



LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE
MEŽA FAKULTĀTE
KOKAPSTRĀDES KATEDRA



Mg.chem. Inese Šāble

Promocijas darbs

**KOKSNES ŠĶIEDRU SAISTĪŠANĀS SPĒJU
UZLABOŠANA**

inženierzinātņu doktora (*Dr.sc.ing*) zinātniskā grāda iegūšanai

Materiālzinātņu nozarē
Koksnes materiālu un tehnoloģiju apakšnozarē

Promocijas darba zinātniskie vadītāji:

Prof., Dr.sc.ing., Dr.chem.

A.Treimanis

Asoc.Prof., Dr.chem.

A.Morozovs

Promocijas
konsultants

darba

zinātniskais

Dr.sc.ing.

U.Grīnfelds

Promocijas darba autore:

I.Šāble

JELGAVA 2016

ANOTĀCIJA

Šāble I. „Koksnes šķiedru saistīšanās spēju uzlabošana”. Latvijas Lauksaimniecības universitāte, Jelgava, 2016. – 138.lpp.

Promocijas darbs izstrādāts LLU Meža fakultātes Kokapstrādes katedrā, eksperimentālos darbus veicot LV Koksnes ķīmijas institūta Celulozes laboratorijā, kā arī Koksnes tehnoloģiju institūtā Drēzdenē, Vācijā.

Promocijas darba mērķis ir Latvijā augošu koku sugu koksnes šķiedru saistīšanās spēju uzlabošana ar mehānisku priekšapstrādi un no vietējiem, dabiskiem resursiem iegūtām piedevām.

Promocijas darba uzdevumi

1. Izdalīt koksnes šķiedras ar ķīmiskās un mehāniskās metodes palīdzību, noteikt to īpašības.
2. Novērtēt malšanas ietekmi uz koksnes šķiedru saistīšanās spējām.
3. Noteikt no apses hibrīdu koksnes iegūtas celulozes nanodaļiņu piedevu ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām.
4. Noteikt cietes piedevas ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām.

Promocijas darba nodaļu strukturējums

1. Koksnes šķiedras.
2. Izmantotie materiāli un metodes.
3. Pētījumu rezultāti.
4. Secinājumi.
5. Rekomendācijas.

Kopumā promocijas darba 138 lpp tekstā ir iekļautas 6 tabulas, 111 attēli, 86 formulas un 193 norādes uz izmantotajiem literatūras avotiem.

SUMMARY

Šāble I. „Improving of the bonding of wood fibres”. Latvia University of Agriculture, Jelgava, 2016. – 138 p.

The study is made at the department of Wood Processing of the LUA the eksperiments being performed at the laboratory of Cellulose in the Latvian State Institute of Wood Chemistry and Institute of Wood Technologies in Dresden, Germany.

Aim of the thesis is to improve the bonding of wood fibres of Latvian-grown tree species with a refining and additives obtained from local, natural resources.

Tasks of the thesis are

1. To obtain fibres from wood with chemical and thermo-mechanical metods and determine their properties.
2. To assess the effect of refining on the bonding of wood fibres.
3. To determine the effect of cellulose nanoparticle additives obtained from wood of aspen hybrid on bonding of wood fibres.
4. To determine the effect of starch additive on the bonding of wood fibres.

The structure of the thesis

1. Wood fibres
2. Materials and methods applied.
3. Results of research.
4. Conclusions.
5. Reccomendations.

The 138 pages of text includes 6 tables, 111 figures, 86 formulas and the list of references to 193 sources.

SATURS

SATURS	4
TABULU SARAKSTS	5
ATTĒLU SARAKSTS	6
FORMULU SARAKSTS	11
DARBĀ LIETOTO SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS UN SKAIDROJUMS	14
DARBA APROBĀCIJA	16
IEVADS	19
1. KOKSNES ŠĶIEDRAS	22
1.1. Šķiedras koksne	22
1.2. Šķiedru izdalīšana	29
1.3. Šķiedru saistīšanās spējas un to uzlabošana	32
1.3.1. Šķiedru malšana	36
1.3.2. Piedevu lietošana	38
1.4. Nodaļas secinājumi	39
2. IZMANTOTIE MATERIĀLI UN METODES	41
2.1. Šķiedru izdalīšana un malšana	41
2.2. Šķiedru saistīšanās spēju izvērtējums	45
2.2.1. Koksnes šķiedru atlējumi	45
2.2.2. Koksnes šķiedru plātnes	50
2.3. Datu statistiskā apstrāde	53
3. PĒTĪJUMU REZULTĀTI	54
3.1. Šķiedras koksne	54
3.2. No koksnes izdalītas šķiedras, to raksturojums	58
3.2.1. Mehāniski izdalītas šķiedras	58
3.2.2. Ķīmiski izdalītās šķiedras	62
3.3. Mehāniskas priekšapstrādes (malšanas) ietekme	65
3.3.1. Šķiedru īpašības	65
3.3.2. Šķiedru saistīšanas spēju novērtējums to produktos	78
3.4. Piedevu lietošanas ietekme	104
3.4.1. Celulozes nanodaļiņu ietekme	104
3.4.2. Cietes ietekme	112
3.5. Pētījumu rezultātu kopsavilkums	121
4. SECINĀJUMI	125
5. REKOMENDĀCIJAS	126
IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS	127

TABULU SARAKSTS

Nr.	Nosaukums	Lappuse
1.1.	Koksnes šķiedru tipu galvenās funkcijas	22
1.2.	Dažādu ražotāju siltumizolācijas kokšķiedru plātņu siltumvadītspēja	35
2.1	Šķiedru izdalīšanai ar ķīmisko metodi izmantotās koksnes komponentsastāvs	41
3.1	Apses un apses hibrīda koksnes struktūrelementu salīdzinājums	55
3.2.	Šķiedru mehāniskās apstrādes procesa parametri	65
3.3.	Apšu hibrīdu (<i>Populus tremuloides</i> Michx. X <i>Populus tremula</i> L.) celulozes nanodaļiņu un to izejvielu kristāliskuma salīdzinājums	105

ATTĒLU SARAKSTS

Nr.	Nosaukums	Lappuse
1.1.	Shematisks trīsdimensionāls koksnes šūnu/šķiedru apvalks	23
1.2.	Mikrofibrillas S1 slānī	24
1.3.	Celulozes struktūra	26
1.4.	Cukura vienības hemicelulozēs	26
1.5.	Lignīna pamatstruktūras vienības	27
1.6.	Lignīna struktūras modelis	27
1.7.	Lignīna izvietojums koksnes šūnā	28
1.8.	Beršanas akmens šķiedru izdalīšanai	29
1.9.	Apšu hibrīda (<i>Populus tremuloides</i> Michx. x <i>Populus tremula</i> L.) sulfātcelulozes papīra virsma	33
1.10.	Šķiedru tīkls šķiedru plātnes 3D modelī	34
1.11.	Šķiedru malšanas mehānisms	37
2.1.	Andriz rafinieris	41
2.2.	Reaktors koksnes šķiedru ķīmiskai izdalīšanai	42
2.3.	Koksnes ripas paraugu sagatavošana mikroskopēšanai	43
2.4.	Šķiedru dezintegrators	44
2.5.	KAPPA skaitļa noteikšanas iekārta.	44
2.6.	FiberTester iekārta šķiedru dimensiju noteikšanai	44
2.7.	Iekārta šķiedru maluma grāda noteikšanai	44
2.8.	PFI malšanas iekārta	46
2.9.	Iekārta Rapid-Köthen šķiedru plāno atlējumu iegūšanai	47
2.10.	Mikrometrs šķiedru atlējumu biezuma noteikšanai	48
2.11.	Papīra atlējumu precīzijas nazis	48
2.12.	Stiepes pretestības mēriekārta	49
2.13.	Caurspiešanas spiediena mēriekārta	49
2.14.	Iekārta gaisa caurlaidības noteikšanai	49
2.15.	Iekārta virsmas raupjuma mērīšanai	49
2.16.	Spektrofotometrs atlējumu virsmas optisko īpašību noteikšanai	49
2.17.	Iekārta slapināšanas leņķa noteikšanai	50
2.18.	Iekārta koksnes šķiedru plātņu iegūšanai	50
2.19.	Šķiedru sagatavošana šķiedru plātņu veidošanai	51
2.20.	Iekārta „Linseis HFM 200/300/600” siltumvadītspējas koeficienta noteikšanai	52
2.21.	Bērza šķiedru plātnes modeļu ugunsizturības noteikšana	52
2.22.	Ugunsreakcijas noteikšanas shēma	53
3.1.	Bērza koksnes šķērsriezums	54
3.2.	Apšu hibrīda koksnes trauks	55
3.3.	Klinškalnu priedes koksnes šķērsriezuma mikroskopijas attēls	56
3.4.	Parastās priedes un Klinškalnu priedes šķiedru raksturojums	57
3.5.	No bērza koksnes serdeņa daļas ar termomehāniskās šķiedrošanas metodi izdalītas šķiedras	59
3.6.	No bērza koksnes serdeņa daļas ar ķīmiski termomehāniskās šķiedrošanas metodi izdalītas šķiedras	60
3.7.	Termomehāniskās šķiedrošanas (TMM) procesā iegūtu bērza serdeņu šķiedru masas fracionālais sastāvs	60

Nr.	Nosaukums	Lappuse
3.8.	Ķīmiski - termomehāniskās šķiedrošanas (ĶTMM) procesā iegūtu bērza serdeņu šķiedru masas frakcionālais sastāvs	61
3.9.	No bērza koksnes serdeņiem mehāniski izdalītu šķiedru masas frakcijas (0.5...2mm) raksturojums	62
3.10.	No dažādu koku sugām ar ķīmisko metodi izdalītu šķiedru īpašību salīdzinājums	63
3.11.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītas šķiedras	64
3.12.	No parastās apses (<i>Populus tremula</i> L.) ar ķīmisko metodi izdalītas šķiedras, trauka fragments	64
3.13.	Bērza ķīmiski izdalītas šķiedras pēc 7000 PFI apgr. mehāniskas apstrādes	66
3.14.	Bērza ķīmiski izdalītas šķiedras pēc 14000 PFI apgr. mehāniskas apstrādes	66
3.15.	Bērza ķīmiski izdalītas šķiedras pēc 21000 PFI apgr. mehāniskas apstrādes	67
3.16.	Smalknes daudzuma izmaiņas ķīmiski izdalītu skujkoku un lapkoku šķiedru masā malšanas ietekmē	68
3.17.	Smalknes daudzuma izmaiņas ķīmiski izdalītu priežu šķiedru masā malšanas ietekmē	69
3.18.	Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru formas izmaiņas malšanas ietekmē	69
3.19.	Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru garuma izmaiņas malšanas ietekmē	70
3.20.	No bērza koksnes ķīmiski izdalītu šķiedru virsmas laukuma izmaiņas malšanas ietekmē	71
3.21.	Ar ķīmisko metodi izdalītu skujkoku un lapkoku šķiedru maluma grāda izmaiņas malšanas ietekmē	72
3.22.	Ar ķīmisko metodi izdalītu priežu šķiedru maluma grāda izmaiņas malšanas ietekmē	73
3.23.	Ar ķīmisko metodi izdalītu lapkoku šķiedru maluma grāda izmaiņas malšanas ietekmē	73
3.24.	Ar ķīmisko metodi izdalītu bērza (<i>Betula pendula</i> Roth.) šķiedru funkcionālo hidroksilgrupu daudzuma izmaiņas atkarībā no maluma grāda	74
3.25.	Ar ķīmisko metodi izdalītu skujkoku un lapkoku šķiedru ūdens noturības koeficienta izmaiņas malšanas ietekmē	75
3.26.	Ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru noslāņošanās ūdenī.	75
3.27.	Ar ķīmisko metodi izdalītu priežu šķiedru ūdens noturības koeficienta izmaiņas malšanas ietekmē	76
3.28.	Ar ķīmisko metodi izdalītu lapkoku šķiedru ūdens noturības koeficienta izmaiņas malšanas ietekmē	77
3.29.	No koksnes ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumi, gatavoti no šķiedrām pēc dažāda PFI apgr. skaita mehāniskās apstrādes	78

Nr.	Nosaukums	Lappuse
3.30.	Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorbcijas izmaiņas malšanas ietekmē	80
3.31.	Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa izmaiņas malšanas ietekmē	80
3.32.	Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu trūkšanas garuma izmaiņas malšanas ietekmē	81
3.33.	Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorbcijas un indeksa izmaiņas malšanas ietekmē	82
3.34.	Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa un trūkšanas garuma izmaiņas malšanas ietekmē	83
3.35.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorbcijas izmaiņas malšanas ietekmē	84
3.36.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes indeksa izmaiņas malšanas ietekmē	85
3.37.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa izmaiņas malšanas ietekmē	86
3.38.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu trūkšanas garuma izmaiņas malšanas ietekmē	86
3.39.	Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu gaisa caurplūdes izmaiņas malšanas ietekmē	88
3.40.	Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu gaisa caurplūdes izmaiņas malšanas ietekmē	89
3.41.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu gaisa caurplūdes izmaiņas malšanas ietekmē	90
3.42.	Ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas raupjuma izmaiņas malšanas ietekmē	91
3.43.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas raupjuma izmaiņas malšanas ietekmē	92
3.44.	Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas saspiežamības izmaiņas malšanas ietekmē	93
3.45.	Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas saspiežamības izmaiņas malšanas ietekmē	94
3.46.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas saspiežamības izmaiņas malšanas ietekmē	94
3.47.	Šķiedru atlējuma slapināšanas leņķa noteikšana	95
3.48.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu slapināšanas leņķa izmaiņas malšanas ietekmē	96
3.49.	Iekārta šķiedru atlējumu ūdens uzsūkšanas spējas noteikšanai	96
3.50.	Lapkoku un skujkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu ūdens uzsūkšanas spējas izmaiņas malšanas ietekmē	97
3.51.	Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu ūdens uzsūkšanas spējas izmaiņas malšanas ietekmē	98
3.52.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu ūdens uzsūkšanas spējas izmaiņas malšanas ietekmē	99

