšana, radiācijas modificēšana, skābes dehidratācija un PVS makromolekulu šķērssaistīšana ar šķērssaistīšanas aģentiem – aldehīdiem, karbonskābēm vai anhidrīdiem. Tai pat laikā mūsdienās arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta videi draudzīgu modificēšanas metožu izstrādāšanai, neizmantojot vai ierobežoti lietojot ķīmiskus reaģentus.

Atsevišķi pētījumi liecina, ka PVS mehānisko stiprību un mitruma izturību varētu uzlabot pievienojot dabas izcelsmes makromolekulārus savienojumus tādus kā lignīns vai celuloze, kas ir savietojami ar polāriem šķīdinātājiem un polimēriem pateicoties to sastāvā esošajām hidroksilgrupām. Viena no iespējām īpašību uzlabošanai ir spēcīgu starpmolekulāru ūdeņraža saišu veidošanās starp PVS un lignīnu vai celulozi. Atsevišķos pētījumos pierādīts, ka anizotropiskas formas celulozes nanokristālu (CN) un polimēru kompozītu mehāniskās īpašības būtiski uzlabojas, jo CN pildviela darbojas arī kā stiegrojoša komponente, jo tās elastības modulis ir ļoti augsts – no 80 līdz 150 GPa aksiālā virzienā un no 10 līdz 50 GPa šķērsvirzienā. Ņemot vērā pētījumos konstatēto starpmolekulāru ūdeņraža saišu veidošanās iespēju starp celulozes –OH grupām, PVS un lignīnu, kā arī celulozes fibrillu augsto mehānisko izturību, darbā, elektrovērtu PVS nanošķiedru mehāniskās stiprības un mitruma izturības uzlabošanai tās armētas ar nanošķiedrām, kas iegūtas no kaņepju stiebra koksnainās daļas.

Lūksnes šķiedraugi ir Latvijas atjaunojama resursu avots, kas bagāti ar celulozi. Nanošķiedru iegūšana no celulozes bāzes lūksnes šķiedrām rada problēmas, jo celuloze nešķīst/grūti šķīst praksē lietojamos šķīdinātājos; bez tam lūksnes šķiedrās celulozes molekulu ķēdes integrētas mikrofibrillās, kas savukārt apvienotas makrofibrilās, šķiedru kūlīšos, elementāršķiedrās, tehniskajās šķiedrās un katrs no veidojumiem līdztekus kristāliskai celulozei satur amorfus apgalus lignīnu, pektīnu un/vai vasku formā. Darbā

izstrādāta metodika nanošķiedru iegūšanai no kaņepju augu biomasas blakusproduktiem, tādējādi realizējot biorafinēšanas tehnoloģiju. Nanošķiedru iegūšanai no kaņepju stiebra biomasas kombinēti vairāki apstrādes procesi, no tiem lielāko lomu ieņem tvaika sprādziena auto-hidrolīzes process, kas nodrošina efektīvu celulozes šķiedru defibrilizāciju, saglabājot to kristālisko struktūru.

Promocijas darba ietvaros veikto pētījumu rezultātā izstrādāta gan lignocelulozes nanošķiedru iegūšanas tehnoloģija no kaņepju frakciju biomasas, gan elektrovērpšanas tehnoloģija ar lignocelulozes nanošķiedrām (turpmāk NC) armētu PVS nanošķiedru iegūšanai; optimizējot vērpšanas šķīduma un elektrovērpšanas parametrus, iegūtas PVS/NC nanošķiedras ar vairākkārtīgi paaugstinātu stiprību un mitruma izturību, veicot nopietnu soli uz praktisku materiālu iegūšanu, kas izmantojami dažādās jomās.

Darba mērķis

Videi draudzīgu tehnoloģiju kopumu izstrāde nanocelulozes iegūšanai no šķiedraugiem, un to izmantošana elektrovērpstu polimēra nanošķiedru īpašību modificēšanai.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt uz tvaika auto-hidrolīzes procesa balstītu videi draudzīgu kaņepju šķiedru un spaļu kombinēto apstrādi nanocelulozes pildvielu iegūšanai;
2. Izstrādāt videi draudzīgu un produktīvāti paaugstinošu ar nanocelulozi armētu PVS nanošķiedru iegūšanas metodi, izmantojot bezadatas veltna tipa elektrovērpšanas procesu;
3. Izpētīt elektrovērpšanas procesa parametru ietekmi uz PVS nanošķiedru tīmekļa morfoloģiju;
4. Izstrādāt bezadatas veltna tipa elektrovērpšanas procesu ar nanocelulozi armētu PVS nanošķiedru iegūšanai;
5. Izvērtēt nanocelulozes pildvielas ietekmi uz nanošķiedru tīmekļa struktūru un īpašībām un uzlabot PVS nanošķiedru mehānisko stiprību un mitruma izturību;
6. Prognozēt ar nanocelulozi armētu PVS nanošķiedru praktiskās izmantošanas iespējas.

Darba zinātniskās novitātes

1. Izpētīta tvaika sprādziena auto-hidrolīzes procesa parametru ietekme uz kaņepes auga šķiedru un spaļu defibrilizāciju;
2. Izstrādāta videi draudzīga tehnoloģija nanocelulozes iegūšanai no kaņepes auga šķiedrām un spaļiem;
3. No mazvērtīgas augu biomasas, kurai ir zema lietošanas un pievienotā vērtība, iegūta augstas kvalitātes nanoceluloze, kas derīga polimēru nanošķiedru īpašību modificēšanai;
4. Iegūtas ar nanocelulozi armētas PVS nanošķiedras izmantojot bezadatas veltna tipa elektrovērpšanas procesu;
5. Panākta PVS nanošķiedru stiprības un mitruma izturības uzlabošanās pievienojot no kaņepes auga spaļiem iegūtu nanocelulozi.

Aizstāvāmās tēzes

1. Celulozes nanoizmēra šķiedras iegūšana no kaņepju spaļiem;

2. Darba ietvaros izstrādāta kombinētā tvaika sprādziena, bumbu dzirnavu mikro-malšanas un ultraskaņas apstrādes secība, kas nodrošina nanošķiedru iegūšanai nepieciešamo defibrilizācijas pakāpi un nevēlamo ķīmisko komponentu atdalīšanu;
3. Elektrovērpšanas procesā iegūtas jauna tipa stiegrotas trīs makromolekulāru komponentu PVS-celuloze-lignīns nanošķiedras.
4. Lignīna un celulozes komponentes veicina PVS makromolekulu šķērssaistīšanos nanošķiedrās, uzlabojot to noturību vidēs ar paaugstinātu mitruma saturu.

Darba praktiskā vērtība

Darba praktisko nozīmi nosaka iegūtā zinātība par nanocelulozes šķiedru un ar nanocelulozi armētu PVS nanošķiedru iegūšanas iespējām ar videi draudzīgām tehnoloģijām un to tehnoloģisko parametru ietekmi uz šķiedru īpašībām, kas ļauj piešķirt nanošķiedrām daudzpusīgiem lietojumiem nepieciešamās struktūras. Iegūti ilgtspējīgi videi draudzīgi nanostrukturēti materiāli ar plašu iespējamo lietojuma spektru. Izstrādātās laboratorijas metodes un tehnoloģijas var kalpot par pamatu rūpniecisku procesu un tehnoloģiju prototipu izstrādei.

Darba aprobācija

Raksti žurnālos:

1. Putniņa A., Kukle S., Grāvītis J. STEX Treated and Untreated Hemp Fiber Comparative Structural Analysis// Scientific Journal of Riga Technical University Material Science and Clothing Technology – 2011. – Nr. 9. – 36.-42. lpp. ISSN 1691-3132.
2. Kukle S., Gravitis J., Putnina A. Processing Parameters influence on disintegration intensity of technical hemp fibres. Innovative natural fibre composites for industrial applications// Journal of Biobased Materials and Bioenergy – 2012. – Nr. 6. – 440.-448. lpp. ISSN 1556-6560.*
3. Putniņa A., Kukle S., Gravitis J. Steam Explosion as the Pretreatment Method of Lignocellulosic Biomass. Scientific Journal of RTU. 9. series., Materiālzinātne – 2012. – Nr. 7. – 80.-83. lpp. ISSN 1691-3132
4. Putniņa A., Kukle S., Grāvītis. Extraction of highly purified microfibrils from the renewable resources by using green technology// Energetika – 2013. – 59. Nr. 1. – 20.-25. lpp. ISSN 0235-7208.
5. Sutka A., Kukle S., Gravitis J., Milašius R., Malašauskienė J. Nano-fibre electro-spinning poly-(vinyl alcohol) and cellulose composite mats obtained by use of a cylindrical electrode// Advances in Materials Science and Engineering – 2013. – 2013. – Article ID 932636 – 1.-6. lpp. ISSN 1687-8434.*
6. Sutka A., Kukle S., Gravitis J., Milašius, R., Malašauskienė J. Electro-spinning derived cellulose-PVA composite nano-fibre mats// Fibres & Tekstiles in Eastern Europe – 2014. – 22. – Nr. 3. – 105. – 43.-46. lpp. ISSN 1230-3666.*
7. Sutka A., Timusk M., Kisand V., Sutka A., Dauksta E. Fabrication of Lead Titanate PbTiO₃ Nanofiber Mats Via Electrospinning// Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2014. – Nr. 12. – 1.-5. lpp. ISSN 1744-7402.*

8. Sutka A., Gravitis J., Kukle S., Sutka A., Timusk M. Electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats reinforced by lignocellulose nanowhiskers// *Soft Materials* – 2015. – Nr. 13. – 1. – 18.-23. lpp. ISSN – 1539-4468.*
9. Vahtrus M., Šutka A., Vlassov S., Šutka A., Polyakov B., Saar R., Dorogina L., Lõhmus R. Mechanical characterization of TiO₂ nanofibers produced by different electrospinning techniques// *Materials Characterization* – 2015. – Nr. 100. – 98.-103. lpp. ISSN 1044-5803 *
10. Sutka A., Sutka A., Gaidukov S., Timusk M., Gravitis J., Kukle S. Enhanced stability of PVA electrospun fibers in water by adding cellulose nanocrystals// *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* – 2015.*

Raksti zinātnisko rakstu krājumos:

1. Grāvītis J., Kukle S., Belkova L., Veveris A., Tupciauskas R., Putniņa A., Stikute A. Technical Hemp Fibres Treatment by Steam Explosion// *Proceedings of conference „From Forest and Agricultural Biomasses to High Added Value Products: Processes and Materials”* – 2011. – 173.-176. lpp. ISBN 9788895688657.
2. Kukle S., Grāvītis J., Putniņa A., Stikute A. The Effect of Steam Explosion Treatment on Technical Hemp Fibres// *Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference „Environment. Technology. Resources”* – 2011. - 230.-237. lpp. ISSN 1691-5402.**
3. Putnina A., Kukle, S., Gravitis, J. Morphological and structural characterization of steam-exploded hemp fibres// *Proceedings of 9th International Conference of Young Scientists on Energy Issues* – 2012. –515.-524. lpp.
4. Putnina A., Kukle S., Gravitis J. Effect of steam explosion treatment on hemp fibres microstructure// *Proceedings of 12th World Textile Conference AUTEX* – 2012. – Nr. 1. – 871.-875. lpp. ISBN 9789537105471.
5. Gravitis J., Abolins J., Dobele G., Tupciauskas R., Veveris A., Andzs M., Putniņa A., Kukle S. Composites of Steam Exploded Biomass// *Proceedings of Annual IAWS Meeting “Wood the Best Material for Mankind” and the 5th International Symposium on the “Interaction of Wood with Various Forms of Energy”* – 2013. – 79.-84.lpp. ISBN 9788096886869.
6. Putniņa A., Kukle S., Gravitis, J. An Environmentally Friendly Method for Microfibrillated Cellulose Extraction from Hemp// *Proceedings of 10th International Conference of Young Scientists on Energy Issues* –2013.– 81.-86. lpp.
7. Putniņa A., Kukle S., Grāvītis J., Grāve L. Characterization of cellulose microfibrills obtained from hemp// *Proceedings of International Conference on Natural Fibers – Sustainable Materials for Advanced Applications* – 2013. – Nr. 2013. – Article ID 171867. – 1. – 5. lpp. ISSN 2314-5846.
8. Grāve L., Putniņa A., Kukle S., Stramkalne V. Steam Explosion Impact to Technical Hemp Fiber Diameter// *Vide. Tehnoloģija. Resursi: IX starptautiskā zinātniski praktiskās konferences materiāli* – 2013. – 112.-115.lpp. ISSN 1691-5402.**
9. Sutka A., Kukle S., Gravitis J., Berzins A. Chemical and physical modification of hemp fibres by steam explosion technology// *Scientific Journal Proceedings of*

- International Conference Functional Materials and Nanotechnologies: Materials Science and Engineering – 2013. – Nr. 49. (012053) – 1.-4. lpp. ISSN 2304-1862.**
10. Šutka A., Kukle S., Grāvītis J. Electrospinning and Characterization of Cellulose/Polymer Nanocomposite Fiber Mats// Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp – 2014. – Nr. 1. – 815.-818.lpp. ISBN 978-84-616-9842-4.
 11. Gravitis J., Abolins J., Tupciauskas R., Andzs M., Veveris A., Sutka A. Tvaika sprādziena biorafinērijas pašsaistošos plātņu kompozītmateriāli. Iespējamās attīstības tendences// Valsts pētījumu programmas rakstu krājums: Vietējo resursu (zemes dzīļu, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana - jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes) – 2010. – 2013. Nr. 1. – 152.-156. lpp. ISBN 978-9934-14-010-5.