Nr.	Nosaukums	Lappuse
3.53.	Lapkoku un skujkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas malšanas ietekmē	100
3.54.	Lapkoku un skujkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu optisko īpašību izmaiņas malšanas ietekmē	100
3.55.	Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas malšanas ietekmē	101
3.56.	Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas atkarībā no šķiedru malšanas laika	102
3.57.	Apses hibrīdu koksnes ķīmiski izdalītu šķiedru, balinātu koksnes šķiedru, mikrositāliskās celulozes un ar jonu šķīdumu metodi iegūtu celulozes nanodaļiņu FTIR spektri	105
3.58.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorpcijas izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	106
3.59.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu stiepes indeksa izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	107
3.60.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	107
3.61.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu trūkšanas garuma izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	108
3.62.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu virsmas raupjuma izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	108
3.63.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu slapināšanas leņķa izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	109
3.64.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu gaisa caurlaidības izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	110
3.65.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	111
3.66.	No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu gaismas izkliedes koeficienta izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas	111
3.67.	Lapkoku šķiedru atlējumu stiepes indeksa izmaiņas atkarībā no piedevas veida un tās koncentrācijas	112
3.68.	Ciete un celuloze	113
3.69.	Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru atlējumu stiepes indeksa atkarība no piedevas veida un koncentrācijas	113

Nr.	Nosaukums	Lappuse
3.70.	Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru atlējumu stiepes indeksa atkarība no piedevas veida un koncentrācijas.	114
3.71.	Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru atlējumu trūkšanas deformācijas atkarība no piedevas veida un koncentrācijas	114
3.72.	Koksnes šķiedru plātnes modelis, veidots no finiera ražošanas blakusproduktu (Bērza koksnes serdeņi) termomehāniskā procesā iegūtām šķiedrām	115
3.73.	Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru plātnes modeļa blīvums atkarībā no pievienotā cietes daudzuma	116
3.74.	Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru plātnes modeļa nobirums atkarībā no pievienotā cietes daudzuma	117
3.75.	Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru plātnes modeļa siltumvadītspējas atkarība no blīvuma	120
3.76.	Bērza šķiedru plātņu siltumvadītspējas atkarība no piedevu daudzuma un veida	118
3.77.	Bērza šķiedru plātnes modeļa un ekovates atlikuma masas koeficienta izmaiņas degšanas laikā	119
3.78.	Bērza šķiedru plātnes modeļa un ekovates masas atlikums pēc ugunsreakcijas testa	120

FORMULU SARAKSTS

Nr.	Nosaukums	Lappuse
2.1.	KŠP blīvums ρ , kg m^{-3}	51
2.2.	Šķiedru nobirums $N\%$, %	51
2.3.	Atlikuma masas koeficients m_k	52
2.4.	Masas atlikums m_a , %	52
3.1.	SK šķiedru smalknes daudzums atkarībā no n_{PFI}	68
3.2.	LK šķiedru smalknes daudzums atkarībā no n_{PFI}	68
3.3.	Pp šķiedru smalknes daudzums atkarībā no n_{PFI}	68
3.4.	Kp šķiedru smalknes daudzums atkarībā no n_{PFI}	68
3.5.	SK šķiedru formas faktors atkarībā no n_{PFI}	69
3.6.	LK šķiedru formas faktors atkarībā no n_{PFI}	69
3.7.	SK šķiedru garums atkarībā no n_{PFI}	70
3.8.	LK šķiedru garums atkarībā no n_{PFI}	70
3.9.	Šķiedru īpatnējās virsma atkarībā no n_{PFI}	71
3.10.	SK maluma grāds atkarībā no n_{PFI}	72
3.11.	LK maluma grāds atkarībā no n_{PFI}	72
3.12.	Pp maluma grāds atkarībā no n_{PFI}	72
3.13.	Kp maluma grāds atkarībā no n_{PFI}	72
3.14.	Hidroksilgrupu daudzums atkarībā no n_{PFI}	74
3.15.	Bērza šķiedru ūdens noturības koeficients atkarībā no n_{PFI}	77
3.16.	Apses šķiedru ūdens noturības koeficients atkarībā no n_{PFI}	77
3.17.	SK šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI} (otrās kārtas polinomiālā sakarība)	79
3.18.	LK šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI} (otrās kārtas polinomiāla sakarība)	79
3.19.	SK šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI} (lineāra sakarība)	79
3.20.	LK šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI} (lineāra sakarība)	79
3.21.	SK šķiedru atlējumu CI atkarībā no n_{PFI} (otrās kārtas polinomiāla sakarība)	80
3.22.	LK šķiedru atlējumu CI atkarībā no n_{PFI} (otrās kārtas polinomiāla sakarība)	80
3.23.	SK šķiedru atlējumu CI atkarībā no n_{PFI} (lineāra sakarība)	81
3.24.	LK šķiedru atlējumu CI atkarībā no n_{PFI} (lineāra sakarība)	81
3.25.	SK šķiedru atlējumu TG atkarībā no n_{PFI} (otrās kārtas polinomiāla sakarība)	81
3.26.	LK šķiedru atlējumu TG atkarībā no n_{PFI} (otrās kārtas polinomiāla sakarība)	82
3.27.	SK šķiedru atlējumu TG atkarībā no n_{PFI} (lineāra sakarība)	82
3.28.	LK šķiedru atlējumu TG atkarībā no n_{PFI} (lineāra sakarība)	82
3.29.	Pp šķiedru atlējumu stiepes indekss atkarībā no n_{PFI}	83
3.30.	Kp šķiedru atlējumu stiepes indekss atkarībā no n_{PFI}	83
3.31.	Pp šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI}	83
3.32.	Kp šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI}	83
3.33.	Pp šķiedru atlējumu caurspiešanas indekss atkarībā no n_{PFI}	84
3.34.	Kp šķiedru atlējumu caurspiešanas indekss atkarībā no n_{PFI}	84

Nr.	Nosaukums	Lappuse
3.35.	Pp šķiedru atlējumu trūkšanas garums atkarībā no n_{PFI}	84
3.36.	Kp šķiedru atlējumu trūkšanas garums atkarībā no n_{PFI}	84
3.37.	A šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI}	85
3.38.	AH šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI}	85
3.39.	A šķiedru atlējumu stiepes indekss atkarībā no n_{PFI}	85
3.40.	AH šķiedru atlējumu stiepes indekss atkarībā no n_{PFI}	85
3.41.	A šķiedru atlējumu caurspiešanas indekss atkarībā no n_{PFI}	86
3.42.	AH šķiedru atlējumu caurspiešanas indekss atkarībā no n_{PFI}	86
3.43.	A šķiedru atlējumu trūkšanas garums atkarībā no n_{PFI}	87
3.44.	AH šķiedru atlējumu trūkšanas garums atkarībā no n_{PFI}	87
3.45.	B šķiedru atlējumu stiepes indekss atkarībā no n_{PFI}	87
3.46.	B šķiedru atlējumu SEA atkarībā no n_{PFI}	87
3.47.	B šķiedru atlējumu caurspiešanas indekss atkarībā no n_{PFI}	87
3.48.	B šķiedru atlējumu trūkšanas garums atkarībā no n_{PFI}	87
3.49.	SK šķiedru atlējumu gaisa caurlaidības pretestība atkarībā no n_{PFI}	88
3.50.	LK šķiedru atlējumu gaisa caurlaidības pretestība atkarībā no n_{PFI}	88
3.51.	Pp šķiedru atlējumu gaisa caurlaidības pretestība atkarībā no n_{PFI}	89
3.52.	Kp šķiedru atlējumu gaisa caurlaidības pretestība atkarībā no n_{PFI}	89
3.53.	A šķiedru atlējumu gaisa caurlaidības pretestība atkarībā no n_{PFI}	90
3.54.	AH šķiedru atlējumu GCP atkarībā no n_{PFI}	90
3.55.	B šķiedru atlējumu GCP atkarībā no n_{PFI}	90
3.56.	SK šķiedru atlējumu virsmas raupjums atkarībā no n_{PFI}	91
3.57.	LK šķiedru atlējumu virsmas raupjums atkarībā no n_{PFI}	91
3.58.	Pp šķiedru atlējumu virsmas raupjums atkarībā no n_{PFI}	92
3.59.	Kp šķiedru atlējumu virsmas raupjums atkarībā no n_{PFI}	92
3.60.	A šķiedru atlējumu virsmas raupjums atkarībā no n_{PFI}	92
3.61.	AH šķiedru atlējumu virsmas raupjums atkarībā no n_{PFI}	92
3.62.	B šķiedru atlējumu virsmas raupjums atkarībā no n_{PFI}	92
3.63.	SK šķiedru atlējumu virsmas saspiežamība atkarībā no n_{PFI}	93
3.64.	LK šķiedru atlējumu virsmas saspiežamība atkarībā no n_{PFI}	93
3.65.	Pp šķiedru atlējumu virsmas saspiežamība atkarībā no n_{PFI}	94
3.66.	Kp šķiedru atlējumu virsmas saspiežamība atkarībā no n_{PFI}	94
3.67.	SK šķiedru atlējumu $\bar{U}US$ atkarībā no n_{PFI}	97
3.68.	LK šķiedru atlējumu $\bar{U}US$ atkarībā no n_{PFI}	97
3.69.	Pp šķiedru atlējumu $\bar{U}US$ atkarībā no n_{PFI}	98
3.70.	Kp šķiedru atlējumu $\bar{U}US$ atkarībā no n_{PFI}	98
3.71.	A šķiedru atlējumu $\bar{U}US$ atkarībā no n_{PFI}	99
3.72.	AH šķiedru atlējumu $\bar{U}US$ atkarībā no n_{PFI}	99
3.73.	B šķiedru atlējumu $\bar{U}US$ atkarībā no n_{PFI}	99
3.74.	SK šķiedru atlējumu ISO baltums atkarībā no n_{PFI}	100
3.75.	LK šķiedru atlējumu ISO baltums atkarībā no n_{PFI}	100
3.76.	SK šķiedru atlējumu GIK atkarībā no n_{PFI}	101
3.77.	LK šķiedru atlējumu GIK atkarībā no n_{PFI}	101
3.78.	SK šķiedru atlējumu GAK atkarībā no n_{PFI}	101

Formulu saraksta turpinājums

Nr.	Nosaukums	Lappuse
3.79.	LK šķiedru atlējumu GAK atkarībā no n_{PFI}	101
3.80.	B šķiedru atlējumu StI atkarībā no cietes piedevas daudzuma	114
3.81.	KŠP nobirums atkarībā no cietes piedevas daudzuma	117
3.82.	KŠP siltumvadītspēja atkarībā no blīvuma	118

DARBĀ LIETOTO SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS UN SKAIDROJUMS

A	- apses koksne
a	- koksnes šķiedru plātnes garums
apgr.	- apgrieztiens
a.s.	- absolūti sauss
AH	- apšu hibrīda koksne
att.	- attēls
b	- koksnes šķiedru plātnes platums
B	- bērza koksne
Balt	- baltums, papīra optiskā īpašība
BP	- bez piedevām
BS	- borskābe
c	- augstums/biezums
CI	- caurspiešanas indekss
CND	- celulozes nanodaļiņas
CP	- cietes piedeva
d	- diametrs
F_f	- šķiedras formas faktors
FTIR	- Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija
GAK	- gaismas absorbcijas koeficients
GCP	- gaisa caurplūdes pretestība
GIK	- gaismas izkliedes koeficients
H	- ūdeņradis
HM	- hidromodulis
K_p	- Klinškalnu priedes koksne
ĶM	- ķīmiski izdalītu šķiedru masa
KŠP	- koksnes šķiedru plātne
ĶTMM	- ķīmiski termo-mehāniski izdalītu šķiedru masa
LK	- lapkoku koksne
L_s	- šķiedras garums
$m_{kšp}, m_a, m_b,$ m_k, m_s	- koksnes šķiedru plātnes masa, masas atlikums, masa beigās, masas koeficients, masa sākumā
MF	- mikrofibrilla
MKC	- mikrokristāliskā celuloze
n_{PFI}	- PFI apgriezienu skaits.
N	- koksnes šķiedru plātnes nobirums
NaTB	- nātrijs tetraborāta dekahidrāts, antiprēns
-OH	- hidroksilgrupa
p	- statistiskais būtiskums
P	- šķiedras sienīgas primārais slānis
PE	- polietilēns
Pp	- parastās priedes koksne
PP	- polimerizācijas pakāpe
PVA	- polivinilacetāts
r	- korelācijas koeficients
R^2	- determinācijas koeficients
S	- šķiedras sienīgas sekundārais slānis
SEA	- stiepes enerģijas absorbcija

SEM	- skenējošā elektronu mikroskopija
StI	- stiepes indekss
sk.	- skatīt
SK	- skujkoku koksne
SL	- slapināšanas leņķis
Sm	- smalkne
TG	- trūkšanas garums
TMM	- termomehāniski izdalītu šķiedru masa
$\bar{U}N_k$	- ūdens noturības koeficients
$\bar{U}S$	- ūdens uzsūkšanas spēja
V_{ip}	- šķiedras īpatnējā virsma
VR	- virsmas raupjums
VS	- virsmas saspiežamība
ρ	- blīvums

DARBA APROBĀCIJA

Publikācijas par promocijas darba tēmu

1. **Sable I.**, Grinfelds U., Jansons A., Vikele L., Irbe I., Verovkins A., Treimanis A. (2012) Comparison of the Properties of Wood and Pulp Fibers from Lodgepole pine (*Pinus contorta*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*). *BioResources* 7(2): 1771-1783.
2. **Šāble I.**, Grīnfelds U., Sisenis L., Verovkins A., Treimanis A. (2012) Impact of provenance on wood and fibres properties of Lodgepole pine, grown in Latvia. *Proceedings of Research for Rural Development, Jelgava, Latvija, No.2.*, p. 86-90.
3. Zeps M., **Šāble I.**, Grīnfelds U., Jansons Ā., Irbe I., Treimanis A. (2012) Variation of hybrid aspen (*Populus tremuloides* Michx. × *Populus tremula* L.) and common aspen (*Populus tremula* L.) wood and Kraft pulp fibres properties at age 20 years. *Mežzinātne* 26(59): 145-154.
4. **Šāble I.**, Grīnfelds U., Jansons Ā., Vīķele L., Irbe I., Verovkins A., Bāders E., Treimanis A. (2012) Suitability of Scots pine (*Pinus sylvestris*) and lodgepole pine (*Pinus contorta*) wood for paper production: comparative analysis. *Mežzinātne* 26(59): 155-166.
5. **Sable I.**, Grinfelds U., Zeps M., Irbe I., Noldt G., Jansons A., Treimanis A., Koch G. (2013) Chemistry and kraft pulping of seven hybrid aspen clones. Dimension measurements on the vessels and UMSP of the cell walls, *Holzforschung* 67(5): 505–510.
6. Irbe I., **Sable I.**, Treimanis A., Jansons A., Grinfelds U. (2013) Variation in the tracheid dimensions of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and lodgepole pine (*Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm) trees grown in Latvia. *Baltic Forestry* 19(1): 120-127.
7. **Sable I.**, Grinfelds U., Vikele L., Rozenberga L., Zeps M., Luguza S. (2015) Thermal insulation from hardwood residues. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE)* 96. 012027.
8. **Šāble I.**, Grīnfelds U., Vīķele L., Rozenberga L., Jansons A., Zeps M., Neimane U. Effect of Refining on the Properties of Fibers from Young Scots (*Pinus Sylvestris*) and Lodgepole Pines (*Pinus Contorta*). (**Iesniegts Baltic Forestry**)

Publikācijas, kas saistītas ar promocijas darba tēmu

1. Irbe I., **Sable I.**, Noldt G., Grinfelds U., Jansons A., Treimanis A., Koch G. (2015) Wood and Tracheid Properties of Norway Spruce (*Picea abies* [L] Karst.) Clones Grown on Former Agricultural Land in Latvia. *Baltic Forestry* 21(1): 114-123.
2. Vecbiskena L., Vikele L., Rozenberga L., **Sable I.** (2016) Wood Based Biocomposites: Mechanical Processing, Physical and Biological Properties, *Key Engineering Materials* 674: pp 26-30.
3. Rozenberga L., Vikele L., Vecbiskena L., **Sable I.**, Laka M., Grīnfelds U. (2016) Preparation of nanocellulose using ammonium persulfate and method's comparison with other techniques, *Key Engineering Materials*, 674:21-25.
4. Rozenberga L., Skute M., Belkova L., **Sable I.**, Semjonovs P., Saka M., Ruklisha M., Paegle L., Vikele L. (2016) Characterization of films and nanopaper obtained from cellulose synthesized by acetic acid bacteria. *Carbohydrate Polymers*, 144: 33-40.

5. **Sable I.**, Grinfelds U., Vikele L., Rozenberga L., Lazdina D., Zeps M., Jansons A. Chemical Composition and Pulping Characteristics of Wood, Used for Bioenergy. **Iesniegts Baltic Forestry**
6. Vikele L., Laka M., **Sable I.**, Rozenberga L., Grinfelds U., Zoldners J., Passass R., Mauret E. Effect of chitosan on the properties of paper for packaging. **Iesniegts Cellulose Chemistry and Technology**

Dalība zinātniskās konferencēs par promocijas darba tēmu

1. **Šāble I.**, Grīnfelds U., Verovkins A., Kapača E. 2012 Latvijas saimnieciski nozīmīgu koku sugu šķiedru īpašības, Zinātne un prakse nozares attīstībai, 12.-15.marts, Jelgava, **Latvija**.
2. **Šāble I.**, Irbe I., Jansons Ā. 2012 Tracheid micromorphology of pine, naturally growing and introduced in Latvia, 7th international scientific conference “Students on their Way to Science”, 25.maijs, Jelgava, **Latvija**.
3. **Šāble I.**, Grīnfelds U., Zeps M., Irbe I., Jansons Ā, Treimanis A. 2012 Papermaking characteristics of kraft pulp from hybrid aspen clones, 12th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 27-30 august, **Finland**.
4. **Sable I.**, Irbe I., Treimanis A. 2013 Variations of pine wood cell walls micromorphology depending on age. COST Action FP1105 Workshop May 13-14, Edinburgh, **United Kingdom**.
5. **Sable I.**, Grinfelds U., Zeps M., Treimanis A. 2013 Hybrid aspen wood – precious raw material for products with high added value, International Baltic Sea Region Scientific Conference “Interdisciplinary Research for Higher Socioeconomic Value of Forests”, June 10-12, Riga, **Latvia**.
6. Grinfelds U., Treimanis A., **Sable I.** 2013 Impact of trees growth conditions on cell wall structure and chemical composition. COST Action FP1105 Workshop, October 8-10, Karadeniz Technical University, Trabzon, **Turkey**.
7. Treimanis A., Belkova L., Treimane R., Vikele L., **Sable I.**, Skute M. 2014 Preparation and characterisation of bacterial nanocellulose. COST Action FP1205 Workshop, Bangor, **United Kingdom**.
8. **Šāble I.** 2014 Kokrūpniecības atlikumu inovatīvi izmantošanas veidi, Zinātne un prakse nozares attīstībai, 24.-27.marts, Jelgava, **Latvija**.
9. **Šāble I.** 2014 Impact of natural binder on interfibre bonding in hardwood fiber panels, Research for Rural Development, 21.-23. maijs, Jelgava, **Latvija**
10. **Sable, I.**, Vikele, L., Treimanis, A. and Anteina, L. 2014 Comparative study of nanocellulose preparation methods, 13th European workshop on lignocellulosics and pulp, June 24-27, Seville, **Spain**.
11. **Šāble I.** 2015. No bērza šķiedrām gatavota papīra īpašību uzlabošana, Meža nozares zinātniskā conference “Zināšanās balstīta meža nozare”, 4.-5.novembris, Rīga, **Latvija**

Dalība zinātniskajos projektos

1. LZP Grants Nr.564/2012 „Koksnes biomasas frakcionēšana, izmantojot jonu šķīdumus un izdalot vērtīgus polifenolu un celulozes produktus”, 2012.-2016.g.
2. COST Action FP 1105 „Understanding wood cell wall structure, biopolymer interaction and composition: implications for current products and new material innovation”, 2012.-2016.g.

3. Eiropas Reģionālās attīstības fonda projekts Nr.2014/0034/2DP/2.1.1.1.0/14/APIA/VIAA/042 „Dabai draudzīga papīra iepakojuma materiāls, kas paredzēts saskarei ar pārtiku, un tā uzlabotas ražošanas tehnoloģijas izstrāde”, 2014.-2015.g.
4. SIA "MNKC" un Latvijas Investīciju un attīstības aģentūras projekts Nr. L-KC-11-0004 „Kokrūpniecības blakusproduktu izmantošanas iespējas augstas pievienotās vērtības produktu ražošanā”, 2012.-2015.g.
5. Eiropas Sociālā fonda projekts Nr. 2009/0200/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/146 „Ģenētisko faktoru nozīme adaptēties spējīgu un pēc koksnes īpašībām kvalitatīvu mežaudžu izveidē”, 2009.-2012.g.
6. Valsts pētījumu programmas „Meža un zemes dzīvību resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana - jauni produkti un tehnoloģijas” (ResProd), 2014. – 2017.g.

IEVADS

Promocijas darba tēmas izvēles pamatojums un aktualitāte

Koksnes kā resursa galvenā priekšrocība ir atjaunojamība. Apmēram trešdaļu no zemes virsmas klāj meži un, ja šī resursa patērēšana ir ilgtspējīga un tālredzīga, tad to var dēvēt pat par neizsmeļamu. Tas ir īpaši svarīgi šodienas apstākļos, kad fosilās izejvielas avotu krājumi pasaulē sarūk, turklāt koksne ir veidojusies fotosintēzē no atmosfēras oglekļa dioksīda un ūdens, tāpēc tās pielietojums nepalielina CO₂ emisiju.

Latvija ir bagāta ar koksnes resursiem. Visizplatītākā koku suga gan starp skujkokiem, gan kopumā ir priede (*Pinus sylvestris* L.) ar krāju 242 milj. m³ (41.6% no kopējās koksnes krājas). Ziemeļvalstīs un šobrīd arī Latvijā pieaug interese par Klinškalnu priedes (*Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm) introducēšanas iespējām, īpašību izpēti un pielietojumu. Veiktie pētījumi pierāda, ka tā ir spējīga konkurēt un pārspēt parasto priedi produktivitātes ziņā, tāpēc nepieciešams salīdzināt arī iegūstamā šķiedru materiāla īpašības un potenciālu. Globālo vides izmaiņu izraisītā siltāka un sausāka klimata dēļ paplašinās reģioni, kuros laika apstākļi ir labvēlīgāki tieši lapu kokiem, kā arī mežsaimniecības stratēģijas ir tendētas sugu daudzveidības saglabāšanā un pat palielināšanā, tādēļ jaukto koku meži aizvien vairāk aizvieto monokultūru skuju koku mežus, kas bija un ir izplatīti Eiropas centrālajā daļā (deBorst, Bader, 2014). No lapkokiem Latvijā izplatītākais ir bērzs (*Betula pendula* Roth.) ar koksnes krāju 162 milj. m³ (28% no visas koksnes krājas) un tam seko apse ar 27 milj. m³ krāju (5% no koksnes krājas)¹. Lai palielinātu koksnes krāju, daudzviet pasaulē ir populāra ātraudzīgu lapkoku sugu izmantošana neapstrādātu vai no lauksaimniecības zemēm transformētu plantāciju apstādīšanai. Latvijas klimatiskajiem apstākļiem par piemērotu atzīts un izmēģināts ir Amerikas apses (*Populus tremuloides*) un parastās apses (*Populus tremula* L.) krustojums, kura pēcnācējos pirmajā paaudzē novērojams heterozes efekts – augšanā starpsugu krustojuma pēcnācēji ir pārāki salīdzinājumā ar katru no vecāku sugām (Zeps et al., 2008; Yu et al., 2001, 2001a). Šīs sugas koksne ir pētīta gan citās valstīs (Ai, Tschirner, 2010; Francis et al., 2006), gan arī Latvijā (Treimanis et al., 2006; Zeps et al., 2008) un atzīta par piemērotu koksnes produktu izejvielu.

Tomēr, lai koksni kā resursu izmantotu ilgtspējīgi, to nepieciešams izmantot pilnvērtīgi – ar maksimāli augstu lietderību. Lielu daļu apaļkoku sortimentu pārstrādā zāģmateriālos, finierī vai arī izmanto stabu ražošanai. Katrā no šīm apaļkoksnes pārstrādes tehnoloģijām veidojas koksnes atlikumi jeb blakusprodukti, kurus pārsvarā pārstrādā zemas pievienotās vērtības produktos, piemēram, biokurināmajā. Piemēram, lielu daļu bērza koksnes izmanto saplākšņa ražošanā - 2013.gadā Latvijā saražotā saplākšņa apjoms² sasniedza 250 000 m³. Saplākšņa ražošanā pēc aptuvenām aplēsēm 2/3 koksnes veido atlikumu jeb blakusproduktus, kuru lielāko daļu pašreiz izmanto neefektīvi. Ražotājs plāno paaugstināt blakusproduktu izmantošanas efektivitāti, meklējot iespēju izmantot to kā izejvielu inovatīvu produktu ar paaugstinātu pievienoto vērtību ražošanai. Tātad - gan priedes kā izplatītākā suga, gan lapkoki kā sugas ar lielu pieauguma potenciālu, gan to kokrūpniecības atlikumi ir nozīmīgi koksnes resursi Latvijā.

Koksnes šķiedru iegūšana un pārstrāde produktos ir viens no koksnes izmantošanas veidiem. Pieprasījums pēc koksnes šķiedrām pasaulē ar katru gadu

¹Avots: <http://www.vmd.gov.lv/valsts-meza-dienests/statiskas-lapas/publikacijas-un-statistika/meza-statistikas-cd?nid=1809>, [skatīts 04.03.2016.]

²Avots: http://www.finieris.lv/docs/file/par_mums_faili/LatvijasFinieris_LV.pdf, [skatīts 07.02.2016.]

pieaug¹, to pielietojuma robežas ir plašas, piemēram, papīrs, MDF plātnes, siltumizolācijas plātnes u.c. Visus šos materiālus veido šķiedru telpisks tīkls ar dažādām īpašībām, ko nosaka šķiedru savstarpējā saistīšanās spēja. No tās atkarīga starpšķiedru saišu noturība produktā un līdz ar to arī produkta īpašības. Papīra ražošanas nozare, kas ir lielākais koksnes šķiedru patērētājs, no iespiedpapīra tirgus pārorientējas uz ilgtspējīgu, bionoārdoša iepakojuma materiāla ražošanu², kam bez produkta mehāniskās stiprības ir virkne citu īpašību, piemēram, absorbcijas spēja un gaisa caurlaidība, un tās atkarīgas no izmantoto šķiedru saistīšanās spējas. Būtisks priekšnoteikums šķiedru saistīšanās nodrošināšanai ir kontakts starp tām. Produktos ar mazu blīvumu šķiedru kontakts ir ierobežots, tāpēc nepieciešams papildus risinājums saistīšanās spēju uzlabošanai.

Ņemot vērā šķiedru resursu pieejamību un dažādību Latvijā, gan no zinātniskā, gan praktiskā viedokļa nepieciešams izvērtēt iegūstamā šķiedru materiāla saistīšanās spēju potenciālu un tā uzlabošanas iespējas. Fundamentālas zināšanas par vietējās izcelsmes koksni, tās struktūru, šķiedrām, to saistīšanās spējām un uzlabošanas iespējām ir priekšnoteikums to atbildīgai un maksimāli efektīvai izmantošanai.