Konferenču tēzes:

1. Kukle S., Gravitis J., Putnina A. Processing Parameters influence on disintegration intensity of technical hemp fibres, Innovative natural fibre composites for industrial applications, 12. - 15. oktobris, 2011. Itālija, Roma
2. Morphological and structural characteritaton of steam-exploded hemp fibres, International Conference of Young Scientists on Energy Issues, 24. - 25.maijs, 2012, Kauņa, Lietuva
3. A. Putnina, S. Kukle, J.Gravitis, Natural hemp fibre as additives to form polymer composites, XVII International Conference on Mechanics of Composite Materials MCM-2012, 28. maijs – 1. jūnijs, 2012. Jūrmala, Latvija
4. A. Putnina, S. Kukle, J.Gravitis, Effect of steam explosion treatment on hemp fibres microstructure, 12th Autex World Textile Conference, 13. – 15. jūnijs, 2012. Zadara, Horvātija
5. A. Putnina, S. Kukle, J.Gravitis. Integrative approaches towards sustainability. Knowledge, Innovative technologies for products from renewable resources, 27. – 30. jūnijs, Jūrmala, Latvija
6. Grāvītis J., Kukle S., Belkova L., Veveris A., Tupciauskas R., Putniņa A., Stikute A. Technical Hemp Fibres Treatment by Steam Explosion. From Forest and Agricultural Biomasses to High Added Value Products: Processes and Materials, Itālija, Viterbo, 5.-8. septembris, 2011. - 173.-176. lpp.
7. S.Kukle, J. Grāvītis, A. Putniņa, A. Stikute The effect of steam explosion treatment on technical hemp fibres – 2011. – 20. – 22. jūnijs, Vide. Tehnoloģija. Resursi” (1. Sējums), Rēzekne, 2011.
8. Putniņa, A., Kukle, S., Gravitis, J. Multifunctional materials from hemp fibres treated with steam explosion technology// Book of abctracts International conference Functional materials and nanotechnologies, Igaunija, Tratu, 21.-24. aprīlis, 2013. Tartu, Igaunija: Institute of Physics University of Tartu, 2013, 259.-259.lpp. ISBN 9789985407448.
9. Putniņa, A., Kukle, S., Gravitis, J. An environmentally friendly method for microfibrillated cellulose extraction from hemp// Proceedings of 10th International Conference of Young Scientists on Energy Issues, Lietuva, Kaunas, 29.-31. maijs, 2013. Lithuanian Energy Institute – 2013. – 81.-86.lpp.
10. Putniņa, A., Kukle, S., Grāvītis, J., Grāve, L. Characerization of cellulose microfibrils obtained from hemp// Book of abstracts: 1st International Conference on Natural

- Fibers - Sustainable Materials for Advanced Applications, Portugāle, Gimaraiša, 9.-11. jūnijs, 2013. Portugal, Porto: 2013, 23.-24.lpp.
11. Grāve, L., Putniņa, A., Kukle, S., Stramkalne, V. Steam explosion impact to technical hemp fiber diameter// IX starptautiskā zinātniski praktiskās konferences materiāli: Vide.Tehnoloģija.Resursi, Latvija, Rēzekne, 20.-22. Jūnijs, 2013. Rēzekne: RA IZdevniecība, 2013, 112.-115.lpp.
 12. A.Putniņa, S.Kukle, L.Grāve, J.Grāvītis. Steam Explosion as Pretreatment Method of Hemp fibers// Earth day 2013 – Biomaterials. Virtuālā konference. Internets-http://ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/global/global_2013/biomaterials.html
 13. Šutka A., Kukle S., Gravitis J. Electrospun Nanosized Cellulose/Polymer Fibres. Riga Technical university 54th International scientific conference, 14–16 October 2013, Riga
 14. Šutka A., Kukle S., Gravitis J. Electrospun nanofiber composites of microcrystalline cellulose/poly(vinyl alcohol). Conference on Natural Fibre Composites, Rome 17-18 October 2013
 15. J. Gravitis, J. Abolins, S.Kukle, A.Putnina, M.Andzs, R. Tupciauskas, A. Veveris. Feedstock for biorefineries and advancement of value-added products from biomass, The 8th Pacific Regional Wood Anatomy Conference, Annual Meeting of International Academy of Wood Science 2013, Oktober 17-21, 2013, Naning, China
 16. Šutka, A., Kukle, S., Grāvītis, J. Electrospinning and Characterization of Cellulose/Polymer Nanocomposite Fiber Mats// Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Spānija, Sevilja, 24.-27. jūnijs, 2014. Seville: Institute of Natural Resources and Agrobiology of Seville, 2014, 815.-818.lpp. ISBN 978-84-616-9842-4.

* Zinātniski raksti, kas indeksēti Web of Science un/vai SCOPUS datu bāzēs

** Raksti rakstu krājumos, kas indeksēti Web of Science Conference Proceedings Citation Index un/vai SCOPUS

DARBA SATURS

Literatūras apskats

Literatūras apskata daļā veikta literatūras analīze. Aplūkoti jautājumi par bezatkritumu integrētajām tehnoloģijām un biorafinēšanu, pastiprinātu uzmanību pievēršot lūksnes šķiedraugiem. Pētīta literatūra par kaņepju auga uzbūvi, struktūru un struktūras hierarhiju, kā arī struktūras uzbūves elementu īpašībām un lietojumiem. Apskatīts arī lignocelulozes biomasas komponentu ķīmiskais sastāvs un makromolekulārā struktūra. No literatūras apskata daļas par kaņepju auga struktūras uzbūves elementu izmantošanu jāsecina, ka spaļi, tiek uzskatīti par kaņepju šķiedru ieguves blakusproduktu, kam tiek rasti tikai nenozīmīgi pielietojumi, līdz ar ko būtu svarīgi paaugstināt to valorizāciju. Pētot literatūru atklājās arī, ka literatūrā ir atrodami tikai daži pētījumi, kuros spaļi vai to pārstrādes produkti būtu efektīvi izmantojami polimērmateriālu īpašību uzlabošanai [1-3], līdz ar to pētījumi šajā virzienā ir aktuāli. Lieki minēt, ka nav veikti pētījumi, kas veltīti polimēru-spaļu nanokompozītiem.

Literatūras apskata daļā uzmanība pievērsta arī tvaika sprādziena auto-hidrolīzes (TSA) procesam un tā ietekmi uz biomasas komponentu strukturālajām, fizikālajām un ķīmiskajām izmaiņām. Padziļināta literatūras studēšana par TSA veikta, jo tā ir videi viena

no draudzīgākajām tehnoloģijām ar samērā vienkāršu darbības principu, taču, tai pat laikā, TSA efektīvi iedarbojas uz biomasas komponentēm. Publicētie pētījumi apliecina [4-6], ka TSA procesā lignocelulozes šķiedrās notiek ķīmiskas izmaiņas - būtiska lignocelulozes struktūras destrukcija, hemicelulozes frakciju hidrolīze, lignīna depolimerizācija, defibrilizācija un kristalizācijas līmeņa paaugstināšanās, līdz ar to TSA parasti izmanto kā biomasas priekšapstrādes metodi un tās komponentus var viegli atdalīt tālākai pārstrādei. Kopumā no publicētajiem pētījumiem par TSA jāsecina, ka šo procesu var izmantot videi draudzīgu NC pildvielu iegūšanai.

Turpmākā literatūras apskata daļā uzmanība pievērsta nanokompozītiem (NK), kas veidoti no diviem vai vairākiem materiāliem ar būtiski atšķirīgām fizikālām un ķīmiskām īpašībām, galvenokārt apskatot polimēru NK [7-9], to izveidi, īpašības un īpašību ietekmējošos faktorus, tādus kā pildvielas īpatnējo virsmu, dispersijas pakāpi un adhēziju ar matricu. Publicēto pētījumu analīze ļauj secināt, ka NK īpašības ietekmē arī tādi nozīmīgi faktori kā matricas un nanopildvielas materiāls, koncentrācija, izmērs, forma un nanopildvielas daļiņu orientācija matricā. Atkarībā no nanopildvielu ķīmiskajām īpašībām, tās ar polimēra matricu var būt gan savietojamas, gan nesavietojamas [10-12]. Celulozes nanopildvielas ir savietojamas ar hidrofilām polimēriem, tai skaitā PVS, ko nosaka celulozes sastāvā esošās hidroksilgrupas.

Turpmākā tekstā padziļināti apskatītas celulozes nanopildvielas un to iegūšana [13], jo tās ir zema blīvuma, bionoārdošas, biosaderīgas, ar augstiem stiprības rādītājiem un augstu izmēru attiecību, lielu īpatnējo virsmu, bez tam tās iespējams iegūt no dažādiem konkrētā reģiona augiem [14], nodrošinot ievērojamas ekonomiskās priekšrocības. Celulozes nanopildvielas ir vienas no populārākajām NK dabīgas izcelsmes nanopildvielām. Lai no celulozes materiāliem iegūtu celulozes kristāliskās formas, izmanto tādas metodes, kā skābes hidrolīzi [15], apstrādi ar oksidētāju [16], mehāniskās apstrādes [17], enzimatisko hidrolīzi [18], tvaika sprādzienu [19] vai to kombinācijas. Veikto pētījumu analīze ļauj secināt, ka NC iegūšanai galvenokārt izmanto agresīvas, videi kaitīgas metodes un vēl joprojām nav pilnībā izstrādāta videi draudzīga metode nanocelulozes iegūšanai.

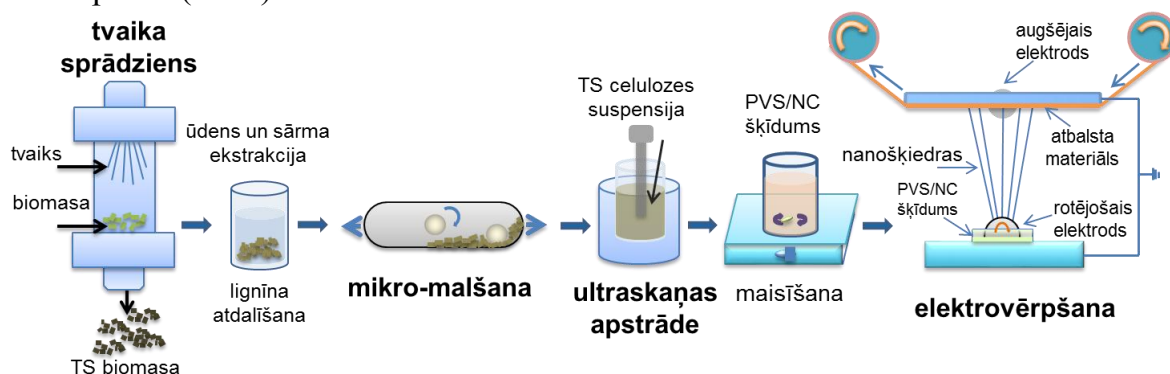
Samērā apjomīgs literatūras apskats liecina par pieaugošu pētnieku pievēršanos elektrovērpšanas (EV) metodei, atzīstot to par efektīvu polimēru nanošķiedru iegūšanai ar lielu virsmas laukuma attiecību pret tilpumu un daudzveidīgu struktūru integrēšanai filtrēšanas membrānās, sensoros, audu reģenerēšanai un citur, kur lielu nozīmi spēlē materiāla porainība un īpatnējā virsma. Apskatīti EV procesa norises ietekmējošie faktori un to loma uz šķiedru un tīmekļa morfoloģiju. Kopumā EV ietekmē pieliktais elektriskais lauks, attālums starp elektrodiem, apkārtējās vides temperatūra un daļējs spiediens, kā arī tādas polimēra šķīduma īpašības, kā polimēra molekulmasa, koncentrācija, vērpšanas šķīduma elektrovadītspēja, virsmas spraigums un viskozitāte. Literatūras apskatā izdalīti arī dažādi EV paveidi [20], pastiprinātu uzmanību pievēršot augstas produktivitātes bezadatas EV procesam, kā arī elektrovērpstu nanošķiedru kompozītu iegūšanai un īpašībām [21-23], secinot, ka ar mazāka izmēra nanostrukturētām daļiņām pildītu nanošķiedru iegūšana ir iespējama. Visbeidzot apskatīti EV materiālu lietojumu iespējas.

Kopumā no literatūras apskata iespējams secināt, ka pētījumi par videi draudzīgas metodes izstrādi nanocelulozes iegūšanai, kā arī elektrovērpstu PVS nanošķiedru kompozītu izstrādi kā armējošo komponenti izmantojot nanocelulozes kristāliskās struktūras ir aktuāli. Tāpat aktuāli ir attīstīt un optimizēt vidi saudzējošas tehnoloģijas nanomateriālu iegūšanai.

Videi draudzīgā ceļā iegūtas nanocelulozes elektrovērti PVS nanošķiedru kompozīti varētu būt tieši šāds materiāls.

Metodiskā daļa

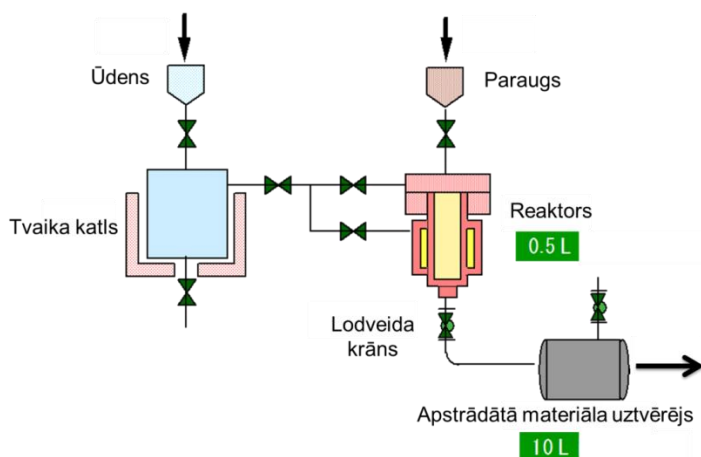
Piedāvātajā nanošķiedru kompozīta izveides tehnoloģiskajā secībā iekļauts: 1) šķiedru un spaļu sagatavošana tvaika sprādziena auto-hidrolīzei (TSA); 2) šķiedru un spaļu apstrāde TSA procesā; 3) TSA masas frakcionēšana; 4) celulozes defibrilizācija un disperģēšana ar ultraskaņu; 5) polimēra un nanocelulozes vērptomā šķīduma sagatavošana un 6) elektrovērpšana (1. att).