Promocijas darba hipotēze

No Latvijā augušas koksnes izdalītu šķiedru saistīšanās spējas iespējams uzlabot ar šķiedru mehānisku priekšapstrādi un/vai, pievienojot no dabiskiem resursiem iegūtas piedevas.

Promocijas darba pētījuma mērķis

Latvijā augošu koku sugu koksnes šķiedru saistīšanās spēju uzlabošana ar mehānisku priekšapstrādi un no vietējiem, dabiskiem resursiem iegūtām piedevām.

Darba uzdevumi

1. Izdalīt koksnes šķiedras ar ķīmiskās un mehāniskās metodes palīdzību, noteikt to īpašības.
2. Novērtēt malšanas ietekmi uz koksnes šķiedru saistīšanās spējām.
3. Noteikt no apses hibrīdu koksnes iegūtas celulozes nanodaļiņu piedevu ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām.
4. Noteikt cietes piedevas ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām.

Pētījuma zinātniskā nozīmība

- Pirmo reizi padziļināti pētītas un salīdzinātas Latvijā augošu un introducētu priežu (*Pinus sylvestris* L., *Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm) koksnes šķiedru īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes procesā.
- Pirmo reizi padziļināti pētītas un salīdzinātas Latvijā augošu un selekcionētu apšu (*Populus tremuloides*, *Populus tremuloides* Michx. x *Populus tremula* L.) koksnes šķiedru īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes procesā.
- Pirmo reizi kompleksi pētītas Latvijā augošu bērzu mehāniski izdalītu šķiedru īpašības.

¹Avots:<http://www.lenzing.com/en/investors/equity-story/global-fiber-market.html> [skatīts 12.02.2016.]

²Avots:<http://www.prnewswire.com/news-releases/global-recycled-paper-packaging-market-2015-2019--increased-demand-for-sustainable-packaging-300094733.html> [skatīts 12.02.2016.]

- Ar inovatīvu nanodaļiņu iegūšanas metodi, veicot to reģenerāciju no jonu šķidrums, izdalītas celulozes nanodaļiņas no Latvijā selekcionētu apšu hibrīdu koksnes.
- Iegūts un pētīts inovatīvs lapkoku šķiedru produkts – šķiedru plātnes, kā arī pētīta dabiskas izcelsmes līmvielas (cietes) ietekme uz šķiedru saistīšanās spēju izmaiņām tajā.

Pētījuma praktiskā nozīmība

- Rekomendēta jauna kokrūpniecības atlikumu izmantošanas iespēja no saplākšņa ražošanas blakusproduktiem iegūt siltumizolācijas materiālu.
- Paaugstināts koksnes izejvielas lietderīgās izmantošanas koeficients.
- Izstrādāta receptūra zema blīvuma plātņu ražošanai, izmantojot tikai dabas produktus.

1.KOKSNES ŠĶIEDRAS

Nodaļa satur vispārīgu informāciju par koksnes šķiedru uzbūvi un īpašībām gan koksnē, gan pēc izdalīšanas no tās. Apskatītas izdalīšanas metodes un to ietekme uz šķiedru īpašībām un saistīšanās spējām. Apskatītas koksnes šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanas iespējas.

1.1. Šķiedras koksnē

Koksne ir nehomogēns dabas materiāls. Ar neapbruņotu aci saskatāmas vizuālas atšķirības ne tikai starp lapkoksnī (LK) un skujskoksnī (SK) un starp dažādām sugām, bet arī vienas un tās pašas sugas koksnes paraugā – pamanāmas aplievas un kodolkoksnes atšķirības, gadskārtu riņķi, agrīnā un vēlīnā koksne, poru izkārtojums un tml. Atšķirības rodas koksnes audu augšanas un attīstības rezultātā, jo tā veidojusies, lai nodrošinātu visu koka augšanai un izturībai nepieciešamo – mehānisko stiprību, ūdens un barības vielu vadīšanu un uzglabāšanu (sk. 1.1.tabulu).

1.1.tabula

Koksnes šķiedru tipu galvenās funkcijas (Fengel, Weneger, 2003).

Koksnes veids	Mehāniskā stiprība	Ūdens un barības vielu transports	Uzglabāšana	Sekrēcija (barības vielu izdale)
Skujkoki	Vēlīnās koksnes traheīdas	Agrīnās koksnes traheīdas Staru traheīdas	Staru parenhīma Garenvirziena parenhīma (Sveķu kanāli)	Epitēlija šūnas
Lapkoki	Libriforma šķiedras Šķiedru traheīdas	Trauki Trauku traheīdas		

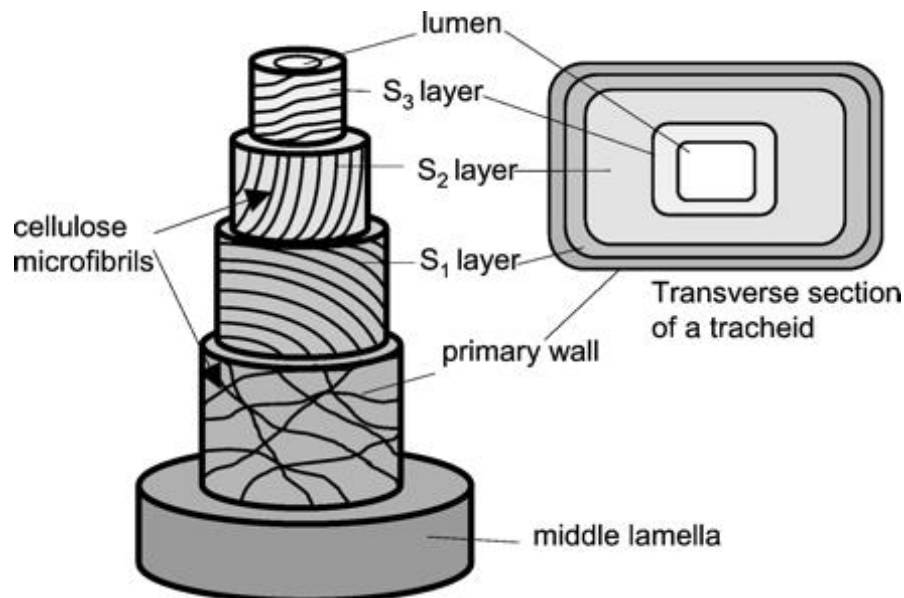
LK raksturīgākais elements ir libriforma šķiedras, SK – traheīdas, tomēr galvenā anatomiskās uzbūves atšķirība ir LK esošie ūdens un minerālvielu transporta funkciju pildošie trauki. Trauki ir gari – no dažiem centimetriem līdz metriem (Fengel, Wegener, 2003) - cauruļveida veidojumi, kas sastāv no vienas virs otras savietotām šūnām ar daļēji vai pilnīgi izzudušām starpsienām. Trauki apses un bērza koksnē ir izvietoti vienmērīgi visas gadskārtas platumā, tāpēc bieži vizuāli nav atšķirama agrīnā un vēlīnā koksne, bet agrīnās koksnes trauki ir daudz platāki par vēlīnās koksnes traukiem. Ūdens vadīšanai no traukiem uz blakus esošajām šūnām kalpo dažāda izmēra un formas poras trauku sānsienās. Trauki sastāda 26.4% no apses (Fengel, Wegener, 2003) un 19.9% bērza (Biziks, 2011) koksnes tilpuma.

Vienai un tai pašai koku sugai koksnes anatomisko elementu izmēri un to savstarpējās kvantitatīvās attiecības mainās atkarībā no koka vecuma un augšanas apstākļiem. Koksnes anatomisko elementu izvietojums, izmēri nav konstanti, tie mainās stumbra caurmēra un augstuma virzienā. Traheīdu izmēri stumbrā un zaros radiālā virzienā no serdes uz mizu palielinās, līdz sasniedz zināmu maksimumu, un tad paliek nemainīgi (Fengel, Wegener, 2003). Vienam un tam pašam kokam anatomisko elementu vidējais garums līdz ar koka vecumu palielinās, sasniedz zināmu maksimumu un pēc tam, nedaudz samazinādamies, paliek gandrīz nemainīgs. Līdz ar vecumu mainās arī anatomisko elementu sastāvs: rodas vairāk vadaudu (LK - trauku) un

samazinās mehānisko elementu daudzums. LK reti novērojamas izteiktas likumsakarības dažādu elementu variācijā stumbra šķēsgriezumā un augstuma virzienā, jo tai raksturīga atsevišķu elementu sarežģīts un neviendabīgs novietojums un uzbūve (Fengel, Wegener, 2003), bet SK šķiedru parametri atkarīgi no novietojuma stumbrā (Irbe et al., 2013). Šķiedru morfoloģiskie rādītāji būtiski ietekmē šķiedru saistīšanās spējas (Oluwadare et al., 2007).

Koksnes šķiedras uzbūve

Šajā un visās turpmākajās promocijas darba nodaļās koksnes struktūras pamatelements tiek saukts par šķiedru, neatkarīgi no tā, vai tā atrodas koksnē vai ir izdalītā veidā. Koksnes šķiedras lielākoties ir cauruļveida formas un ar dobu vidu. Dzīvu šūnu (augošā kokā) dobumā atrodas protoplasts, kas sastāv no dzīvās daļas – protoplazmas, kodola un daudziem nedzīvo vielu ieslēgumiem. Šūnapvalks jeb šķiedras sieniņa ir protoplasta veidojums (Fengel, Wegener, 2003). 1950. - 1970. gados, izmantojot elektronu mikroskopu, tika konstatēts, ka koksnes šķiedras sieniņa nav monolīts veidojums, tai ir sarežģīta uzbūve (1.1.att.), un redzamas striktas robežas starp atsevišķiem slāņiem. Šie fakti zinātniski tiek apstiprināti arī mūsdienās, izmantojot arvien jaunākas pētniecības metodes (Carrasco, 2011).

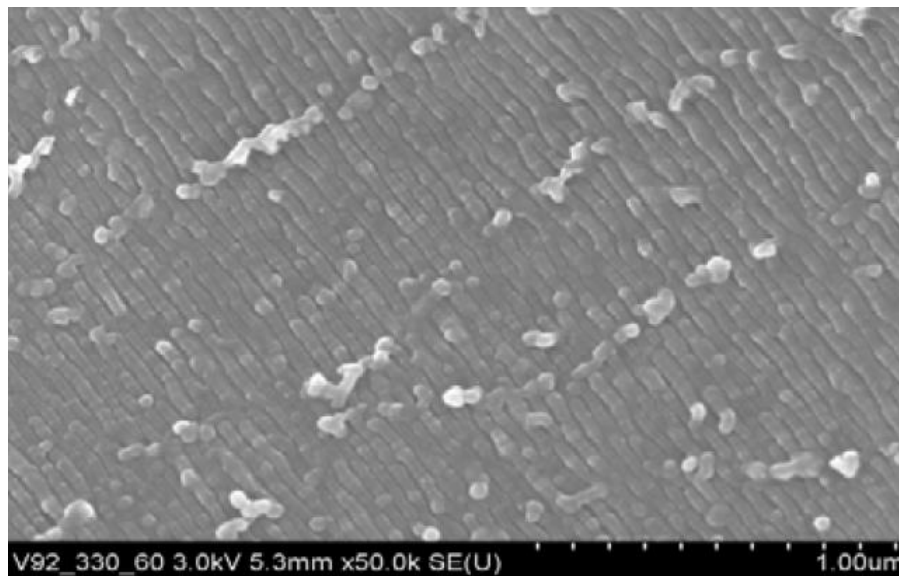


1.1.att. Shematisks trīsdimensionāls koksnes šūnu/šķiedru apvalks (Plomion et al., 2001):

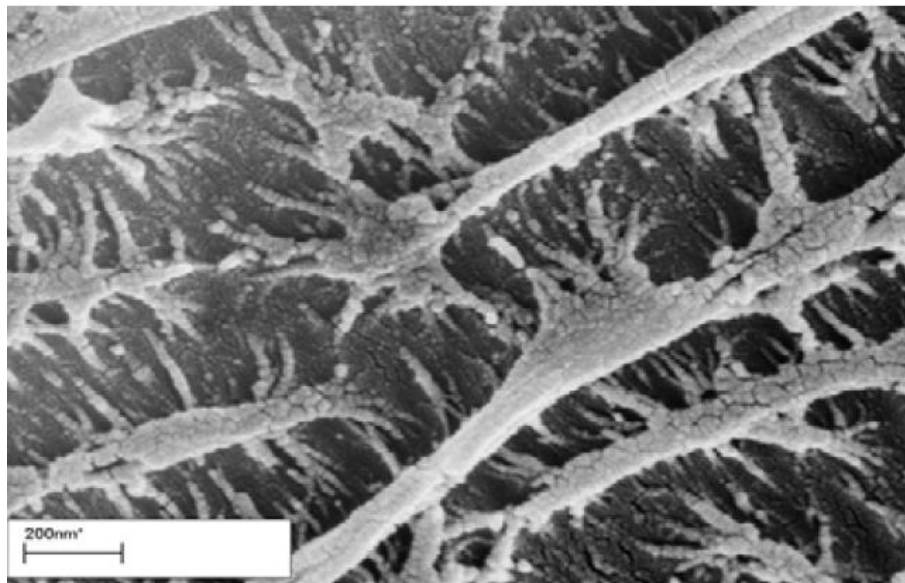
cellulose microfibrils – celulozes mikrofibrillas; *middle lamella* – starpšķiedru slānis; *lumen* – lumens; *S₁, S₂, S₃ layer* – sekundārās sieniņas *S₁, S₂, S₃* slānis; *primary wall* – primārā sieniņa; *transverse section of a tracheid* – traheīdas šķēsgriezums (tulc. no angļu val).