1. att. Nanošķiedru kompozīta iegūšanas tehnoloģiskā secība

Nanoceluloze (NC) iegūta no divu kaņepju šķirņu šķiedrām (Š) un spaļiem (S): „Pūriņi” (P) un „Bialobrzeskie” (B). Paraugu PŠ un BŠ šķiedras attīrītas un sagrieztas ~2 mm garos nogriežņos. PS un BS spaļi attīrīti un samalti firmas „Retsch” iekārtā ar sieta acu izmēriem 2 mm.

Kaņepju šķiedru un spaļu pirmapstrāde veikta eksperimentālā TSA iekārtā, kurā ietilpst tvaika ģenerators un reaktors (2. att). TSA iekārtā iepildīto ūdeni karsējot iegūst piesātinātu tvaiku, vienlaicīgi uzsilst arī reaktors. Pēc iestatīto parametru sasniegšanas reaktorā ievieto biomasu, pēc tam to hermētiski noslēdz. Zem spiediena esošais tvaiks no ģeneratora tiek ielaists reaktorā, kur vidēji 30 s laikā tiek sasniegti vajadzīgie apstrādes parametri: spiediens un temperatūra. Kad apstrādes laiks beidzies, atver lodveida krānu, pārtraucot biomasas auto-hidrolīzi; strauji samazinoties spiedienam, apstrādātais materiāls tiek defibrilizēts nonākot no reaktora uztvērējā (2. att).



2. att. Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes iekārta [4]

TSA apstrādes intensitāte raksturota ar rādītāju $\log R_0$, kas tiek apzīmēta kā reakcija koordināte un izsakāma ar vienādojumu (1) [24]:

$$R_0 = t * \exp \frac{(T-100)}{14,75} \quad (1)$$

kur, t – apstrādes laiks, min;
 T – temperatūra, °C.

Pēc TSA iegūtais materiāls frakcionēts saskaņā ar Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta „Eko-efektīvas biomasas konversijas” laboratorijā izstrādāto metodiku [25]. No eksperimenta plānā paredzēto variantu biomasas ūdens un sārma ekstrakcijas procesā atdalītas hemicelulozes, celuloze un lignīns, un noteikts to daudzums.

Lai sagrautu šķiedru aglomerātus, kas strauji izveidojas pēc ekstrakcijas un žāvēšanas, paraugi malti 10 minūtes lodīšu dzirnavās. Viendabīgai celulozes suspensijas homogenizācijai ūdens vidē veikta 30 minūtes ilgstoša ultraskaņas apstrāde.

Verpjamā šķīduma pamatkomponentes PVS (Moviol 28-99, Mw ~ 145000, Polyvinilalkohol 28-99, polimerizācijas pakāpe ~3300, acetilgrupu atlikumi 0.2-1.0% no Sigma Aldrich) granulu aprēķinātais daudzums tiek izšķīdināts ūdenī un homogrnizēts ar magnētisko maisītāju (2 h; 80 °C). Nanocelulozes kā pildvielas koncentrācija kompozītā variēta robežās no 1 – 25 % no kopējās kompozīta veidojošo materiālu koncentrācijas.

Pirms elektrovērpšanas sagatavotajiem paraugu šķīdumiem tiek noteikta viskozitāte un elektrovadītspēja.

Elektrovērpšana veikta izmantojot firmas *Elmarco* laboratorijas tipa bezadatas (atklātas šķīduma virsmas) elektrovērpšanas iekārtu Nanospider LAB 200 ar cilindrisku veltņtipa elektrodu. Elektrovērpšanas procesa parametri sakopoti 1. tabulā. Elektrovērpšana veikta bez atbalsta materiāla padeves ātruma ar intervāliem 15-30 sekundes, kopā 5 min un ar atbalsta materiāla padeves ātrumu 0,2 m/min, 5 kārtās.

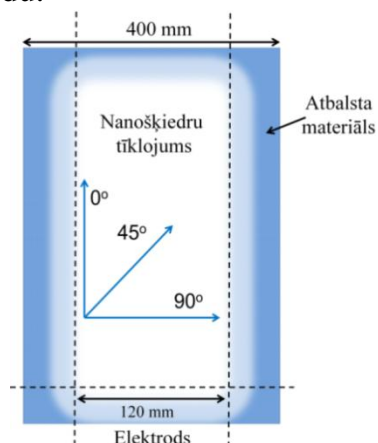
1. tabula.

Elektrovērpšanas procesa parametri

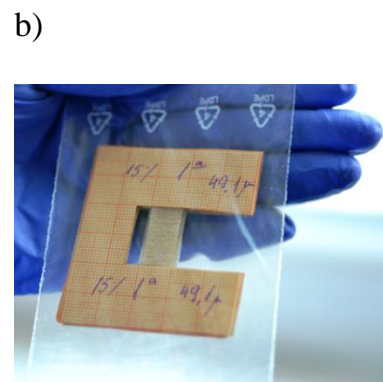
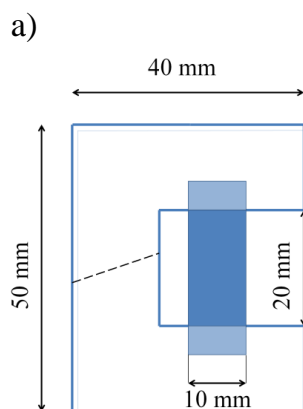
Elektroda garums (mm)	145
Elektroda diametrs (mm)	20
Elektroda griešanās ātrums (apgr./min)	4
Attālums starp elektrodēm (mm)	120-180
Spriegums (kV)	60-70
Gaisa relatīvais mitrums (%)	~30
Temperatūra (°C)	22 ± 0,5

Iegūto materiālu raksturošanai izmantota Furjē infrasarkanā staru spektroskopija (FTIR, ATR-FTIR), rentgena staru difraktometrijas analīze (RTG), atomspēku (AFM) un skenējošā elektronu mikroskopija (SEM), enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektroskopija (EDX) un transmisijas elektronmikroskopija (TEM), kā arī noteiktas optiskās, kalorimetriskās, mehāniskās īpašības un izvērtēta nanotīmekļu šķīdība ūdenī.

Eksperimentu laikā noteikta sagraušanas stiepes stiprība (σ_{st}), elastības jeb Junga modulis (E) un relatīvais pagarinājums (ϵ). Testu paraugi sagatavoti no diviem tīmekļu tipiem ar atšķirīgiem vērpsšanas parametriem: 1) substrāta padeves ātrumu 0,2 m/min; testēšanas virzieni paralēli, perpendikulāri un diagonāli attiecībā pret elektrodu (3. att.); 2) bez padeves ātruma, vērpojot uz vietas 5 min (testēšanas virziens paralēli elektrodam). Vidējais paraugu biezums dažādām kompozīcijām $\sim 100 \mu\text{m}$. Katram nanokompozītam sagatavoti 10 papīra šablonā iestiprināti paralēlie paraugi (4. att., b). Lai pierādītu nanošķiedru izotropiju noteikti stiepes stiprības rādītāji dažādos virzienos, attiecībā pret elektrodu.



3.att. Paraugu izgriešanas virzieni



4.att. Parauga parametri un testēšanai sagatavots paraugs

Rezultāti un to izvērtējums

Kaņepju šķiedru un spaļu ķīmisko komponentu sastāvs pēc TSA svārstās atkarībā no R_0 . Pēc TSA ($\log R_0=3,53 - 4,45$) šķiedras un spaļi ekstrahēti ar ūdeni, kurā izšķīda ūdens ekstrakcijas procesā atdalītas hemicelulozes, kā arī niecīgos daudzumos hidrolizētā celuloze un mazmolekulārie fenoli [26]; 7,3 – 8,8 % (šķiedrām) un no 6,3 – 13,2 % (spaļiem) no sākotnējās biomasas. Atlikušo masu pakļaujot sārma ekstrakcijai šķīdumā pāriet šķīstošais lignīns un ūdenī nešķīstošā hemiceluloze [27] no 4,5 – 7,1% (šķiedras) un 20,9 – 29,6% (spaļi) no sākotnējās biomasas masas pirms TSA. Sekojošā procesā izgulsnējot sārma šķīdumu ar sālsskābi un nofiltrējot iegūst TSA lignīnu [336].

No TSA ($\log R_0=3,53$) šķiedru masas izdalītā lignīna ir vismazāk (0,75%), bet no TSA ($\log R_0=3,98$) un TSA ($\log R_0=4,45$) masas iegūtais lignīns attiecīgi sastāda 2,5 un 3,7%, kas ir mazāk nekā puse pirms TSA (PŠ 8%). Tas nozīmē, ka atlikusī lignīna daļa vēl joprojām ir saglabājusies šķiedru struktūrā.

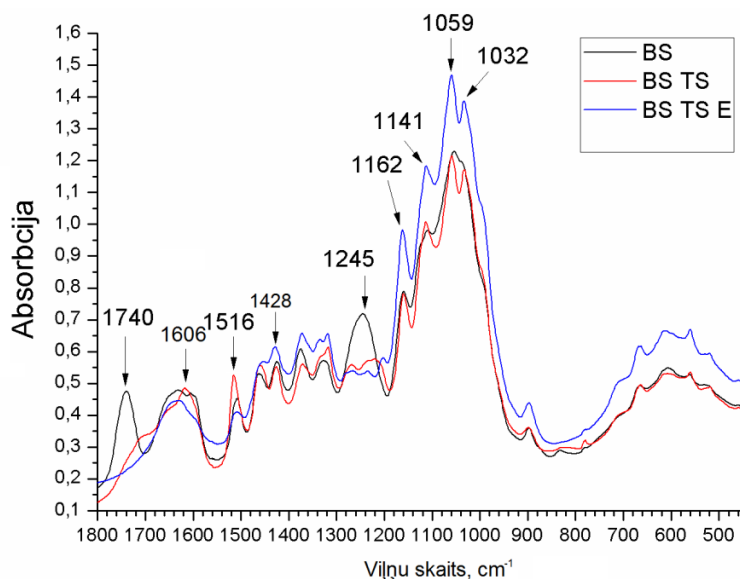
No TSA ($\log R_0=3,98$) spaļu masas izdalītā lignīna daudzums svārstās robežās no 13 līdz 17%, bet no TSA ($\log R_0=4,45$) iegūtais lignīns attiecīgi no 18,1% līdz 22,3% , kas ir tuvu kaņepju šķirnes „Pūriņi” spaļos noteiktajam lignīna daudzumam – 22,9%. Tas ļauj secināt, ka ar TSA apstrādei sekojošu biomasas frakcionēšanu iespējams atdalīt $\sim 97\%$ spaļos esošā lignīna, ja ir pietiekošs TSA apstrādes bargums, kā arī izkristalizējas iespēja regulēt atlikušā lignīna saturu šķiedrās, ja tas nepieciešams.

Savukārt izsekojot celulozes komponentes šķiedrās, konstatēts, ka pie barguma parametra $\log R_0=3,53$ celuloze sastāda 76,6% no sakontējās biomasas, kurā pirms apstrādes konstatētais celulozes saturs bija tikai 64,2%. Pastiprinot apstrādes bargumu TSA

($\log R_0=3,98$) un TSA ($\log R_0=4,45$) celuloze sastāda attiecīgi no 65,9 % – 68,7% no absolūti sausas biomasas.

Spaļu paraugos pie barguma parametra $\log R_0=3,98$ TSA celulozes saturs svārstās robežās no 43% līdz 48,4% no sakontējās biomasas (45%). Pie TSA barguma parametra $\log R_0=4,45$ tās daudzums samazinās variējot robežās no 38% līdz 43 % no a.s. biomasas. Tas nozīmē, ka TSA celulozē, visticamāk, vēl paliek TSA lignīns, kas pilnībā neizšķīst sūrmā un ka TSA procesā kaņepju biomasas komponenti (celuloze un lignīns) saglabājas, bet izmainās (modificējas) to iekšējā struktūra.

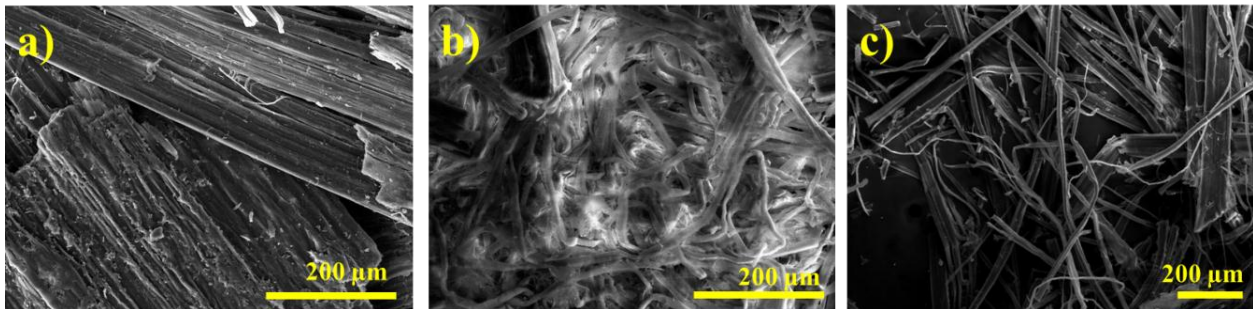
Kaņepju spaļu un šķiedru FTIR analīze apstiprina izmaiņas ķīmiskajā struktūrā pēc TSA, ūdens un sārma ekstrakcijas (5.att.): FTIR spektrus pēc TSA apstrādes parādās celulozei raksturīgās maksimumu intensitātes (1059 un 1032 cm^{-1}), kas pēc sekojošas ūdens un sārma ekstrakcijas ievērojami palielinās [28]. Savukārt karbonilsavienojuma maksimums pie 1740 cm^{-1} (C = O saišu svārstības, esteru karbonilgrupu grupu svārstības) [29] pēc TSA samazinās norādot uz pektīnu, vasku un hemiceluložu komponentu destrukciju, pavisam izzūdot pēc sekojošas ūdens un sārma ekstrakcijas (5. att.). Pēc TSA arī lignīna raksturīgie maksimumi pie 1428 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} (raksturīga aromātiskām C–H plaknes deformācijām siringilvienībās) un 1606 cm^{-1} (C=O saišu svārstības) [30] ievērojami samazinās un vērojama korelācija ar lignīna spektra smaiļu intensitātes kritumu šķiedrās pēc ūdens un sārma ekstrakcijas ((BS TS E) 5.att.)



5. att. FTIR spektrs BS spaļiem, pēc TS ($\log R_0=4,45$) (BS TS) un pēc ūdens un sārma ekstrakcijas (BS TS E) spektra amplitūdā $1800\text{-}450\text{ cm}^{-1}$

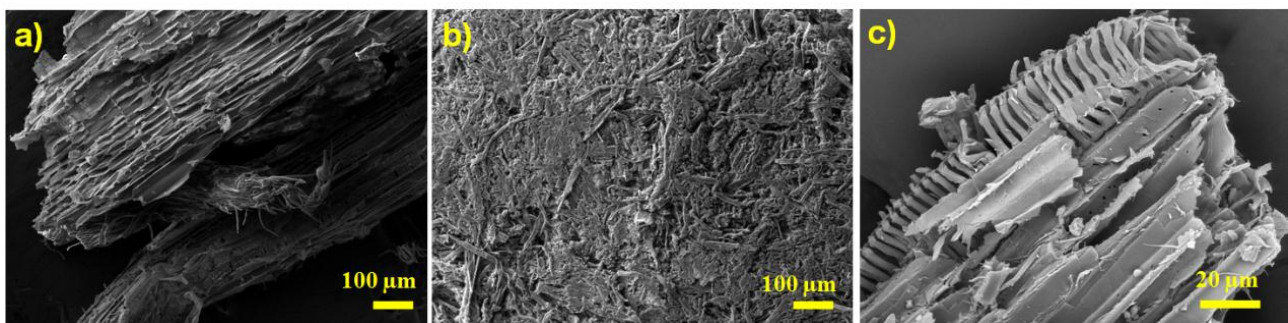
SEM mikrogrāfijas ar galvenajām kaņepju spaļu vizuāli konstatējamām izmaiņām pēc TSA un sekojošas ekstrakcijas ar ūdeni un sārma parādītas 6. att. Neapstrādātu šķiedru struktūra ir viengabalaina (6. att., a), mikrogrāfijās pēc TSA ($\log R_0=4,45$) apstrādes (6. att., b) redzams, ka daļa šķiedru kūlīšu ir sadalījušies līdz mazākiem izmēriem, līdztekus vēl joprojām samērā liels ir šķiedru kūlīšu īpatsvars ar izmēriem $20\text{ }\mu\text{m}$ un pat vairāk, kas liecina, ka apstrādes režīma intensitāte nav bijusi pietiekoša un vienmērīga, lai sadalītu visus šķiedru kūlīšus; bez tam uz šķiedru/kūlīšu virsmas redzams TSA laikā izdalījušos amorfo komponentu nevienmērīgs slānis. Pēc ūdens un sārma ekstrakcijas (6. att., c), TSA procesā izdalīto vielu slānis uz šķiedru virsmas ir ievērojami samazinājies un novērojama šķiedru

virsmā ar izteiktu mikrofibrilu strukturējumu, jo ūdens un sārma ekstrakcijas laikā no paraugu virsmas tiek atdalīta lielākā daļa lignīna.



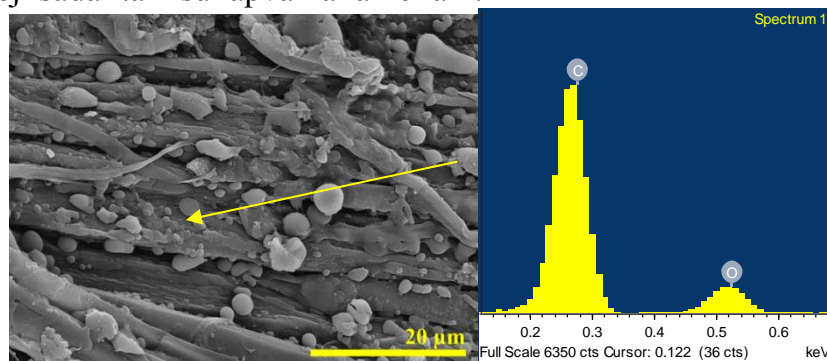
6.att. PŠ SEM mikrogrāfijas pirms TSA (a), pēc TSA ($\log R_0 = 4,45$) (b) un pēc ūdens un sārma ekstrakcijas (c)

Mehāniskās atdalīšanas procesā spaļu (PS) struktūra tiek sagrauta (7. att., a), uz virsmas labi saskatāmas paralēlas šķiedras un trauku elementi. Pēc TSA ($\log R_0 = 4,45$) kompleksi tiek sagrauti dziļākā līmenī (7.att., b), novērojama šķiedru defibrilizācija mazākos šķiedru kūļos, atsevišķās šķiedrās un to fragmentos. Šķiedru kūļi uzreiz pēc TSA ir elastīgi un viegli sagraujami, bet pēc žāvēšanas novērojama cieša adhēzija starp atsevišķajām šķiedrām (7. att., b). Lielākā palielinājumā novērojami atsegti trauku fragmenti (7. att., c).



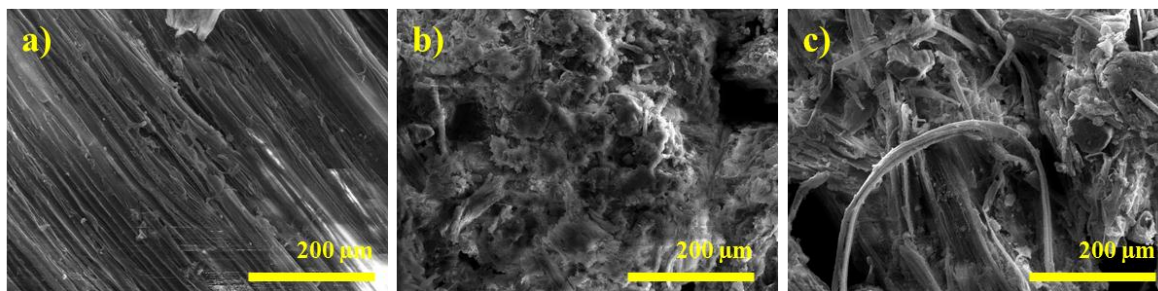
7.att. Kaņepju spaļu SEM mikrogrāfijas pirms TSA (a) un pēc TS (235 °C, 32 bar, 3 min) (b; c)

TSA apstrādes laikā uz šķiedru virsmas novērojami sfēriski veidojumi (8. att.). Veicot EDX analīzi iespējams secināt, ka sfēriskie domēni galvenokārt satur oglekli, kas ir gan lignīna, gan hemicelulozes sastāvā. TSA procesā lignīnam ir tendence sadalīties un nogulsnēties sfērisku daļiņu veidā uz ārējo un iekšējo šūnu virsmas, kā arī šūnu sieniņu iekšpusē, starp daļēji sadalītām šūnāpvalka lamellām.



8. att. Kaņepju spaļu SEM mikrogrāfija un parauga EDX analīze pēc ($\log R_0=4,45$)

Mehāniskā malšana pirms TSA palielina spaļu paraugos sīko daļiņu, sarauto šķiedru un to fragmentu saturu, kā arī veselu mazo šķiedru saturu (9. att. b un c).

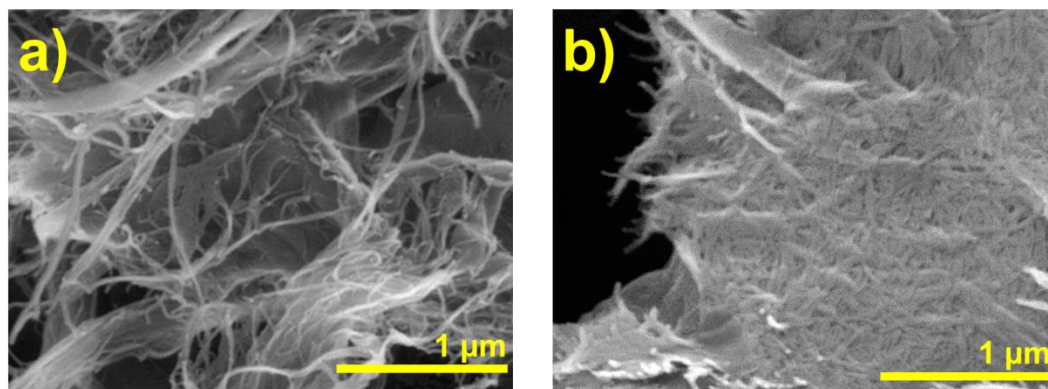


9. att. Maltu kaņepju spaļu SEM mikrogrāfijas pirms TSA (a), pēc TSA ($\log R_0=4,45$) (b) un pēc ūdens un sārma ekstrakcijas (c)

Labākos rezultātus iespējams iegūt veicot kaņepju šķiedru un spaļu TSA pie barguma parametra $\log R_0=4,45$ ar sekojošu ūdens un sārma ekstrakciju, kas ļauj atdalīt uz šķiedru virsmas esošo lignīnu. Pie zemākas barguma parametra vērtības nenotiek pietiekoši efektīva produktu sadalīšana, bet pie augstākiem barguma parametriem novērojama dabīgo šķiedru produktu destrukcija. TSA apstrādei labāk pakļaujas kaņepju spaļi, kas skaidrojams ar to poraināko struktūru un atšķirīgo ķīmisko sastāvu (kaņepju spaļos ir lielāks lignīna un hemicelulozes saturs, kas efektīvi atšķēļas TSA laikā). TSA iedarbības efektivitāti uz kaņepju spaļiem iespējams uzlabot kaņepju spaļus iepriekš samālot, kā arī konstatēts, ka kaņepju auga šķirnei nav būtiska ietekme uz TSA procesa iznākumu. No rezultātiem kopumā iespējams secināt, ka nanoizmēru pildvielu iegūšanai turpmāk izmantojami TSA apstrādāti spaļi, kas pirms apstrādes samalti.

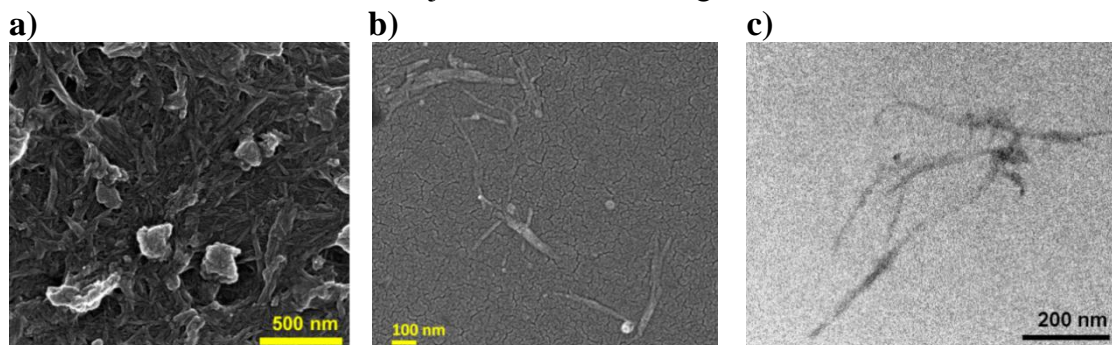
Tā kā būtiskas kaņepju šķirnes specifiskas izsauktas atšķirības TS un sekojošām apstrādēm pakļautajos paraugos netika novērotas, turpmākajos pētījumos lietoti šķirnes „Pūriņi” spaļi, jo tā kā vietēja kultūra ir piemērota audzēšanai Latvijas klimatiskajos apstākļos, kas arī bija viens no izvēles kritērijiem.

Pirms šķīdumu sagatavošanas elektrovērpšanai apstrādātie spaļi pēc mikro-malšanas pakļauti disperģēšanai ūdens vidē ar ultraskaņu (US), tādējādi uzlabojot koloidālas sistēmas stabilitāti un vēl vairāk samazinātu to veidojošo struktūru izmērus. 10. attēla a un b mikrogrāfijās viegli ievērot, ka pēc US apstrādes veidojas nanoizmēra lineāras nanostruktūras.



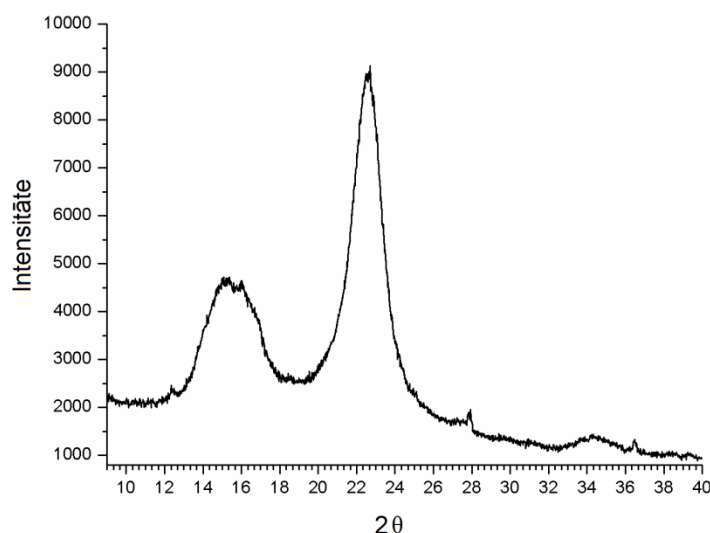
10. att. Ar TSA un ultraskaņu apstrādātu kaņepju šķiedru (a) un spaļu (b) SEM mikrogrāfijas

No spaļiem iegūta NC lielākā palielinājumā apskatāma 11. attēlā. NC raksturošanai uzņemti TEM un AFM attēli, novērojama NC tieksme aglomerēties.