Koksnē starp šķiedrām atrodas un adhezīva funkciju pilda starpšķiedru slānis 0.5...1.5 μm biezumā (Plomion et al., 2001), kas sastāv galvenokārt no pektīnvielām un lignīna. Šķiedrai ir divas sieniņas: primārā (P), un sekundārā (S), kura savukārt vēl atsevišķi tiek dalīta slāņos. P sieniņa sastāv no plāniem dažādos virzienos orientētiem celulozes fibrillu slānīšiem un ir aptuveni 0.1 μm bieza (Plomion et al., 2001). Šķiedras veidošanās procesā tā ir veidojusies pirmā un saistīta ar starpšķiedru slāni. Kad koksnes šķiedra sasniegusi savu galīgo izmēru, P sieniņas iekšpusē veidojas S siena, kas ir atbildīga par šķiedras un līdz ar to visas koksnes mehānisko stiprību. Šķiedras S sienas trīs dažādie slāņi *S₁, S₂* un *S₃* sastāv no paralēli novietotām celulozes

mikrofibrillām (MF) (sk. 1.2.a.att.), bet to novietojuma leņķi pret šķiedras garenasi katrā slānītī atšķiras. MF savstarpēji un ar apkārtējiem sienīgas slāņiem saistītas ar fraktālveidīgiem uzbūves elementiem (sk. 1.2.b).



a



b

1.2.att. **Mikrofibrillas S₁ slānī** (Turner et al., 2010):

a – savstarpēji paralēlais novietojums; b - mikrofibrillas saistošie fraktālveida uzbūves elementi.

S₁ ir 0.1...0.35 μm biezs un kopumā sastāda 5...10% no S sienas. S₁ tiek uzskatīts par starpposmu starp P un dziļākajiem S slāņiem. Celulozes MF novietotas 60°...80° leņķī pret šūnas garenasi. S₂ ir biežākais un noteicošais S sienas slānis (1...10 μm), jo sastāda 75...85% no tās biezuma un nosaka visas šķiedras mehānisko stiprību. Celulozes MF izvietojuma leņķis parasti ir 5°...30°, tas nozīmīgi ietekmē šūnas fizikāli mehāniskās īpašības un līdz ar to visa koka stumbra koksnes īpašības. Ja leņķis pieaug, koksne kļūst mazāk stingra. S sienas iekšējā slānī S₃ (0.5...1.1 μm) MF sakārtotas paralēli viena otrai, bet ne tik precīzi kā S₂ slānī, to leņķis ir 60°...90° pret šūnas

garenasi. S sienas atsevišķo slāņu MF leņķi ir gandrīz perpendikulāri viens otram, un tas līdzinās saplākšņa ražošanas principam. Šis fakts vēlreiz apliecina, ka koksne ir interesants un komplikēts dabas materiāls. MF diametrs ir 10...25 nm, bet elementāro fibrillu vidējais diametrs ir 3.5 nm (Fengel, Wegener, 2003).

Šķiedru ķīmiskais sastāvs un komponentu izvietojums

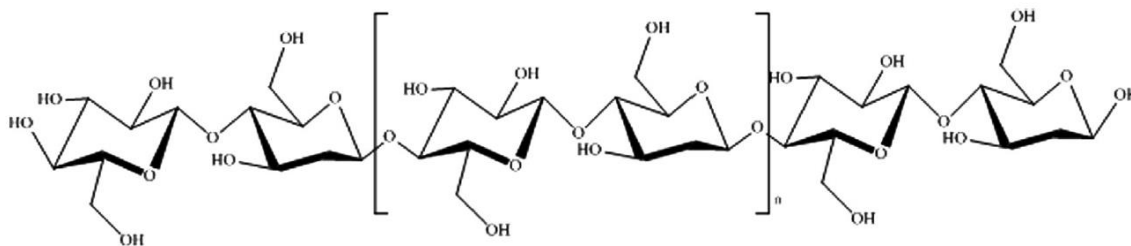
Koksnes galvenie ķīmiskie komponenti ir celuloze, lignīns, hemicelulozes, kā arī ekstraktvielas un minerālvielas.

Celuloze ir polisaharīds, tās makromolekula sastāv galvenokārt no glikozes atlikumiem β -formā jeb anhidroglikopiranozes vienībām (Neilands, 1977; Fengel, Wegener, 2003). Tās savā starpā saistītas ar β -(1-4)-glikozīdiskajām saitēm (tas ir par pamatu celulozes ķēdes linearitātei), bet precīzs celulozes makromolekulas uzbūves pamatelements ir cellobiozes vienība (sk. 1.3.att.), tā ir 1.03 nm gara (Brinchi et al., 2013; Fengel, Wegener, 2003). Dabā celuloze nepastāv atsevišķas molekulas formā, tā ir atrodama celulozes molekulu ķēžu kompleksu veidā, kas veido fibrillas un šķiedras (Habibi et al., 2010).

Celulozes polimerizācijas pakāpe (PP) ir vairāk nekā 10000. Apsei celulozes PP ir 10300, priedei 7900 (Goring, Timmel, 1962). Literatūrā ir minēts fakts, ka celulozes PP samazinās līdz ar koka novecošanos (Shimizu et al., 1970).

Par celulozes stabilo uzbūvi ir atbildīgas tās molekulā iesaistītās aktīvās hidroksilgrupas (-OH) - trīs katrā anhidroglikozes vienībā. Tās funkcionāli spējīgas savstarpēji saistīties, tādējādi veidojot virsmolekulāro struktūru, kā arī to daudzums un īpašības nosaka ķīmisko un fizikālo celulozes uzvedību (Brinchi et al., 2013; Maya, Sabu, 2008; Fengel, Wegener, 2003; Klemm et al., 2005).

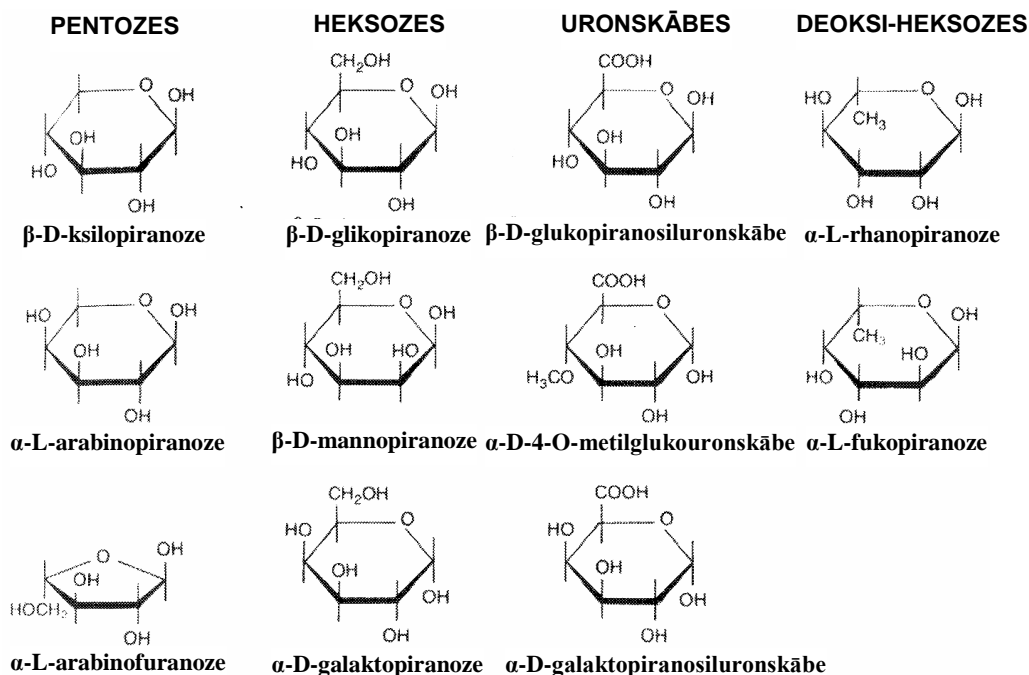
Celulozes -OH grupas savā starpā veido divu veidu ūdeņraža (H) saites – iekšmolekulārās un starpmolekulārās. Iekšmolekulārās H saites veidojas starp anhidroglikozes -OH grupām vienas celulozes molekulas ietvaros, un tās nodrošina atsevišķas ķēdes stiprību. Starpmolekulārās H saites veidojas starp blakus esošu celulozes molekulu -OH grupām, tās veido noturīgo virsmolekulāro struktūru. Ar H saišu palīdzību no atsevišķām celulozes molekulām veidojas fibrillas, kas veido šķiedras sieniņas slāņus. Atsevišķas koksnes šķiedras ūdens molekulu klātbūtnē veido savstarpējas H saites, kā arī tās veidojas starp celulozes un ūdens -OH grupām. H saites kā nozīmīgs faktors ietekmē celulozes ķēžu izvietojumu un savstarpējo sakārtotību kristāliskajā režģī. Celuloze sastāv ne tikai no sakārtotiem jeb kristāliskiem apgabaliem, tajā sastopami arī amorfi apgabali (Moon et al., 2011; Brinchi et al., 2013), to daudzums atkarīgs no celulozes izcelsmes. Kristāliskuma pakāpi raksturo celulozes kristāliskās un amorfās daļas apjoma attiecība. Intensīvā mehāniskā apstrādē celulozes kristāliskums samazinās līdz pat pilnīgai tās struktūras izjaukšanai pēc vairāku stundu apstrādes bumbu dzirnavās (Klemm et al., 2005; Fengel, Wegener, 2003). Kad sausā stāvoklī bumbu dzirnavās malta celuloze tiek pakļauta mitruma iedarbībai, tās kristāliskuma pakāpe atkal palielinās. Ja rekristalizācija ir bijusi daļēja, tad atjaunojas celulozes I forma, bet pilnībā restrukturizēta dabas izcelsmes celuloze rekristalizējas II formā. Šis process izsauc kristālītu izmēru samazināšanos un sakārtotības līmeņa pieaugumu celulozē (Klemm et al., 2005).



1.3.att. **Celulozes struktūra** (Ummartyotin, Manuspiya, 2015).

Celulozes kā materiāla ikgadējais ieguves apjoms pasaulē ir aptuveni $7.5 \cdot 10^{10}$ tonnas (Habibi et al., 2010).

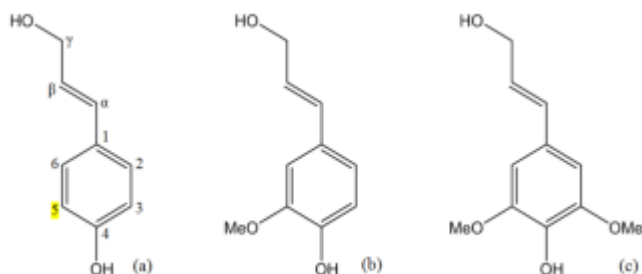
Hemicelulozes ir polisaharīdi ar sazarotu struktūru, sastāv no dažādiem anhidromonosaharīdiem. Atkarībā no to sastāvā esošo pamatvienību veida, hemicelulozes iedala pentozānos, heksozānos, hekso-uronskābēs un deoksi-heksozēs. Pentozānus veido galvenokārt tādi monomēri kā ksiloze (β -D-ksilopiranoze) un arabinoze (α -L-arabinopiranoze, α -L-arabinofuranoze), heksozānus – glikoze (β -D-glikopiranoze), mannoze (β -D-mannopiranoze) un galaktoze (α -D-galaktopiranoze), uronskābes – glukouronskābes: (β -D-glukopiranosiluronskābe) un α -D-4-O-metilglukouronskābe, galakturonskābe (α -D-galaktopiranosiluronskābe), deoksi-heksozes - rhamnoze (α -L-rhanopiranoze) un fukoze (α -L-fukopiranoze) (sk. 1.4.att.) (Walker, 2010).



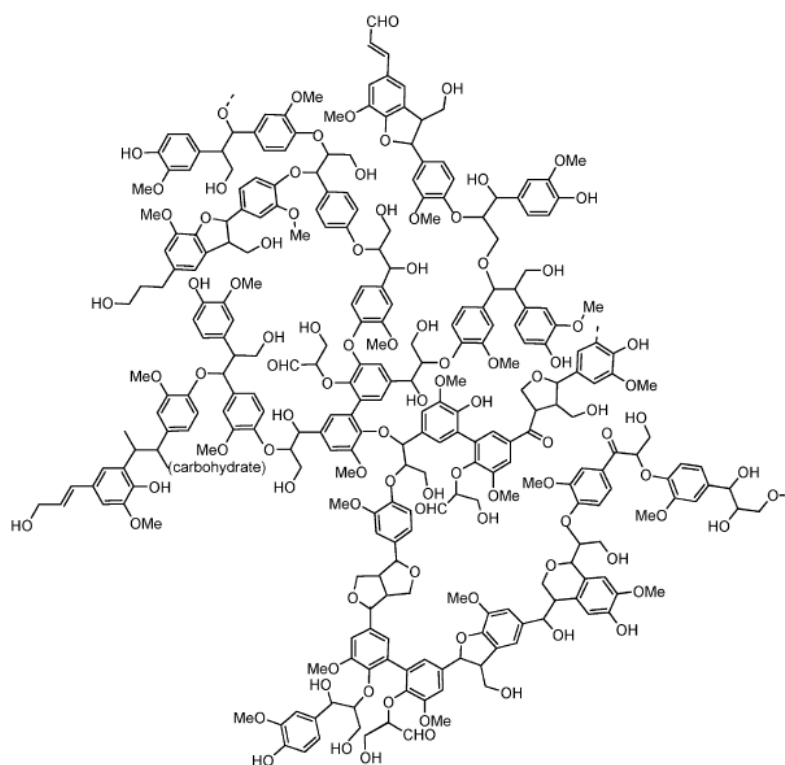
1.4.att. **Cukura vienības hemicelulozēs** (Walker, 2010).