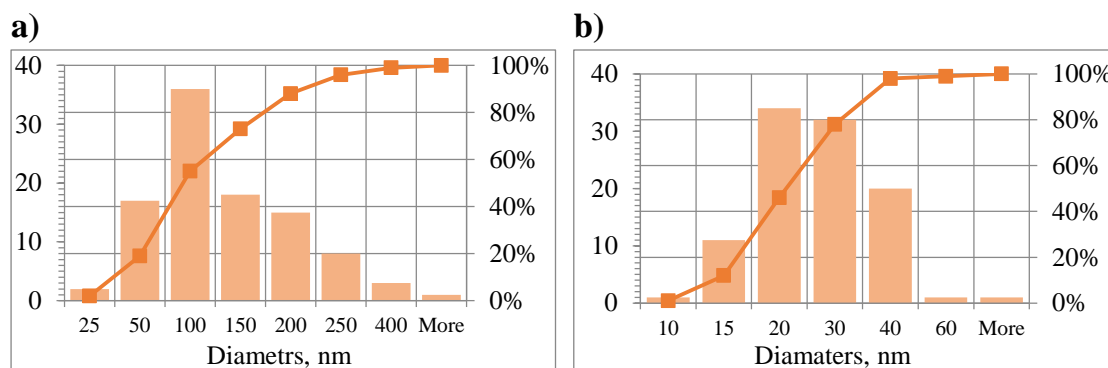
11. att. Kaņepju spaļu nanocelulozes SEM (a;b) un TEM mikrogrāfijas (b)

Lai novērtētu kaņepju NC kristāliskās celulozes struktūras izmaiņas pēc TSA, mikro-malšanas bumbu dzirnavās un ultraskaņas apstrādes veikta rentgenstaru difraktometrija (12. att.), noteikta NC kristāliskuma pakāpe. Difraktogrammā novērojams izteikts difrakcijas maksimums pie $22,5^\circ$, norādot uz celulozes I struktūras saglabāšanos un attiecīgi noteiktu kristāliskuma pakāpi 79,2 %.



12. att. Kaņepju spaļu NC rentgenstaru difraktogramma

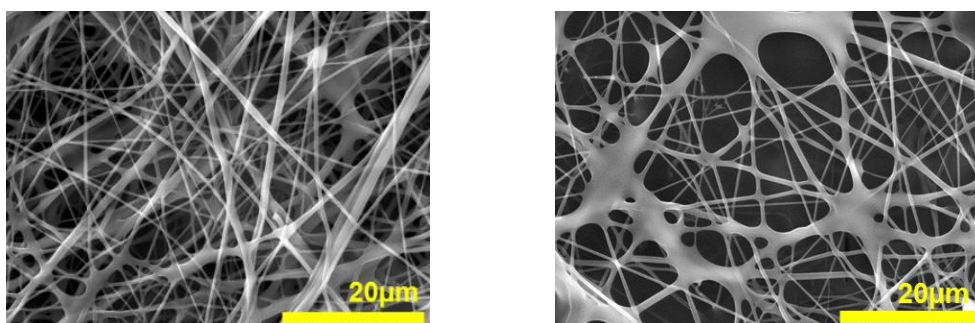
Analizējot kaņepju spaļu un šķiedru nanoizmēru celulozes diametru sadalījumu pēc US apstrādes konstatējams, ka no kaņepju šķiedrām iegūtu NC diametri variē robežās no 24 līdz 400 nm (13. att. a), 60 % šķiedru diametrs nepārsniedz 100 nm, vidējais aritmētiskais diametrs 115 ± 8 nm pārbīdīts nedaudz uz lielāko diametru pusi ņemot vērā, ka nelielā daudzumā (~22 %) saglabājušies nepietiekoši sašķelti šķiedru kompleksi ar diametriem robežās no 250 līdz 400 nm. No spaļiem iegūtu NC šķiedru diametri (13. att. b) variē robežās no 9 līdz 40 nm, 80 % šķiedru diametri nepārsniedz 30 nm, vidējais aritmētiskais diametrs 25 ± 1 nm. Ņemot vērā ievērojami mazāko spaļu šķiedru vidējo diametru un salīdzinoši šauru diametru variācijas intervālu, nanovērpšanai vairāk piemērotas ir no spaļiem iegūtās šķiedras.



13. att. Kaņepju šķiedru (a) un spaļu (b) diametru histogrammas

No spaļiem iegūtu NC garums pēc US apstrādes variē robežās no 142 līdz 319 nm ar vidējo aritmētisko vērtību 216 ± 16 nm. Iegūto šķiedru izmēru attiecība 9 atbilst celulozes nanofibrilu izmēriem pēc TAPPI standarta [31].

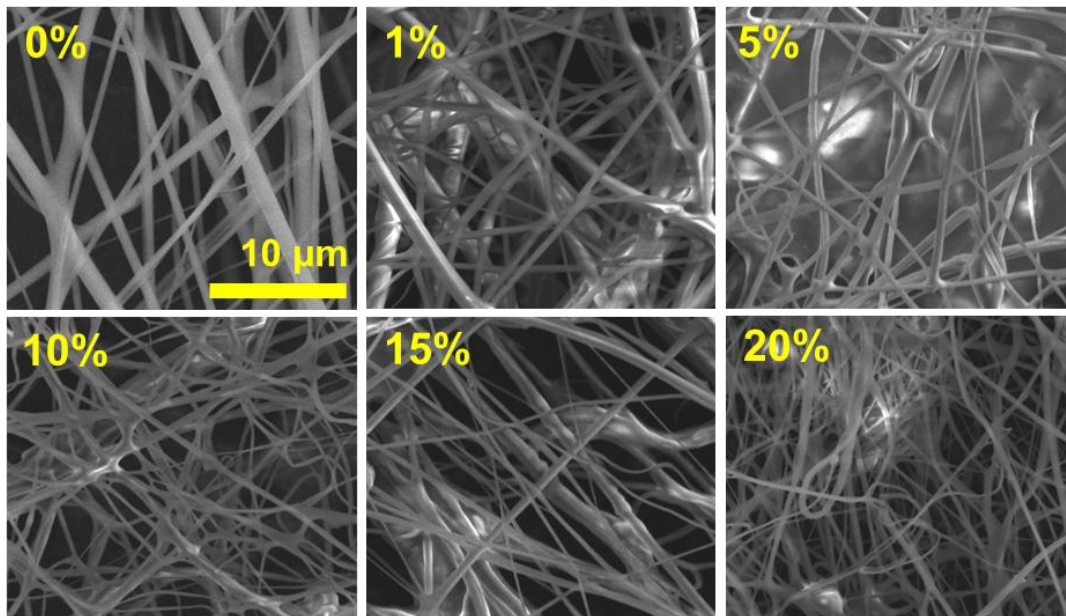
Turpmāk darbā veikta PVS nanošķiedru un ar NC modificētu PVS nanošķiedru elektrovērpšana. PVS šķīduma koncentrācijas, attāluma starp elektrodiem un pievienotās NC koncentrācijas ietekme uz šķiedru morfoloģiju izsekojama 14. un 15. attēlā. Ja PVS koncentrācija vērpšanas šķīdumā bija zemāka par 6 mas%, elektrovērpšanas process nenotika un šķiedras neveidojās.



14. att. PVS nanošķiedru tīmekļu morfoloģija vērpjot pie 16 cm (a) un 12 cm (b) attāluma starp elektrodiem.

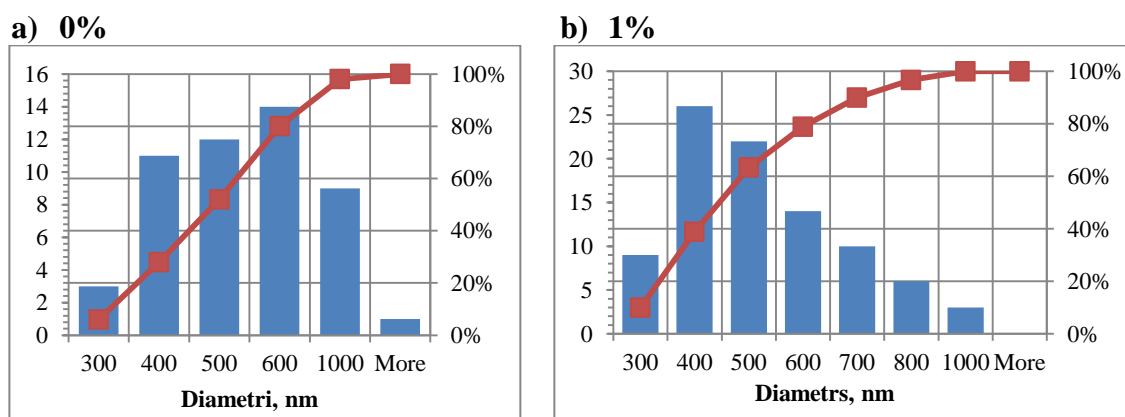
Vienmērīgs elektrovērpšanas process noritēja no 8 – 10 mas% PVS šķīdumiem un optimāla attāluma starp elektrodiem (16 cm). Šis attālums nodrošināja homogēna nanošķiedru tīmekļa izveidošanos (14. att., a); samazinot attālumu starp elektrodiem (12 cm) nanošķiedru tīmeklī rodas daudz vairāk tādi defekti kā saplūdušas šķiedras, sabiezējumi un plēves (14. att., b). Savukārt palielinot attālumu starp elektrodiem virs 16 cm vērpšanas procesā radās šķiedru plūsmas pārrāvumi.

PVS/NC nanošķiedru mikrogrāfijās (15. att.) var izsekot, kā mainās šķiedru tīmekļa morfoloģija mainoties NC koncentrācijai: ar NC nemodificētās PVS šķiedras ir ievērojami rupjākas un gludākas nekā ar NC modificētās šķiedras; palielinoties NC koncentrācijai vērpjamajā šķīdumā vērojams šķiedru diametru samazinājums, kā arī veidojas mazāks skaits saplūdušu nanošķiedru.



15. att. Nanotīmekļu morfoloģija atkarībā no NC satura (0 – 20 mas%)

Nanošķiedru sadalījuma analīzei pa izmēru frakcijām izveidotas histogrammas, kas iegūtas no vismaz 100 diametru mērījumiem piecās SEM mikrogrāfijās (16. att., 17. att. un 18. att.). PVS šķiedru diametri variē robežās no 211 līdz 1108 nm (16. att., a), 50 % šķiedru diametri pārsniedz 500 nm, kā arī modālais diametrs 600 nm pārsniedz vidējo aritmētisko diametra vērtību 505 ± 23 nm, kas liecina par lielu šķiedru īpatsvaru ar diametriem robežās no 500 līdz 1108 nm. Tas nozīmē, ka PVS šķiedras ir samērā rupjas, uz savācošās virsmas veidojas saplūdušas šķiedras, kas izsauc diametru sadalījuma centra pārbīdi uz labo (lielo diametru) pusi. Diametru sadalījuma raksturs ievērojami mainās pat tad, ja vērējamajam šķīdumam nedaudz pievienota NC (16. att., b): ar NC saturu 1 mas% diametri variē robežās no 196 līdz 985 nm, modālo diametru intervāls pārvietojies no 600 nm uz 400 nm un ir mazāks par vidējo aritmētisko diametru 471 ± 17 nm, kas liecina, ka sadalījuma centrs pārvietojies uz mazāku šķiedru diametru pusi, 62 % šķiedru diametri nepārsniedz 500 nm.

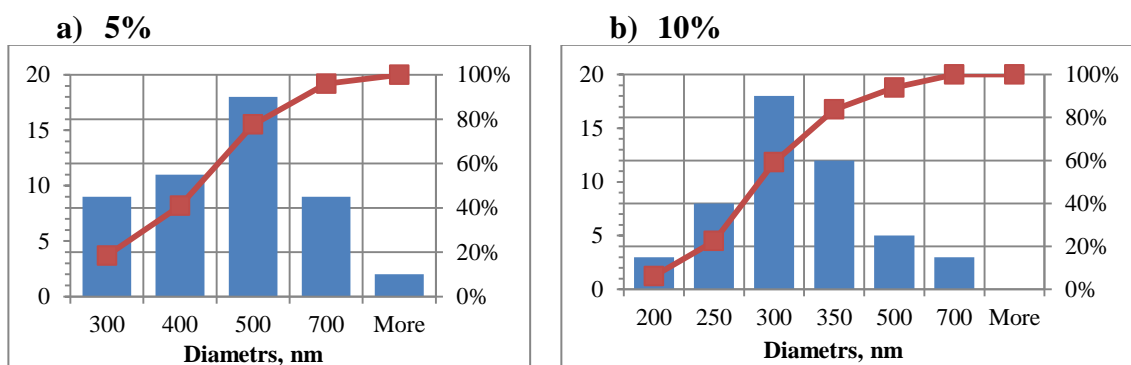


16. att. PVS (a) un PVS/NC 1mas% (b) šķiedru diametru histogrammas

Palielinot NC saturu līdz 5 mas% (17. att., a) samazinās šķiedru diametru izmaiņu augšējā robeža līdz 868 nm, līdz 40 % pieaug šķiedru īpatsvars, kas nepārsniedz 400 nm un

77 % šķiedru diametrs nepārsniedz 500 nm, vidējais aritmētiskais diametrs 440 ± 21 nm ir samazinājies salīdzinājumā ar iepriekšējo variantu par 13 %.

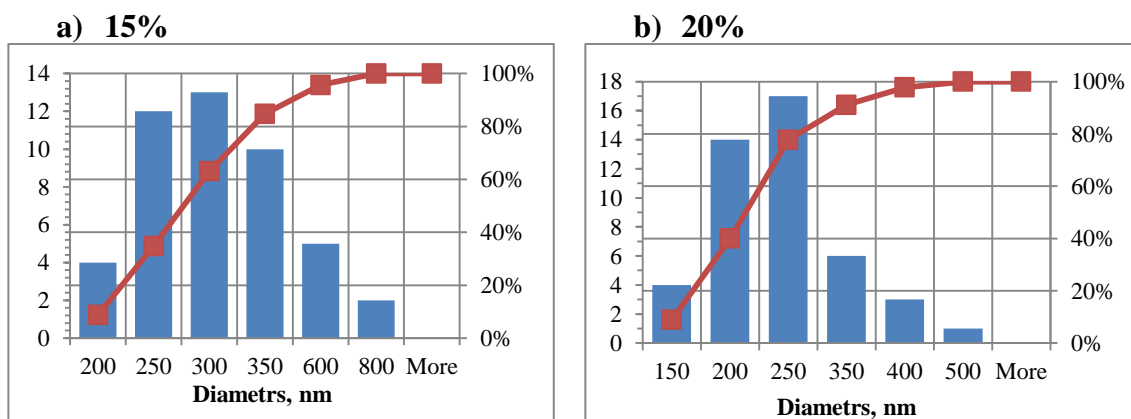
Šķiedru diametru ar NC saturu 10 mas% sadalījums (17. att., b) turpina pārvietoties virzienā uz mazākiem diametriem, kas variē robežās no 181 līdz 651 nm, 58 % šķiedru diametri nepārsniedz 300 nm, 82 % šķiedru diametri nepārsniedz 350 nm, vidējais aritmētiskais diametrs 304 ± 14 nm atrodas modālajā intervālā, kas liecina, ka diametru sadalījums tuvojas normālajam sadalījumam, pavisam neliels procents šķiedru pārsniedz 500 nm.



17. att. PVS/NC 5 mas% (a) un 10 mas% (b) šķiedru diametru histogrammas

Palielinot NC saturu līdz 15 mas%, diametru izmaiņu robežas (179 - 730 nm) nav mainījušās (18. att., a), taču palielinājies trīs centrālo intervālu īpatsvars, vidējais aritmētiskais diametrs 305 ± 18 nm atrodas modālajā intervālā, 63 % šķiedru diametri nepārsniedz 300 nm, 83% šķiedru diametri nepārsniedz 350 nm.

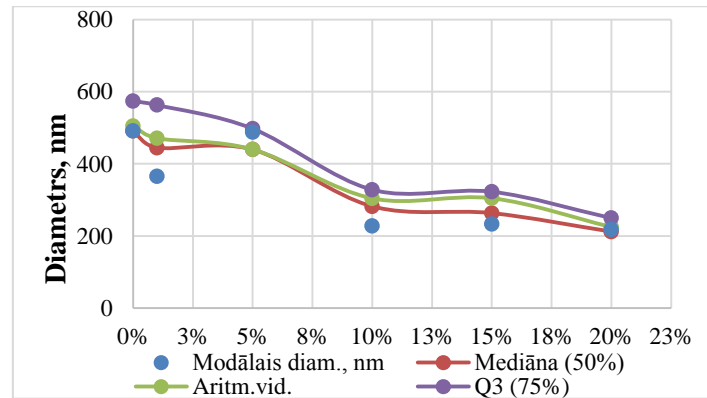
Šķiedru diametru sadalījuma, kas iegūtas no PVS/NC vērptamā šķīduma ar 20 mas% NC (18. att., b), raksturīgākā atšķirība ir tā, ka 78% šķiedru diametri atrodas intervālā no 83 līdz 250 nm, vidējais aritmētiskais šķiedru diametrs 225 ± 10 nm atrodas modālajā intervālā un ir samazinājies par 55 % vai 2,44 reizes salīdzinājumā ar PVS šķiedru diametru, šķiedru īpatsvars ar diametriem, kas pārsniedz 400 nm, ir niecīgs



18. att. PVS/NC 15 mas% (a) un 20 mas% (b) šķiedru diametru histogrammas

19. attēla grafikos līdztekus apskatītajiem šķiedru diametru sadalījumu raksturojošiem parametriem pievienota mediāna, kā arī kvartīlis Q3, kas ir diametrs, ko

nepārsniedz 75% ($\frac{3}{4}$) šķiedru diametri. Visas līknes grafikā apliecina tendenci, ka pievienojot PVS vērpijamajā šķīdumā NC šķiedras, šķiedru diametrus raksturojošie parametri samazinās, pie nelielām NC koncentrācijām līdz 10 mas% strauji, stabilizējas, ja NC saturs atrodas robežās no 10 līdz 20 mas%

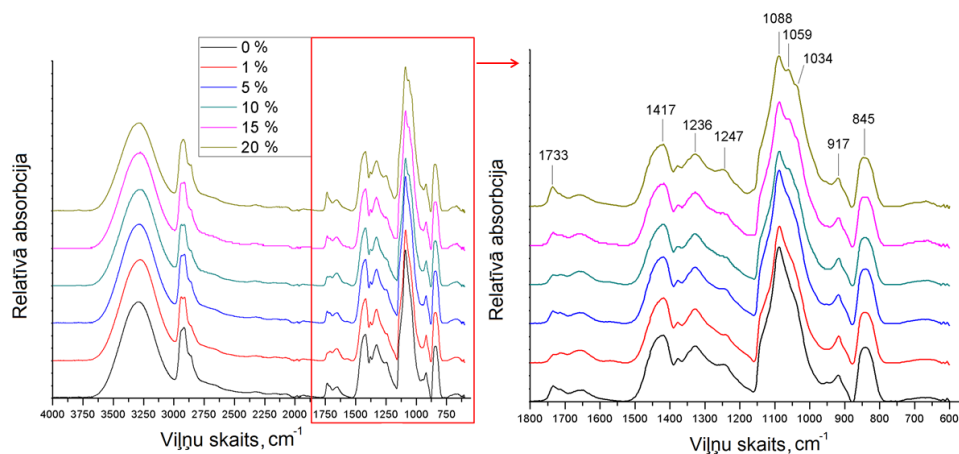


19. att. Elektrovērpto šķiedru diametru raksturojumi atkarībā no NC satura

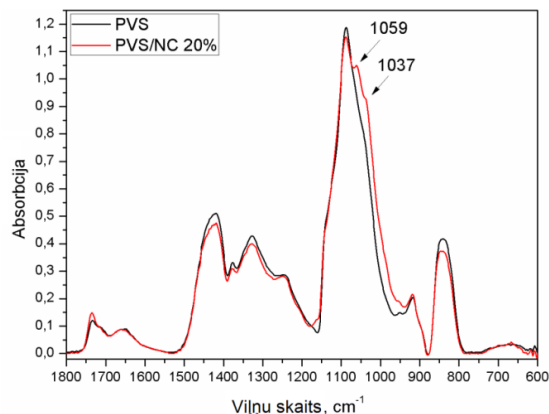
Vadoties no iegūto šķiedru diametrus raksturojošiem parametriem un ņemot vērā, ka šķiedru diametrs ir viens no svarīgākajiem rādītājiem šķiedru gala lietojumos, par optimālām uzskatāmas NC koncentrācijas robežās no 10 mas% līdz 20 mas% PVS/NC vērpijamās šķīdumos vērpišanai ar veltņa tipa elektrovērpišanas iekārtām.

No FTIR spektriem var secināt (20. att.), ka NC koncentrācijas pieaugums PVS šķīdumā izmaina PVS ķīmiskās saites un molekulāro konfigurāciju, kā rezultātā novērojamas atšķirības absorbcijas joslu intensitātē un novietojumā, pierādot NC esamību PVS nanotīmeklī. Paaugstinoties NC saturam nanotīmeklī, novērojama absorbcijas signālu 1034 un 1059 cm^{-1} intensitātes paaugstināšanās, kas raksturīga celulozes C-O saišu svārstībām (20. att., a). Īpaši izteikta absorbcijas signālu intensitāte vērojama PVS/NC 20 mas% (20. att., b). Signāli viļņu garuma diapazonā no 1733-1713 cm^{-1} attiecināmi uz acetilgrupu C-O un C=O saišu svārstībām PVS matricā [23], uzrādot vienlīdzīgi intensīvu absorbciju visos paraugos (20. att., a).

a)

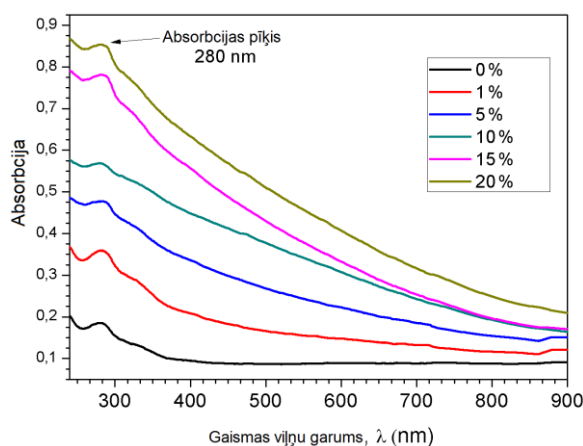


b)

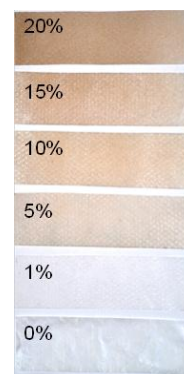


20. att. ATR-FTIR spektrs PVS nanotīmeklim un PVS/NC nanošķiedru kompozītiem (a) un PVS/NC 20 mas% nanošķiedru kompozītam (b)

UV diapazonā līdz ~ 300 nm viļņu garumiem PVS/NC nanošķiedru kompozītu absorbācija pieaug (21. att.), palielinoties NC saturam nanokompozīta pavedienā. Tas ir skaidrojams ar nešķīstošu lignīnu klātbūtni NC pēc sārma ekstrakcijas. No 22. attēlā redzamajām nanotīmekļu fotogrāfijām pamanāms, ka pieaugot NC koncentrācijai, mainās arī nanokompozītu krāsa no baltas 0 mas% līdz samērā izteikti gaiši brūnai 20mas% kompozītam.

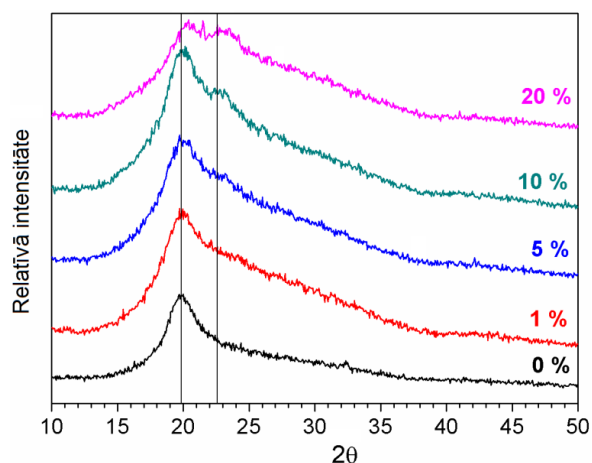


21. att. PVS un PVS/NC nanošķiedru kompozītu tīmekļu spektri ultravioletās un redzamās gaismas apgabalā



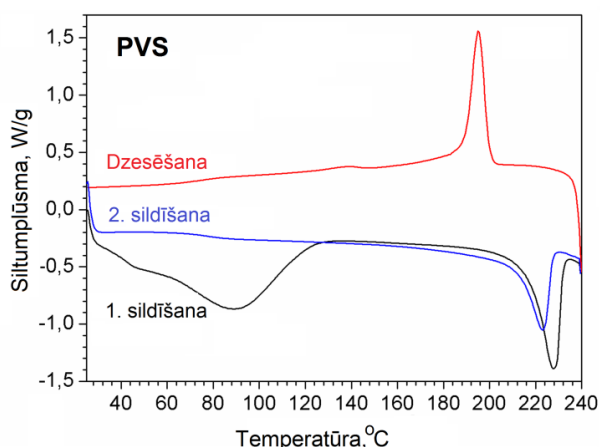
22. att. PVS un PVS/NC nanošķiedru kompozītu tīmekļu fotogrāfijas

23. attēlā parādītās PVS un PVS/NC elektrovērtu nanošķiedru kompozītu (0-20 mas%) rentgenstaru difraktogrammas atklāj PVS raksturīgo virsotni pie $2\theta = 19.8^\circ$ [32], kā arī PVS/NC nanotīklojuma (1-20 masas%) pievienoto intensitātes virsotni ap $2\theta = 22.5^\circ$, kas ir tipiska celulozes I struktūrai [33]; tās intensitāte palielinās palielinoties NC saturam, PVS raksturīgajai virsotnei atbilstošā intensitāte samazinās attiecībā pret pārējo spektra fonu, līdz gandrīz pilnībā atbilst NC apliecinošajai intensitātes virsotnei pie $2\theta = 22.5^\circ$, ja NC koncentrācija kompozītpavedienā sasniedz 20 mas%.



23. att. Rentgenstaru difraktogrammas PVS un PVS/NC elektrovērtu nanošķiedru kompozītu (0- 20 mas%) paraugiem

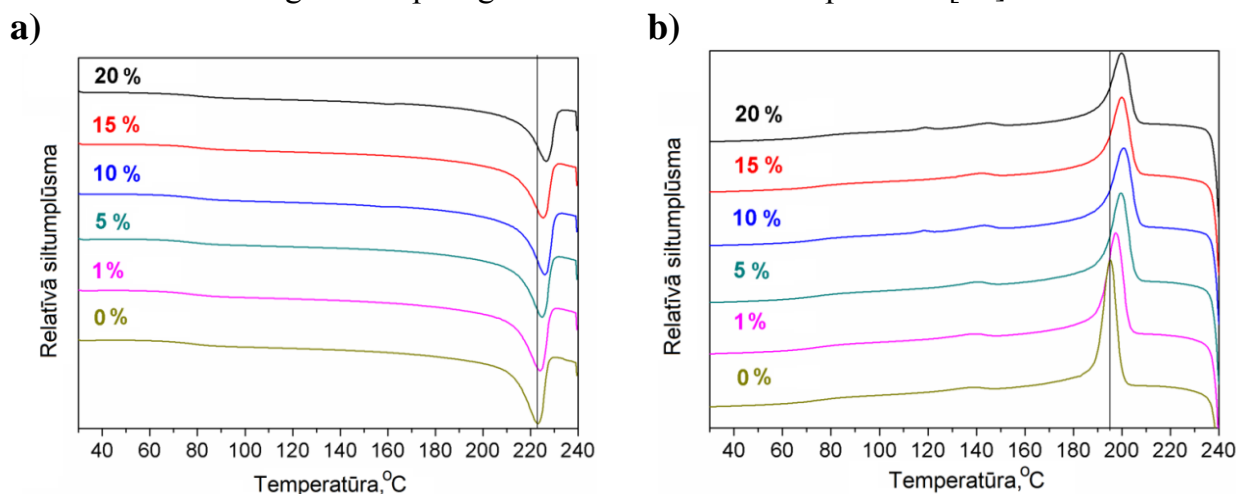
DSK līknes uzņemtas ar mērķi noteikt elektrovērtu nanokompozītu stiklošanās temperatūru (T_g), kušanas temperatūru (T_m), kristāliskuma pakāpi (χ_c) un kristalizācijas temperatūru (T_c) [34]. Elektrovērtu PVS nanotīmekļa DSK līknes pirmajā karsēšanas ciklā, dzesēšanas ciklā un otrajā karsēšanas ciklā attēlotas 24. attēlā. Pirmajā karsēšanas ciklā DSK līkne uzrāda plašu endotermu temperatūru diapazonā no 40 līdz 120 °C; tas norāda uz saistītā ūdens klātbūtni nanošķiedrās, kas liedz precīzi interpretēt DSK pārejas temperatūras, tādēļ veikts otrais sildīšanas cikls. Otrajā sildīšanas ciklā novērojams tikai polimēra kušanas siltuma efekts. Elektrovērpšanas procesā notiek makromolekulu orientācija un orientācijas izraisīts kristālisko struktūru sakārtotības pieaugums [35], rezultātā pieaug izveidojušos kristālisko struktūru kušanas temperatūra. Pirmā karsēšanas cikla laikā kūstot PVS, zūd elektrovērpšanas procesa rezultātā izveidojušies makromolekulu orientācija, tā rezultātā nākamajā sildīšanas ciklā novērojama zemāka kušanas temperatūra. Vājāk sakārtotu kristālisko struktūru kušanai nepieciešama zemāka enerģija.