Lignīns ir stipri sazarots telpisks un heterogēns aromātisks dabas polimērs, tā makromolekulas struktūras pamatā ir fenilpropāna vienības (FPV) (sk. 1.5.att.), kas savstarpēji saistītas dažāda veida ķīmiskajām saitēm. Funkcionalitāte variē propāna sānu ķēdē: -OH; >C=O; -C-O-C; -C-C- (Zaķis, 2008) (sk. 1.6.att.). Lignīna raksturīgākā funkcionālā grupa ir -OCH₃, kuru saturs ir atšķirīgs SK un LK koksnes lignīnos. Pētot lignīna sadalīšanās produktus, ir konstatēts, ka SK koksnes elementārsastāvu,

galvenokārt, veido gvajacilpropāna (FPV ar vienu $-OCH_3$ grupu) vienības un nelielā daudzumā *p*-hidroksifenilpropāna (nemetoksilēta FPV) un siringilpropāna (FPV ar divām $-OCH_3$ grupām) vienības. LK lignīns sastāv gan no gvajacilpropāna, gan siringilpropāna vienībām (Fengel, Wegener, 2003).



1.5. att. **Lignīna pamatstruktūras vienības** (Fengel, Wegener, 2003):
a -*p*-hidroksifenil-, b - gvajacil-, c – siringilvienība.



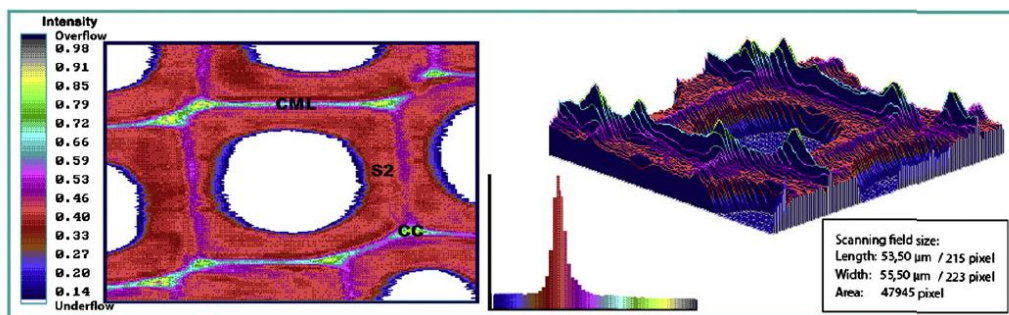
1.6. att. **Lignīna struktūras modelis** (Chen, Sarkanen, 2003).

Koksnes sastāvā ietilpst arī **ekstraktvielas**, kuru funkcijas kokā ir koksnes aizsardzība pret bioloģiskas izcelsmes bojājumiem (dzīvnieki, kukaiņi, sēnes, baktērijas utt.), tās piešķir koksnei krāsu un smaržu. Katrai koksnes sugai ir gan pēc molekulmasas, gan ķīmiskā sastāva atšķirīgas ekstraktvielas – sākot no gaistošiem monoterpēniem līdz augstmolekulāriem triterpēniem un steroliem; sākot no ogļūdeņražiem līdz sarežģītām polifenolu struktūrām (Walker, 2010). Lai arī ekstraktvielas neveido koksnes šķiedru struktūru (Zaķis, 2008), to klātesamība var ietekmēt tālāko koksnes šķiedru pārstrādi un ietekmēt šķiedru saistīšanas spējas. Literatūrā minēti fakti (Walker, 2010) par to negatīvo ietekmi uz šķiedru izdalīšanas procesu. Gan ķīmiskās, gan mehāniskās šķiedru izdalīšanas laikā daļēji izšķīdušais

lignīns un ekstraktvielas var veidot kondensētus vai nešķīstošus produktus, kas apgrūtina procesu un rada problēmas, piemēram, papīra ražošanā – var veidoties traipi (Walker, 2010).

Koksnes sastāvā ietilpstošās **neorganiskās vielas** (galvenās - kālija, kalcija, magnija, silīcija savienojumi) paliek pāri kā pelni pēc sadedzināšanas apmēram 0.1...1.0% apmērā no sākotnējās masas (Fengel, Wegener, 2003). Ļoti mazos daudzumos koksnē identificējami arī daudzi citi neorganiski elementi, to skaits palielinās līdz ar analītiskās ķīmijas attīstību, jo vielas kļūst nosakāmas pat masas miljondaļās.

Koksnes šķiedru apvalka skelets sastāv no celulozes fibrillām, kas ir celulozes molekulu sakopojumi un satur kristāliskus un amorfus reģionus. Aptuveni trešdaļa koksnē esošo hemiceluložu ir adsorbētas un ar glikozīdu saišu palīdzību saistītas uz celulozes mikrofibrillu virsmas (Fengel, Wegener, 2003); lapkoku koksnē tie galvenokārt ir ksilāni. Hemiceluložu sazaroto molekulu ķēdes ir novietotas paralēli celulozes MF, bet to funkcijas ir neskaidras. Celulozes molekulai ir ievērojama stiepes izturība, lignīns nodrošina vidēju spiedes stiprību, neļaujot tievajām MF salocīties un kavējot bionoārdīšanos (Yamamoto et al., 2002). Vienkāršojot hemiceluložu lomu koksnē, var teikt, ka tās nodrošina saites gan starp celulozes MF, gan starp celulozi un lignīnu, uzlabojot koksnes šķiedras stiprību bīdē. Visvairāk lignīna satur P un starpšķiedru slānis (it īpaši šķiedru šķērsriezuma stūros) – masas daļa sasniedz aptuveni 70% (sk. 1.7.att.). S₂ slānī lignīna masas daļa ir 20%, tomēr visa S sienīņa satur 75% no visa šūnā esošā lignīna daudzuma (Donaldson, 2001; Fukazawa, Imagawa, 1983). S sienas S₂ slānī lignīna koncentrācija ir zemāka nekā S₁ un S₃, iespējams, dēļ MF ciešā un sakārtotā izvietojuma S₂ slānī – lignīnam mazāk iespēju izvietoties starp tām (Saka, Goring, 1985).



1.7.att. **Lignīna izvietojums koksnes šūnā** (Rehbein, Koch, 2011)

UMSP (ultravioletā diapazona mikrospektrofotometrija) attēls.

Minerālvielas ir koncentrējušās starpšķiedru slānī un S₃ sienīņas iekšpusē (Fengel, Wegener, 2003).

Koksnes viengabalainību un šķiedru sasaisti regulē komplekss mijiedarbību kopums – H saites, van der Valsa spēki, hemosorbicija - starp visām koksni veidojošām vielām. Lignīns, kas atrodas starp šķiedrām un šķiedrās, arī veido ķīmiskas saites ar polisaharīdiem. Tas notiek jau šūnu veidošanās līmenī, turklāt atklāts, ka bioķīmiski polisaharīdu un lignīna veidošanās ir saistītas – viena attīstībai koksnes šūnas sienīņā nepieciešama otra klātbūtne (Fengel, Wegener, 2003). Koksnes ķīmisko elementu molekulārās un virsmolekulārās saites ir ļoti ciešas, un pat no koksnes izdalītā tīrā celulozes šķiedrā atrodamas lignīna „pēdas”.

1.2. Šķiedru izdalīšana

Koksnes šķiedru izdalīšanai izmanto 4 veidu procesus: ķīmisko (ĶM), daļēji ķīmisko jeb „pus-ķīmisko”, ķīmiski – mehānisko (ĶTMM) un mehānisko (TMM) (Biermann, 1996). Tieši šāda kārtībā pieaug šķiedru izdalīšanas enerģijas patēriņš un samazinās ķīmiskās iedarbības loma šķiedru izdalīšanas procesā. Tādējādi ķīmiskais šķiedru izdalīšanas process notiek, pateicoties ķīmisko reaģentu iedarbībai, bet mehāniskā atdalīšana lielākā mērā balstās uz fizisku iedarbību uz koksni un šķiedrām. Mazāku šķiedru iznākumu ar zemu lignīna saturu iegūst, izmantojot ķīmisko izdalīšanas procesu - delignifikāciju, jo ķīmisko reakciju laikā lielāko daļu lignīna un hemiceluložu tiek sagrauti un izšķīdināti. Ķīmiskajā izdalīšanas procesā iegūtās šķiedras ir mehāniski maz bojātas un tām ir augsts savstarpējās saistīšanās potenciāls, jo nav lignīna, kas kavētu H saišu veidošanos starp šķiedrām (Biermann, 1996).

Termo - mehāniskās šķiedru izdalīšanas metodē šķiedru izdalīšanai tiek lietots berzes spēks, ūdens vai tvaiks. Kopējais šķiedru iznākums ir 90-98% (Biermann, 1996), jo lignīns procesā netiek atdalīts. TMM šķiedru galvenie raksturlielumi ir: liels iznākums, apjomīgums, stīvums un salīdzinoši zemas izmaksas. Ar šo metodi izdalītajām šķiedrām ir zemāks savstarpējā saistīšanās potenciāls, jo starpšķiedru H saišu veidošanu traucē lignīns (Biermann, 1996).

Senākā TMM šķiedru iegūšanas metode ir koka baļķa beršana pret beršanas akmeni (1.8.att.). Sākotnēji šis akmens tiešām bija no smilšakmens, bet mūsdienās lieto beršanas ķermeņus ar segmentos iestrādātām silīcija karbīda vai alumīnija oksīda daļām. Šķiedras atdalās viena no otras, jo koksne tiek atkārtoti pakļauta cirpei saskaršanās vietā ar beršanas ķermeni. Cirpes iedarbība uz šķiedru sākas, kad tā ir 3...5 šķiedru diametru atālumā no beršanas ķermeņa virsmas (Biermann, 1996).



1.8.att. Beršanas akmens šķiedru izdalīšanai (Biermann, 1996).

Šķiedru atdalīšanos no koksnes matricas izraisa atkārtota koksnes kompresija un dekompresija, ko izraisa beršanas ķermeņa rievotās virsmas un koksnes virsmas saskaršanās. Koksnes šķiedrai jābūt spējīgai stiepties, vienmērīgi sadalot saņemto slodzi, pretējā gadījumā tā drīzāk tiks pārrauta, nevis vesela atdalīta no blakus šķiedras.

Ar ūdeni dzesē beršanas ķermeņus un aizskalo atdalītās šķiedras. Ja koksne pirms apstrādes tiek uzsildīta un mīkstināta ar ūdens tvaiku ($105^{\circ}\dots 125^{\circ}$), šķiedras viena no otras atdalās labāk, ir mazāk šķiedru bojājumu, kā rezultātā iegūtās TMM šķiedras ir gaišākas un ar augstākiem mehāniskās stiprības rādītājiem. Svarīgākie šo tehnoloģiju ietekmējošie mainīgie parametri ir: koka suga, beršanas ķermeņa materiāls, spiediens, ar kādu koksne tiek spiesta pret beršanas ķermeni, ķermeņa virsmas īpašības, ķermeņa virsmas kustības ātrums, temperatūra, lietotā ūdens daudzums (Biermann, 1996).

Mūsdienās šķiedru TMM atdalīšanai lieto rafinieri, kurā koksnes šķeldu sašķiedro starp rotējošiem rievotiem metāla diskiem, iepriekš ar tvaiku uzsildot un mīkstinot šķeldas. Procesa sākumā šķelda tiek salauzta mazākās daļās, pēc tam seko šķiedras saistīšanās īpašību uzlabošana, delaminējot vai daļēji atslāņojot to. Šķiedras ārējie slāņi P un S₁ atdalīti, padarot pieejamu S₂ slāni (Kangas et al., 2004). Šķiedru atdalīšanās notiek starpšķiedru slānī, tādējādi rodas maksimāli nebojātu šķiedru masa ar mazu smalknes saturu. Rafinierī iegūtās šķiedras ir apjomīgākas un stiprākas, nekā ar beršanas metodi iegūtās. Svarīgākie šo tehnoloģiju ietekmējošie mainīgie parametri ir: koksnes suga, šķiedru masas koncentrācija, rafiniera disku uzasinājums un rievu veids, temperatūra, attālums starp rafiniera plāksnēm, to griešanās ātrums, ražība. Šobrīd biežāk lieto TMM koksnes šķiedrošanu, kas sastāv no diviem šķiedrošanas posmiem, pirmajā notiek koksnes šķeldas apstrāde ar tvaiku $110^{\circ}\dots 130^{\circ}\text{C}$, kas ir tikai nedaudz zemāka par lignīna stiklošanās temperatūru (140°), tāpēc atdalīšanās notiek starpšķiedru slānī vai šķiedras sienas ārējā slānī, šķiedras tiek mīkstinātas un minimāli bojātas, notiek fibrillēšanās – palielinās šķiedras aktīvā virsma un -OH grupas kļūst vieglāk pieejamas. Uz TMM šķiedru virsmas konstatētie lignīna atlikumi (Gustafsson et al., 2003) apstiprina šķiedru atdalīšanos tieši starpšķiedru slānī. Ja procesa temperatūra pārsniedz 140°C , izkusušais (mīksttapušais) lignīns var pārklāt atsevišķu šķiedru virsmu, un tas negatīvi ietekmē šķiedru tālāku fibrillēšanos (Fengel, Wegener, 2003) un līdz ar to arī šķiedru saistīšanās spēju. Otrajā posmā rafinieris ir apkārtējās vides temperatūrā un norit šķiedru sagatavošana (fibrillēšana) tālākai pārstrādei. TMM process patērē vairāk enerģijas nekā vienkāršās rafinēšanas un beršanas metodes, šķiedru iznākums no šķeldām ir 91...95% (Biermann, 1996).