24. att. PVS elektrovērtā nanoklājuma DSK termogrammas

25. attēlā redzamas otrā karsēšanas cikla DSK līknes visām kompozīcijām atkarībā no NC satura nanošķiedru kompozītā. T_g un T_m temperatūras pieaug palielinoties NC saturam PVS nanošķiedrās (25. att., a;b; 2. tab.). Tāpat ievērojami paplašinās PVS/NC stiklošanās temperatūras intervāls, kurā norit relaksācijas process; palielinot NC saturu stiklošanās sākums novērojams pie zemākām temperatūrām, bet beidzas pie augstākām temperatūrām.

Arī nanošķiedru kušanas virsotne nobīdās augstāku temperatūru virzienā palielinoties NC saturam nanokompozītā, kaut arī endoterma pāreja forma nemainās. Novērotās sakarības izskaidrojamas ar PVS makromolekulu un NC savstarpējo mijiedarbību, rezultātā samazinās makromolekulu kustīgums un paaugstinās PVS kušanas temperatūra [36].



25. att. PVS un PVS/NC nanotīmekļu otrās sildīšanas (a) un dzesēšanas (b) cikla DSK termogrammas

2. tabula

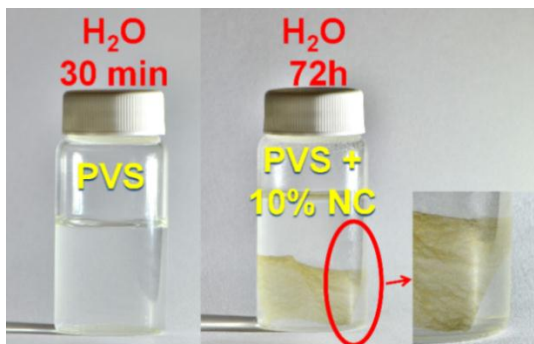
NC pildvielas ietekme uz nanokompozīta stiklošanās (T_g), kušanas (T_m) un kristalizācijas (T_c) temperatūrām un kristāliskuma pakāpi (χ_c)*

NC, %	1. sildīšanas cikls				2. sildīšanas cikls						Dzesēšana			
	$T_m, ^\circ\text{C}$			χ_c	$T_m, ^\circ\text{C}$			$T_g, ^\circ\text{C}$			$T_c, ^\circ\text{C}$			
	T_{ms}	$T_{m\text{ vid}}$	T_{mb}		T_{ms}	$T_{m\text{ vid}}$	T_{mb}	T_{gs}	$T_{g\text{ vid}}$	T_{gb}	T_{cs}	$T_{c\text{ vid}}$	T_{cb}	
0	198	228	235	0.39	0.30	188	223	230	64	83	102	207	195	167
1	181	227	236	0.36	0.31	183	224	230	63	82	106	212	198	162
5	199	226	235	0.31	0.28	189	225	232	62	84	103	208	200	161
10	194	224	233	0.33	0.28	193	226	233	59	86	113	210	201	159
15	195	225	233	0.31	0.24	194	226	232	57	83	107	210	200	159
20	198	224	233	0.27	0.23	195	227	234	57	80	102	211	197	164

* $\chi_c = (\Delta H_m)/((\Delta H_m^0 * w))$, kur $\Delta H_m^0 = 158 \text{ J/g}$ (kristāliskās fāzes kušanas siltumefekts 100% kristāliskam PVS) [37], w – polimēra svars

No dzesēšanas līknēm 25. attēlā (b) var redzēt, ka arī kristalizācijas temperatūra elektrovērtām PVS kompozīta nanošķiedrām palielinās palielinot NC saturu. 2. tabulā parādītas dažādu nanokompozītu aprēķinātās T_c maksimumu vērtības, kurām arī ir tendence pārbīdīties uz lielāko vērtību pusi. PVS/NC kristalizācija iestājas un pilnībā notiek pie augstākām temperatūrām nekā PVS nanošķiedru kristalizācijas temperatūra, kas skaidrojams ar ierobežotu makromolekulu kustīgumu [36]. PVS kristalizācija bez NC iestājas zemākās temperatūrās, jo, pateicoties lielākai makromolekulu brīvībai, visus asociātus izjauc intensīva siltumkustība. Jāmin, ka NC var darboties arī kā kristalizācijas centri, veicinot kristalizāciju augstākās temperatūrās.

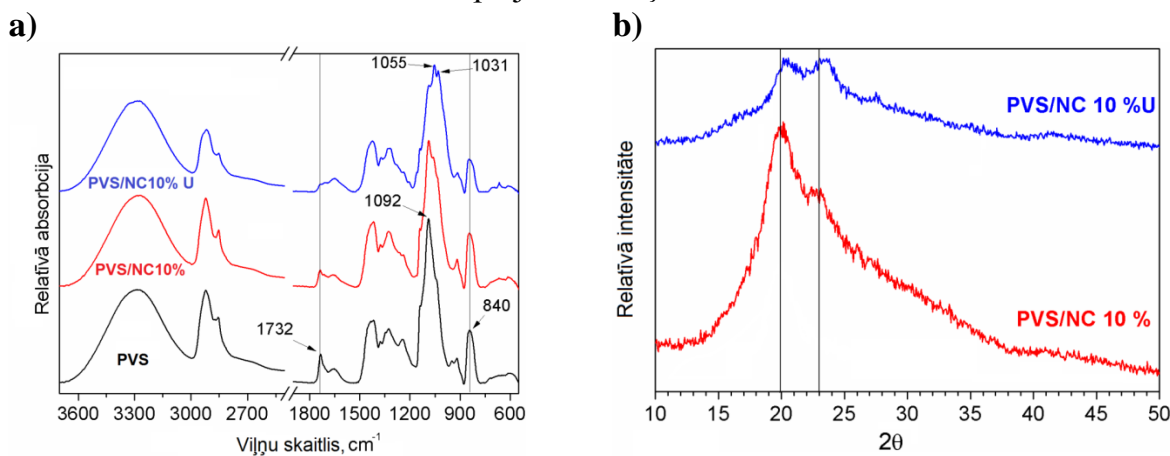
Nanotīmekļu šķīdība ūdenī testēta tos intensīvi maisot ūdenī (22 ± 0.5 °C). No PVS šķīduma elektrovērti tīmekļi pilnībā izšķīda aptuveni 10 minūtēs. Savukārt ar NC modificētas PVS nanošķiedras uzrādīja augstu stabilitāti ūdens vidē arī pēc 72 h intensīvas maisīšanas. Labākie rezultāti novēroti paraugiem, kas satur 10 un 15 mas% NC. 26. attēla fotogrāfijas rāda, ka pat ar 10 mas% NC pastiprinātas PVS nanošķiedras saglabā savu viengabalainību pēc intensīvas ilgstošas maisīšanas (72 h).



26. att. PVS (pa kreisi) nanotīmekļa un PVS ar 10 mas% NC nanotīmekļa (pa labi) šķīdība ūdenī

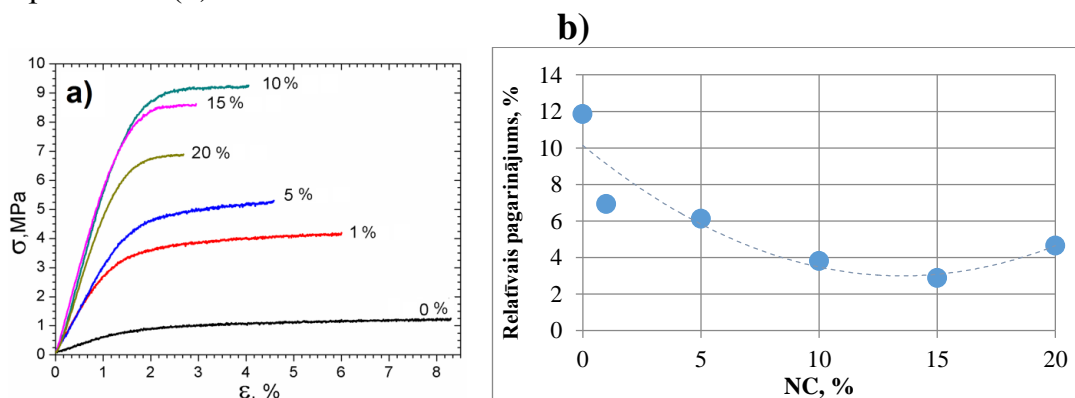
PVS, PVS/NC un PVS/NC U (pēc maisīšanas ūdenī) nanotīmekļu strukturālās izmaiņas izsekojamas ATR-FTIR spektros (27. att., a), kas apliecina PVS klātbūtni ar NC modificētā nanotīmeklī pēc tā maisīšanas ūdenī, uzrādot PVS raksturīgu maksimumu pie 840 cm^{-1} (PVS C=O saišu svārstības), kas skaidrojams ar mijiedarbību starp NC un PVS [23]. Tai pat laikā daudz intensīvāka ir celulozes absorbcijas josla ar maksimumiem pie 1055 un 1031 cm^{-1} , kas atbilst tipiskām celulozes C–O saišu svārstībām [38] un liecina, ka galvenās tīmekli veidojošo šķiedru komponentes ir celulozes nanošķiedras.

Rentgenstaru difraktogrammas (28. att., b) atklāj PVS raksturīgo virsotni pie $2\theta = 19.8^\circ$ [32]. Parauga PVS/NC 10 mas%U intensitāte, kas raksturīga PVS, samazinās, liecinot par daļēju PVS izšķīšanu. PVS/NC 10 mas% nanotīmeklis uzrāda maksimumu ap $2\theta = 23^\circ$, kas ir tipiska celulozes I struktūra [33], un tās intensitāte palielinās paraugam PVS/NC 10 mas% U pēc maisīšanas ūdenī, norādot uz ievērojamu NC īpatsvara palielināšanos, samazinoties PVS saturam elektrovērtajās nanošķiedrās.



28. att. PVS, PVS/NC 10 mas% un PVS/NC 10 mas% U nanotīmekļu ATR-FTIR spektri (a) un rentgenstaru difraktogrammas (b)

No nanotīmekļu stiprības-deformācijas līknēm (29. att., a.) var secināt, ka NC integrācija šķiedru sastāvā būtiski uzlabo PVS nanotīmekļa stiepes stiprību un samazina tā elastību, jo PVS tīmekļa relatīvais pārraušanas pagarinājums ir ļoti liels (29. att., b). Nanotīmekļu relatīvais pagarinājums (ϵ) samazinās, palielinoties NC saturam līdz 15 mas%, nedaudz palielinoties 20 mas% nanotīmeklim. Izmaiņu raksturu var aprakstīt ar otrās pakāpes polinomu (2).



29. att. Nanotīmekļu relatīvais pārraušanas pagarinājums (a) un relatīvais pagarinājums (b) atkarībā no NC koncentrācijas (mas%)

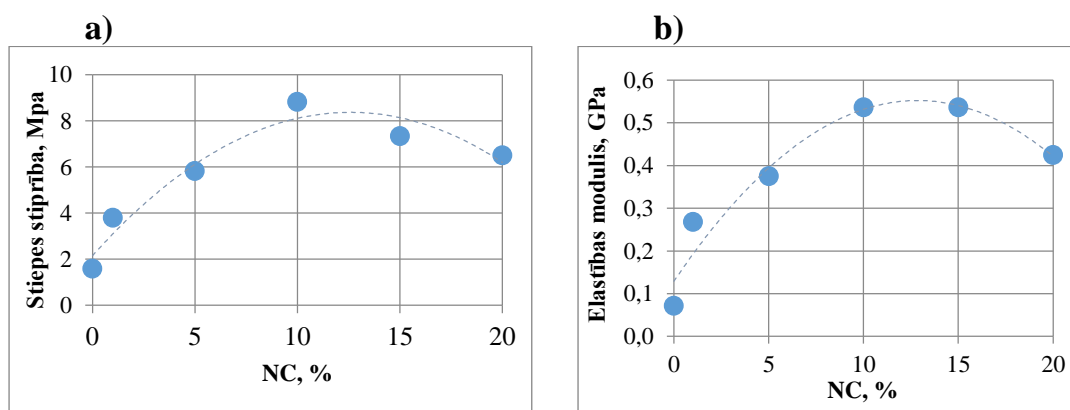
$$Y_{\epsilon} = 0,0391X_{NC}^2 - 1,0568 X_{NC} + 10,133 \quad (2)$$

kur: Y_{ϵ} – nanotīmekļu relatīvais pagarinājums, %;

X_{NC} – NC saturs vērjamajā šķīdumā, mas%

Determinācijas koeficients = 0,85.