Ķīmiski – mehāniskās šķiedrošanas (ĶTMM) princips: šķeldu maiga ķīmiska apstrāde un tam sekojoša mehāniska apstrāde (mazāk agresīva, nekā mehāniskās šķiedrošanas gadījumā). ĶTMM process ir līdzīgs TMM, tikai tajā notiek koksnes šķeldu pirmsapstrāde ar nātrija sulfītu (Na_2SO_3) vai nātrija hidroksīdu (NaOH) paaugstinātā temperatūrā un spiedienā, reizēm ar ūdeņraža peroksīda (H_2O_2) piedevu. Lignīna struktūra un saturs tiek saglabāts, bet izšķīst ekstraktvielas un daļa hemiceluložu. Šķiedru iznākums no koksnes 85...95% (Biermann, 1996). Izšķir aukstās un karstās ķīmiskās priekšapstrādes procesus. Karstajā procesā šķelda paaugstinātā spiedienā un temperatūrā tiek piesūcināta ar Na_2SO_3 , bet aukstajā – ar NaOH . Karstā procesa šķiedras ir gaišākas nekā aukstā, tāpēc tiek izmantotas grāmatu, avīžu un katalogu papīra ražošanā. No SK iegūta šķiedru masa ir uzreiz izmantojama, piemēram, papīra ražošanā, bet LK šķiedrai, lai sasniegtu nepieciešamo šķiedru saistīšanās spēju, jāpievieno 10...15% ķīmiski iegūto šķiedru. Aukstā procesa tehnoloģija paredz, ka koksnes šķelda tiek piesūcināta ar 5...15% NaOH šķīdumu vai jaunākajās tehnoloģijās – arī ar H_2O_2 (Biermann, 1996).

Ja pirms šķiedrošanas veic koksnes apstrādi ar enzīmiem vai sēnēm, to dēvē par **bio-mehānisko šķiedrošanu**. Šai metodei ir par 33% mazāks enerģijas patēriņš, un iegūtajām šķiedrām ir labākas saistīšanās spējas (Akhtar et al., 2000).

Pus-ķīmiskās šķiedru izdalīšanas metodes ir vairākas, to kopīgais princips ir vienāds – koksnes šķeldu apstrāde ar šķīdumiem, kas izšķīdina un atdala no šķiedrām

hemicelulozes, ekstraktvielas un lignīnu. Galvenā atšķirība no ķīmiskajām metodēm ir mehāniskās apstrādes posmi, un maigāka ķīmiskā apstrāde – zemākā spiedienā vai mazākā šķīdumu koncentrācijā, īsākā apstrādes laikā – līdz ar to iegūtie šķiedru iznākumi ir lielāki – 60...75% (Biermann, 1996). Biežāk lietotās tehnoloģijas – kraft pus-ķīmiskā metode un neitrālā sulfīta pus-ķīmiskā metode (Biermann, 1996).

Ķīmiskā šķiedru izdalīšana jeb delignifikācija ir lignīna ķīmiskās struktūras sadalīšana, padarot to šķīstošu un atdalot no šķiedru masas. Šķiedru iznākums no koksnes masas ir aptuveni 50%. Ar šīm metodēm iegūst mehāniski izturīgākās, bet arī dārgākās izdalītās šķiedras (Biermann, 1996).

Šobrīd *sulfāt- jeb Kraft metode* dominē ne tikai ķīmisko metožu vidū, bet ir arī biežāk pielietojamā no visām šķiedru izdalīšanas metodēm kopumā (Fengel, Wegener, 2003). Šķiedru izdalīšanai un lignīna šķīdināšanai lieto NaOH un nātrija sulfīdu (Na_2S), sārmainā vidē – $\text{pH} > 12$, $160^\circ \dots 180^\circ\text{C}$, aptuveni 800 kPa spiedienā 0.5...3 stundas. Šīs metodes priekšrocības ir piemērotība dažādām koksnes sugām, to maisījumiem, koksnes kvalitātei, paaugstinātam ekstraktvielu saturam, mizu un pat bojātas koksnes piemaisījumiem. Metodes priekšrocības ir arī relatīvi īsais vārījuma laiks, reaģentu atjaunojamība un reciklējamība, rūpnieciski iespējama gandrīz pilnīga enerģijas pašnodrošināšana, blakusproduktu (talleļļas, terpentīns u.c.) izdalīšana, turklāt ar šo metodi izdalītajām šķiedrām ir labas mehāniskās īpašības. Metodes trūkumi – nepatīkamas smaržas izplūdes (cilvēka oža spēj sajūst šīs sēru saturošās gāzes pat 10 masas miljondaļas vienībās), tumšas krāsas šķiedras (nebalinātas) un lieli ieguldījumi jaunas ražošanas uzsākšanā. Svarīgākie šo tehnoloģiju ietekmējošie mainīgie parametri ir: koka suga un šķeldu izmēri, aktīvā sārma koncentrācija un daudzuma attiecība pret koksnes masas vienību, koksnes – šķīduma attiecība (hidromodulis), sulfiditāte, vārījuma laiks un temperatūra (Biermann, 1996).

Izdalīto šķiedru ķīmiskais sastāvs un īpašības

No koksnes izdalīto šķiedru raksturo forma, dimensijas, virsmas īpašības, mehāniskās īpašības, sieniņas struktūra un sastāvs. Šķiedras saistīšanās īpašības un spējas atkarīgas no tās virsmas īpašībām, kas savukārt atkarīgas no izdalīšanas un apstrādes veida (Fengel, Wegener, 2003).

Mehāniski izdalot un apstrādājot šķiedras, tās lūzt, veidojot īsas, stingras (stīvas) atlūzas, kā arī dažādas formas un ķīmiskā sastāva smalkni, kas var sastādīt 10...40% no visas šķiedru masas (Kangas, Kleen, 2004). Smalkne sastāv no salauztām šķiedrām, šķiedru sieniņas fragmentiem, starpšķiedru slāņa fragmentiem, lentveida fragmentiem, fibrillām, fibrillu sakopojumiem (saišķiem), serdes stariem vai to fragmentiem. Smalknes veids un tās īpašības ietekmē kopējās šķiedru masas īpašības (Kleen et al., 2003). Lai arī TMM šķiedras ir mehāniski vājākas, to produktiem, piemēram, ir labas optiskās īpašības (Fengel, Wegener, 2003). Rūpniecībā LK šķiedras bieži izmanto kā pildvielas SK šķiedru masai, tomēr, ņemot vērā prognozes par LK izmantošanas apjomu palielināšanos, tiek veikti pētījumi un pieliktas pūles (modificējot mehāniskās iegūšanas metodes), lai izdalīto LK šķiedru īpašības pielīdzinātos SK šķiedru īpašībām (Fengel, Wegener, 2003). Iegūstot šķiedras mehāniskā ceļā, nebojāto šķiedru saturs masā ir 30...40%, to virsma ir gluda, bet smalkāko frakciju šķiedras ir lentveida, lokanas – tās nosaka šķiedru masas vidējo stiprību (Fengel, Wegener, 2003). TMM šķiedru masā atrodami starpšķiedru slāņa atlikumi, ko pierāda lignīna un ekstraktvielu klātbūtne gan uz šķiedru virsmas (Pere et al., 2001; Kleen et al., 2001), gan to smalknē (Kangas, Kleen, 2004; Luukko et al., 1999).

Ar sulfātmetodi izdalīto šķiedru īpašību variāciju ietekmējošais pamatfaktors ir to ķīmiskais sastāvs. Tas ietekmē lietderīgo iznākumu, mehāniskās stiprības īpašības,

krāsu, apstrādājamību tālākos procesos un saistīšanās spējas. Līdztekus morfoloģiskajiem rādītājiem, šķiedru īpašības atkarīgas arī no koksnē esošo polisaharīdu reakcijām ķīmiskās izdalīšanas laikā un delignifikācijas pakāpes. Lignīna vidējais saturs šķiedrās pēc izdalīšanas ar šo metodi ir ~2-6%. (Fengel, Wegener, 2003), tas koncentrējies šķiedru ārējos slāņos – uz virsmas konstatētā lignīna saturs var būt līdz pat 5 reizēm augstāks nekā vidēji šķiedrā (Simola et al., 2000). Atlikušā lignīna un hromoforo grupu klātbūtnes dēļ šķiedru ārējie slāņi ir tumšākā krāsā un sliktāk pakļaujas balināšanai (Treimanis et al., 2009) turklāt uz sulfātcelulozes šķiedru virsmas konstatētās lignīna un ekstraktvielu paliekas var traucēt starpšķiedru saišu veidošanos (Koljonen et al., 2004). Lignīna atlieku daudzumu uz šķiedru virsmas var samazināt balināšanas procesā, bet ekstraktvielas - izmantojot enzimatisku apstrādi (Kangas et al., 2007).

Ar sulfātmehāniskā izdalīšanas bērze šķiedras garums 0.80...0.91 mm (Berggren et al., 2003; Brodin, Theliander, 2013), apses 0.99±0.05 mm un apses hibrīdu - atkarībā no augšanas apstākļiem 0.77...0.82 mm (Zeps et al., 2012), priežu 2.2...2.4 mm (Šāble et al., 2012).

Izdalīto koksnes šķiedru pielietojuma iespējas ir ļoti plašas. Tās var izmantot neizmainītā veidā, savietojot ar vai bez spiediena, temperatūras un papildus vielām, gan ķīmiski modificēt, iegūstot pastarpinātus produktus piemēram, acetilcelulozi, gan pilnībā ķīmiski konvertēt ķīmiskajā rūpniecībā, iegūstot biodegvielu, kā arī radīt inovatīvus kompozītmateriālus (Keijsers et al., 2013; Ummartyotin, Manuspiya, 2015) un piemēram, izejmateriālus mākslas nozarei (Cratty, 2016).

1.3. Šķiedru saistīšanās spējas un to uzlabošana

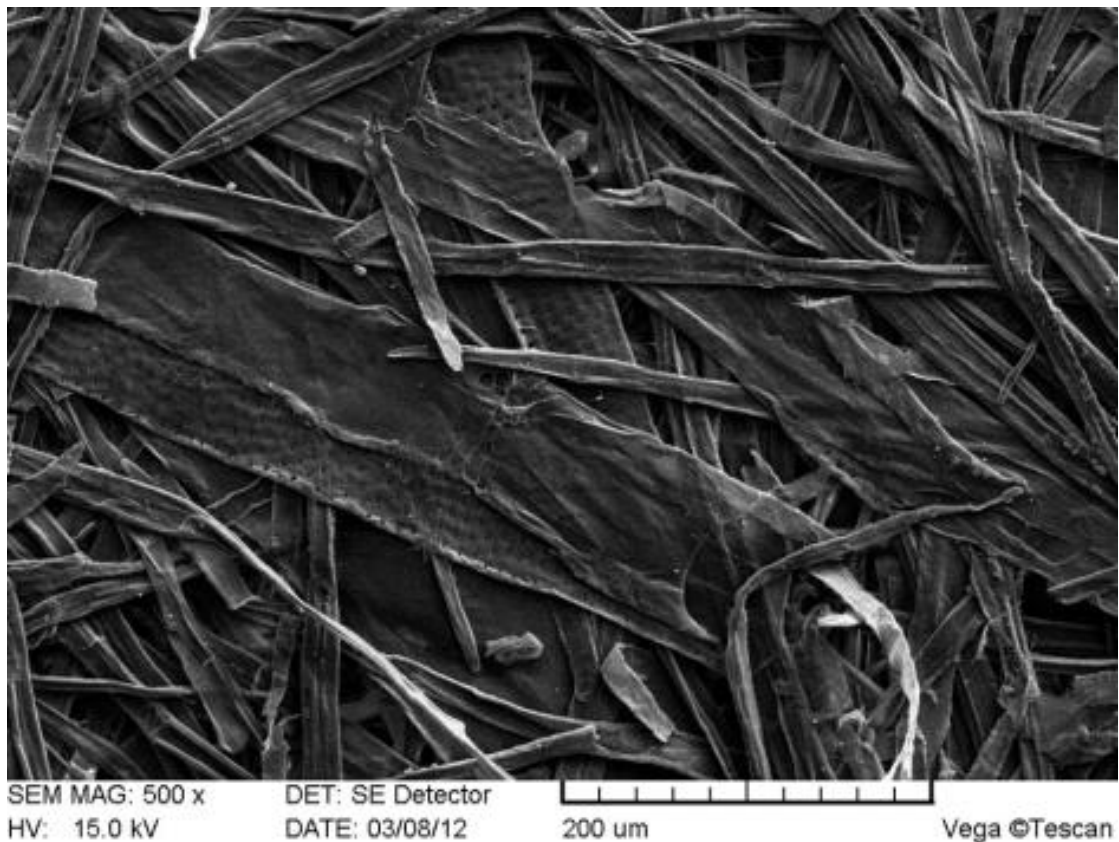
Par pamatu šķiedru lietošanai šķiedru produktu ražošanā kalpo tām piemītošā spēja savstarpēji saistīties. Šo fenomenu skaidro vairākas teorijas, kurās mehāniskie, fizikālie un ķīmiskie spēki pārklājas, ietekmē un papildina viens otru, tādēļ atdalīt tos un noteikt, kurš no tiem konkrētajā brīdī iespaido šķiedru saistīšanās spējas, nav iespējams (Gardner et al., 2008). Celulozei, kas ir šķiedru pamatsastāvdaļa, raksturīga tieksme saistīties ar –OH grupas saturošām vielām un materiāliem, piemēram, molekulārā līmenī celuloze spējīga saistīties ar ūdeni (Gardner et al., 2008).

Starpšķiedru H saites veidojas, ja attālums starp šķiedrām ir mazāks par 0.25 nm. Šķiedras virsmas laukums, šķiedras-šķiedras kontaktvirsmas un H saites – šo faktoru kopums veido starpšķiedru saites stiprumu (Campbell, 1959; Hubbe, 2006). Šķiedru virsmu iespējams palielināt, mehāniski apstrādājot jeb maļot šķiedras, kā rezultātā notiek šķiedru ārējā un iekšējā fibrillēšanās. Ražojot TMM šķiedras, izmanto papildus rafinēšanas posmu, lai radītu šķiedru ārējo slāņu bojājumus, delamināciju, tādējādi palielinot šķiedru virsmu un radot smalkni (Karnis, 1994).

Jo lielāka šķiedru īpatnējā virsma, jo labāks saistīšanās potenciāls un līdz ar to arī to produktu mehāniskā izturība (Page, 1969). Šķiedru kopējo virsmas enerģiju var sadalīt kā Lifschitza – van der Walsa (γ_{LW}) jeb nepolāro mijiedarbības, elektronu donorā (bāze, γ_s^-) un elektronu akceptorā (skābe, γ_s^+) enerģijas komponentēs. No koksnes izdalītas celulozes šķiedrai šie rādītāji ir 35 γ_{LW} , 1.2 γ_s^- un 15 γ_s^+ mJ m⁻² (Gardner et al., 2008).