Augstākos stiepes stiprības rādītājus uzrāda tīmeklis ar NC saturu 10 mas%, PVS nanošķiedru tīmekļa stiepes stiprība ir ievērojami zemāka pat salīdzinājumā ar 1 mas% NC tīmekli (30. att., a). Novēroto sakarību apraksta vienādojums (3). Palielinot NC saturu sagrūšanas stiepes stiprība palielinās no 1,58 līdz 8,81 MPa (458 %). Nanošķiedru tīmekļa spēju pretoties stiepes deformācijai atkarībā no NC satura ļauj prognozēt 30. att., b grafikā parādītās elastības (Junga) moduļa vērtības. Kā redzams no grafika, elastības moduļa izmaiņas kā funkcija no NC satura aprakstāmas ar nelineāru matemātisku modeli (4). Palielinot NC saturu kompozīcijā līdz 10mas%, elastības moduļa vērtība palielinās par 671 % (no 0,07 līdz 0,54 Gpa).



30. att. Nanotīmekļu stiepes stiprība (a) un elastības modulis (b)

$$Y_{\text{ost}} = -0,0393X_{\text{NC}}^2 + 0,9893 X_{\text{NC}} + 2,1559 \quad (3)$$

kur: Y_{ost} – nanotīmekļu stiepes stiprība, MPa;

X_{NC} – NC saturs vērptomajā šķīdumā, mas%

Determinācijas koeficients = 0,94.

$$Y_{\text{E}} = -0,0026 X_{\text{NC}}^2 + 0,0659X_{\text{NC}} + 0,129 \quad (4)$$

kur: Y_{E} – nanotīmekļu elastības modulis, GPa;

X_{NC} – NC saturs vērptomajā šķīdumā, mas%

Determinācijas koeficients = 0,94.

SECINĀJUMI

- Realizējot biorafinēšanas tehnoloģiju: tvaika sprādziena auto-hidrolīzes, bumbu dzirnavu mikro-malšanas un ultraskaņas kombinētā apstrādē, no kaņepju spaļiem iegūta kristāliska nanoceluloze;
- Labākie rezultāti TSA procesā iegūti veicot kaņepju šķiedru un spaļu apstrādi pie barguma parametra $\log R_0 = 4,45$ ar sekojošu H_2O un sārma ekstrakciju, kas ļauj atdalīt uz šķiedru virsmas esošo lignīnu;
- TSA iedarbības efektivitāte uz spaļu defibrilāciju paaugstinās, ja apstrādei tiek pakļauti malti kaņepju spaļi, kas skaidrojams ar augstas temperatūras ūdens tvaiku dziļāku iekļūšanu spaļu struktūrā;
- Šķiedru un spaļu izmēru salīdzinošas analīzes rezultātā konstatēts, ka nanošķiedru iegūšanai elektrovērpšanas procesā vairāk piemēroti ir kaņepju spaļu nanoceluloze ar vidējo aritmētisko diametru 25 ± 1 nm un garumu 216 ± 16 nm;
- PVS/NC vērptomā šķīduma viskozitāte samazinās, palielinoties NC koncentrācijai. PVS un NC mijiedarbības analīze rāda, ka sagatavojot vērptomā šķīdumu jāņem vērā, ka tā viskozitāti ietekmē gan PVS un NC koncentrācija atsevišķi, gan arī abu koncentrāciju savstarpējās attiecības;
- PVS/NC vērptomā šķīduma elektrovadītspēja palielinās attiecīgi palielinoties PVS un NC koncentrācijai. PVS/NC vērptomā šķīduma elektrovadītspēju noteicošā komponente ir NC koncentrācija, kā arī PVS un NC koncentrāciju attiecība – lai palielinātu vērptomā šķīduma elektrovadītspēju, palielinoties NC koncentrācijai jāsamazina, PVS koncentrācija un otrādi;
- No iegūto šķiedru diametrus raksturojošiem parametriem par optimālām uzskatāmas NC koncentrācijas robežās no 10 mas% līdz 20 mas% PVS/NC vērptomos šķīdumos vērptomai ar veltņa tipa elektrovērpšanas iekārtām, jo ļauj iegūt kompozītas šķiedras ar mazāku vidējo diametru attiecīgi robežās no 225 līdz 304 nm;
- Nanotīmekļu stiepes pretestību raksturojošo rādītāju analīze ļauj secināt, ka pat neliela NC koncentrācija (1 mas%) ļauj ievērojami uzlabot tīmekļa mehāniskās īpašības un samazināt PVS nanošķiedru tīmeklim raksturīgo lielo relatīvo pagarinājumu;
- Augstākās mehāniskās stiprības un elastības moduļa vērtības sasniegtas kompozīcijām ar NC koncentrāciju robežās no 10 līdz 15 mas%;
- Pievienojot nanocelulozi PVS matricai notikusi nanošķiedras makromolekulu šķērssaistīšanās, kas izskaidrojams ar starpmolekulāru ūdeņraža saišu veidošanos

starp celulozes, lignīna un PVS –OH grupām. Struktūras modifikāciju rezultātā uzlabojusies PVS nanošķiedru tīmekļu noturība vidēs ar paaugstinātu mitruma saturu;

- Elektrovērpšanas procesā NC efektīvi tiek ievērtta nanošķiedru tīmeklī, par ko liecina intensīvāki signālu maksimumi FTIR spektros pie frekvencēm 1059 un 1037 cm^{-1} norādot uz celulozes I struktūru;
- PVS/NC nanošķiedru kompozītu rentgenstaru difraktoogrammās uzrādītie maksimumi ap $2\theta = 22.5^\circ$ ir tipiski celulozes I struktūrai. To intensitāte palielinās palielinoties NC saturam, norādot uz NC saturu elektrovērtajās nanošķiedrās;
- Pievienojot NC PVS matricā, DSC endotermas signāls pārvietojas lielāku temperatūru virzienā, kas saistīts ar PVS makromolekulu un NC savstarpējo mijiedarbību un tai sekojošu makromolekulu kustīguma samazināšanos, rezultātā paaugstinoties PVS kušanas temperatūrai;
- Pētījumu procesā iegūtas jauna tipa stiegrotas trīs makromolekulāru komponentu PVS-celuloze-lignīns elektrovērtas nanošķiedras ar ievērojami paaugstinātiem mehāniskās izturības rādītājiem. To sagrūšanas stiepes stiprība salīdzinājumā ar PVS attiecīgajiem radītājiem palielinās par 458 % no 1,58 līdz 8,81 MPa un Junga modulis par 671 % no 0.07 līdz 0.54 GPa norādot uz ļoti efektīvu NC stiegrojošo efektu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Elfordy S., Lucas F., Tancret F., Scudeller Y., Goudet L. Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete ('hemcrete') manufactured by a projection process// *Constr Build Mater* – 2008. – 2117-2123. lpp.
2. Stevulova N., Kidalova L. Lightweight Composites Containing Hemp Hurds// *Procidea engineering* – 2013. – Nr. 65. – 69.-74. lpp.
3. Bruijna P.B., Jeppsona K.H., Sandinb K., Nilssona C. Mechanical properties of lime–hemp concrete containing shives and fibres// *Biosyst Eng* – 2009. – Nr. 103. – 474.-479. lpp.
4. Gravitis J. Theoretical and applied aspects of steam explosion of plant biomass. Review// *Wood Chemistry* – 1987. – Nr. 5. – 3.-21. lpp.
5. Sudo K., Shimizu K., Sakurai K. Characterization of steamed wood lignin from beech wood// *Holzforschung* – 1985. – Nr. 39. – 281.-288. lpp.
6. Mason W.H. Pulp and board from steam exploded wood// *Paper Trade J* – 1927. – Nr. 84. – 131.-136. lpp.
7. Zhanhu G., Park S., Hahn H. T., Wei S., Moldovan M., Karki A. B., Young. P. D. Magnetic and electromagnetic evaluation of the magnetic nanoparticle filled polyurethane nanocomposites// *J Appl Phys* – 2007. – Nr.101. – 09M511.
8. Cadek M., Coleman J.N., Barron V., Hedicke K. Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites// *Appl Phys Lett* – 2002. – Nr. 81. – 5123.-5125. lpp.

9. Nguyen T.T.T., Tae B., Park J. S. Synthesis and characterization of nanofiber webs of chitosan/ poly(vinyl alcohol) blends incorporated with silver nanoparticles// *J Mater Sci* – 2011. – Nr. 46. – 6528.-6537. lpp.
10. Ruiz M. M., Cavaille J. Y., Dufresne A., Gerard J. F., Graillat C. Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers// *Compos Interfaces* – 2000. – Nr. 7. – 63.-68 lpp.
11. Roohani M., Habibi Y., Belgacem N. M., Ebrahim G., Karimi A.N., Dufresne A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites// *Eur Polym J* – 2008. – Nr. 44. – 2489.-2498. lpp.
12. Peresin M.S., Habibi Y., Vesterinen A. H., Rojas O.J., Pawlak J. J., Seppala J. V. Effect of moisture on electrospun nanofibre composites of poly(vinyl alcohol) and cellulose nanocrystals// *Biomacromolecules* – 2010. – Nr. 11. – 2471.-2477. lpp.
13. Eichhorn S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications// *Soft Matter* – 2010. – Nr. 7. – 303.-315. lpp.
14. Sjöström E. Wood chemistry fundamentals and applications. New York: Academic Press, 1993. 293. lpp.
15. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the Isolation of Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis// *Cellulose* – 2006. – Nr. 13. – 2. – 171.-180. lpp.
16. Miyawaki S., Katsukawa S., Abe Y. Process for oxidation of cellulose and catalyst for oxidation of cellulose// *JP2010209510A* – 2010.
17. Wang S.Q., Cheng Q.Z., J. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization// *Appl Polym Sci* – 2009. – Nr. 113. – 1270.-1275. lpp.
18. Satyamurthy P., Jain P., Balasubramanya R.H., Vigneshwaran N. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibers by controlled microbial hydrolysis// *Carbohydr Polym* – 2011. – Nr. 83. – 122.-129. lpp.
19. Deepa B., Abraham E., Cherian B.M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion// *Biores Technol* – 2011. – Nr. 102. – 1988.-1997. lpp.
20. Agarwala S., Greinera A., Wendorff J. Functional materials by electrospinning of polymers// *Prog Polym Sci* – 2013. – Nr. 38. – 6. – 963.-991. lpp.
21. Huang J., Liu L., Yao J.M. Electrospinning of Bombyx mori Silk Fibroin Nanofiber Mats Reinforced by Cellulose Nanowhiskers// *Fiber Polym* – 2011. – Nr. 12. – 8. – 1002.-1006. lpp.
22. Peresin M.M.S., Vesterinen A.H., Habibi Y., Johansson L.S., Pawlak J. J., Nevzorov A.A., Rojas O. J. Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: water interactions and thermomechanical properties// *J Appl Polym Sci* – 2014. – Nr. 131. – 40334. – 1.-12. lpp.
23. Peresin M.S., Habibi Y., Zoppe J.O., Pawlak J.J., Rojas O.J. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and characterization// *Biomacromolecules* – 2010. – Nr. 11. – 674.-681. lpp.

24. Overend R.P., Chornet E. Fractionation of Lignocellulosics by steam aqueous pretreatments// Philos Trans R Soc Lond Ser A Math Phys Eng Sci – 1987. – Nr. 321. – 1561. – 523.-536. lpp.
25. Grāvītis J., Kukle S., Belkova L., Veveris A., Tupciauskas R., Putniņa A., Stikute A. Technical Hemp Fibres Treatment by Steam Explosion// Proceedings of conference „From Forest and Agricultural Biomasses to High Added Value Products: Processes and Materials” – 2011. – 173.-176. lpp. ISBN 9788895688657.
26. Гравитис Я. А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы// Обзор Химия древесины – 1987. – Nr. 5. – 3.-21. lpp.
27. Gandolfi S., Ottolina G., Riva S., Pedrocchi Fantoni G., Patel I. Complete chemical analysis of carmagnola hemp hurds and structural features of its components// Bioresources – 2013. – Nr. 8. – 2641.-2656. lpp.
28. Wang B, Sain M., Oksman K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale// Appl Compos Mater – 2007. – Nr. 14. – 2. – 89.-103. lpp.
29. Qua E.H., Hornsby P.R., Sharma H.S.S. Preparation and characterisation of cellulose nanofibres// J Mater Sci – 2011. – Nr. 46. – 18. - 6029.-6045. lpp.
30. Paranhos C.M., Soares B.G., Oliveira R.N., Pessan L.A. Poly(vinyl alcohol)/clay-based nanocomposite hydrogels: swelling behavior and characterization// Macromol Mater Eng – 2007. – Nr. 292. – 620.-626. lpp.
31. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial WI 3021. Internets – http://www.tappinano.org/12FALL_div06.asp
32. Sriupayo J., Supaphol P., Blackwell J., Rujiravanit R. Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with or without heat treatment// Polymer – 2005. – Nr. 46. – 5637.-5644. lpp.
33. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II// J Appl Polym Sci – 1964. – Nr. 81. – 1325.-1341. lpp.
34. Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/ Na β montmorillonite nanocomposites// Chem Mater – 2000. – Nr. 12. – 2943.-2949. lpp.
35. Kongkhleng T., Tashiro K., Kotaki M., Chirachanchai S. Electrospinning as a new technique to control the crystal morphology and molecular orientation of polyoxymethylene nanofibers// J Am Chem Soc – 2008. – Nr. 130. – 15460.-15466. lpp.
36. Gaume J., Taviot-Gueho Ch., Cros S., Rivaton A., Thérias S., Gardette J.L. Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells// Solar Energy Mater Sol Cel – 2012. – Nr. 99. – 240.-249. lpp.
37. Pyda M. The Advanced Thermal Analysis System (ATHAS) Data Bank. Internets – <http://athas.prz.rzeszow.pl/Default.aspx?op=db>.

38. Medeiros E.S., Mattoso L.H., Ito E.N., Gregorski K.S., Robertson G.H., Offeman R.D., Wood D.F., Orts W.J. Electrospun nanofibers of poly (vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils// Polym Eng Sci – 2008. – Nr. 2. – 3. – 231.-242. lpp.