Šķiedru saistīšanās spēju var novērtēt, nosakot atsevišķu šķiedru saistīšanās stiprību (Kappel et al., 2009), tomēr lielākoties to izvērtē, pētot iegūto šķiedru produktu īpašības. Viens no izplatītākajiem koksnes šķiedru produktiem ir **papīrs**, tā pamatsastāvu veido mehāniski un ķīmiski saistītas celulozes šķiedras (sk. 1.9 att.), bet

mūsdienās to dēvē par pussintētisku materiālu, kura īpašības regulē pievienotās piedevas - pildvielas, saistvielas, pigmenti, pārklājumi - un apstrādes tehnoloģiskie posmi (Alén, 2007).



1.9.att. Apšu hibrīda (*Populus tremuloides* Michx. x *Populus tremula* L.) sulfātcelulozes papīra virsma, skenējošā elektronmikroskopija SEM, Autores attēls.

Šķiedru saistīšanos papīrā nodrošina gan H saites starp celulozes un/vai hemiceluložu –OH grupām (Biermann, 1996; Fengel, Wegener, 2003), gan van der Valsa spēks, gan šķiedru un fibrillu mehāniska saķeršanās. H saišu tīklā piedalās arī hemiceluložu karboksilgrupas (Biermann, 1996), tāpēc to klātbūtne pozitīvi ietekmē papīra stiprību, turpretī lignīns nav spējīgs veidot H saites un, atrodoties uz šķiedru virsmas, mazina papīra stiprību. H saišu stiprums ir $10...40 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Kinlock, 1980) un, salīdzinot ar kovalentajām saitēm, tās ir vājākas, tomēr to priekšrocība ir to daudzums, jo tās var veidoties visā celulozes šķiedru garumā un tas nodrošina pietiekamu papīra stiprību (Biermann, 1996). No šķiedru saistīšanās spējām ir atkarīgas praktiski visas papīra īpašības, īpaši mehāniskā izturība. Mitrā stāvoklī papīra stiprība samazinās, jo ūdens klātbūtne vājina starpšķiedru H saites, tomēr tā klātbūtne formēšanas procesā ir svarīga – kapilārā darbība savēl šķiedras tuvāk vienu otrai, tādējādi aktivizējot H saišu veidošanos žūšanas procesā. Šī iemesla dēļ nav populāra papīra sausās formēšanas metode, kaut gan ekonomiski tā būtu izdevīgāka. (Biermann, 1996). Šķiedru savstarpējās saistīšanās procesā veidojas arī papīra optiskās īpašības, konstatēta tieša to atkarība no vairāku parametru kopuma, tajā skaitā šķiedru sienas biezuma, lumena laukuma, smalknes daudzuma, tomēr to ietekmes mehānisms vēl nav pilnībā izpētīts (Hubbe et al., 2008). Papīra optisko īpašību svarīgs parametrs ir šķiedru skaits gramā un virsmas laukuma un šķiedru masas attiecība. Virsmas un masas

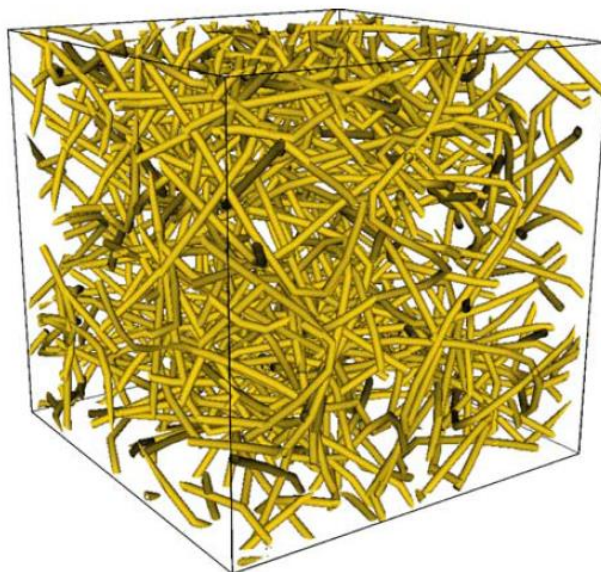
attiecība ir lielāka slaidākām šķiedrām ar plānām sienām, tās veido lielāku virsmas laukumu gan gaismas izkliedei, gan starpšķiedru saišu veidošanai.

Papīra optiskās īpašības ietekmē gan šķiedru balināšana, malšana, gan piedevu izvēle, jo šie procesi maina produkta gaismas izkliedi un gaismas absorbciju, kas ir vienas no svarīgākajām īpašībām papīra optikā. Gan gaismas izkļedes, gan absorbcijas koeficienta mērvienība ir $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$. Gaismas izkliede ir atkarīga no materiāla refrakcijas indeksa un iekšējās virsmas laukuma, turklāt arī katras iesaistītās daļiņas (šķiedras) refrakcija un difrakcija nosaka visa materiāla virsmas īpašības. Absorbētās gaismas proporciju nosaka absorbcijas koeficients, kurš tieši proporcionālā veidā saistīts ar krāsojumu veidojošo molekulāro grupu daudzumu. Jo lielāka gaismas absorbcija, jo tumšāks šķiet materiāls. Ja absorbcija ir atšķirīga pie dažādiem gaismas viļņu garumiem, tad materiāls ir krāsains (Pauler, 2012). ISO Baltuma skaitliskā vērtība tiek iegūta, summējot spektrālo atstarošanas vērtību kopumu, kas tiek iegūt, mērot no parauga atstarotās gaismas daudzumu viļņu garuma diapazonā $457 \pm 44 \text{ nm}$. Iepriekšminēto optisko īpašību testus bieži iekļauj šķiedru un papīra ražošanas ikdienas monitoringā, jo to noteikšana palielina iespēju saprast un sekot šķiedru un produktu īpašību izmaiņām dažādos procesos.

No šķiedru saistīšanās spējām ir atkarīgs papīra virsmas gludums, kas ir viens no svarīgākajiem papīra kvalitāti raksturojošiem parametriem, piemēram, biroja papīram tas nosaka drukāšanas īpašības. To raksturošanai lieto slapināšanas leņķa jeb kontaktleņķa dinamikas mērījumus, kuru vērtība norāda produkta hidrofobitātes pakāpi. Slapināšana ir svarīgs parametrs iespiešanas procesā, tās rezultāti ļauj izvērtēt tintes izplūšanas vai iesūkšanās procesus papīrā (Moutinho et al., 2007).

Koksnes šķiedru saistīšanās spējas ietekmē ne tikai papīra, bet arī citu produktu īpašības, piemēram, koksnes **šķiedru plātnes** īpašības ir tiešā veidā atkarīgas no šķiedru sasaistes tajā. Gan ražotāju, gan speciālistu vidū bieži valda uzskats (Walker, 2010), ka plātņu kvalitātes nodrošināšanai nepieciešamas garas, tievas koksnes daļas un/vai šķiedras, uzsverot, ka piemērota ir tikai skuju koksne.

Šķiedru plātnes struktūru veido šķiedras, sakārtojušās vai sakārtotas telpiskā struktūrā trīs dimensijās (sk. 1.10.att).



1.10.att. Šķiedru tīkls šķiedru plātnes 3D modelī (Faessel et al., 2005).

Šķiedras savstarpēji saistās līdzīgi kā papīrā, rodas H un cita veida saites, kuru daudzums gan ir mazāks, jo šķiedras atrodas tālāk viena no otras, nekā plānos un presētos šķiedru produktos. Šķiedras virsmas laukums, šķiedras-šķiedras kontaktvirsmas un H saites – šo faktoru kopums veido starpšķiedru saistības stiprumu (Campbell, 1959). Koksnes šķiedru forma, izmēri, no kā ir atkarīga šķiedru saistīšanās spēja, būtiski ietekmē visas plātnes īpašības un līdz ar to arī tās izmantošanas veidu.

Šķiedru novietojums plātnē un attālums vienai no otras atkarīgs no plātnes veida un blīvuma. Jo plātnes blīvums lielāks, jo šķiedras ir tuvāk viena otrai. Blīvo plātņu mehāniskās stiprības nodrošināšanai tiek lietotas šķiedru saistīšanās spēju uzlabojošas vielas vai tiek izmantots koksne esošo vielu potenciāls (pašsaistoša plātne), vai pievienotas sintētiskas vai dabīgas izcelsmes līmvielas. Ar dažādu procesu palīdzību, piemēram, oksidēšanu, var tikt aktivizēta šķiedru virsma, kā rezultātā šķiedras savstarpēji saistās aktīvāk (Halvarsson et al., 2009). Ilgu laiku ir zināms tvaika sprādziena process (Mason, 1927), kurā koksnes komponentes sadalās un veido šķiedras sasaistošus adhezīvus (Tupčiauskas, 2013). Līdzīgs process notiek, šķiedras presējot paaugstinātā temperatūrā 205°...215°C (Walker, 2010). Plaši lietotos sintētiskos sveķus: urīnvielas – formaldehīda, melamīna – urīnvielas – formaldehīda, fenola – formaldehīda (Halvarsson et al., 2008) arvien vairāk aizstāj dabīgas izcelsmes saistvielas, piemēram, kondensētie tannīni (Pichelin et al., 2006), lignīns (Ghaffar, Fan, 2014), augu eļļas (Pizzi, 2006), sojas pupiņu proteīni (Li et al., 2009) un sojas milti (Liu, Li, 2007; Mo, Sun, 2013).

Šķiedru saistīšanās spējas šķiedru materiālos ar mazu blīvumu, piemēram, siltumizolācijas materiālos ir apgrūtināta, jo šķiedras nav novietotas cieši viena pie otras. Šo materiālu gatavošanas priekšnoteikums ir pietiekamas šķiedru saistīšanās spējas sasniegšana, tāpēc to ražošanai parasti izmanto skujkoku šķiedras, jo tās ir būtiski garākas, nekā lapkokiem (Fengel, Wegener, 2003), un piedevas, kas uzlabo šķiedru saistīšanās spējas.

1.2.tabula

Dažādu ražotāju kokšķiedru siltumizolācijas plātņu siltumvadītspēja

Produkts	Siltumvadāmības koeficients λ , $W m^{-1} K^{-1}$
Ekovate Climatizer Plus ¹	0.039...0.043
SteicoFlex ²	0.038
Sylvactis ACTIS ³	0.036...0.039
Homatherm EnergiePlus comfort ⁴	0.039
Flexible Wood Fibre Insulation Batt ⁵	0.040
FiberTech Flex Spanotech ⁶	0.038

¹Avots:<http://www.videstehnika.lv/lv/ekovate/1/>

²Avots:http://www.steico.com/fileadmin/steico/content/pdf/Certificates_-_Documents/English_multiple_markets/Declarations_of_performance/STEICOflex_DoP_EN13171_01-0001-02_EN.pdf

³Avots:<http://www.insulation-actis.com/produitsactis.php?p=3&l=3&rub=54&vert=3&blanc=1>

⁴Avots:<http://www.lime.org.uk/products/boards-and-backgrounds/homatherm-woodfibre-insulation-boards/homatherm-energieplus-comfort/>

⁵Avots:http://www.natureproinsulation.co.uk/woodfibre_flexible.htm

⁶Avots:<http://www.unilinpanels.com/en-GB/spanotech/wood-fibre-insulation/fibertech-flex?id=2ydrq0ghpn9e9#characteristics>

Siltumizolācijas materiālu galvenais raksturlielums ir siltumvadītspējas koeficients. Šobrīd tirgū pieejamo dabīgo šķiedru plātņu rādītāji ir līdzīgi 0.036...0.043 W m⁻¹ K⁻¹ (sk. 1.2.tabulu). Kokšķiedru izmantošana ēku siltumizolācijai akmens vates vietā par 50% samazina fosilo izejvielu izmantošanu kopējā fosilā kurināmā izmantošanu, tai skaitā ogļu elektroenerģijas ražošanu atsevišķās valstīs par aptuveni 39% (Tetty et al., 2014).

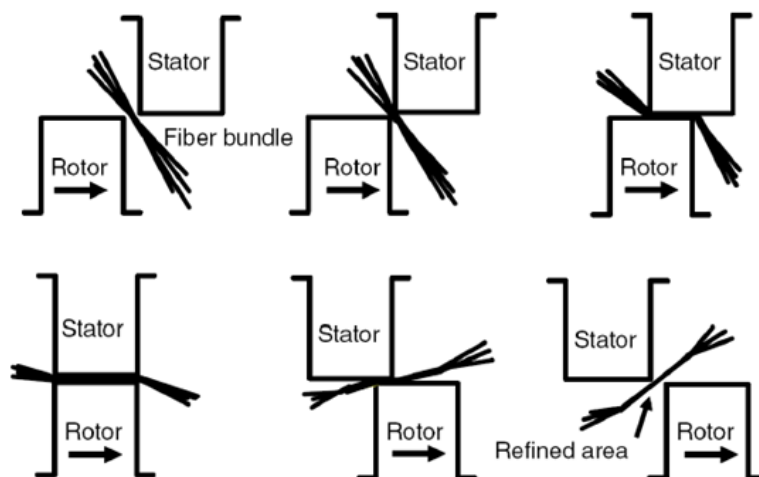
Koksnes šķiedru saistīšanās spēju uzlabošana ir nozīmīgs zinātnisks un tehnisks izaicinājums šķiedru produktu rūpniecībā (Gharehkhani et al., 2015). Ir pētījumi par koksnes priekšapstrādi jau pirms šķiedru izdalīšanas. Izmantojot priekšapstrādi ar sēnem/baktērijām (Garmarody et al., 2011; 2012), veiksmīgāk atdalās lignīns, iegūtās šķiedras ir garākas, uz virsmas novērota intensīvāka fibrillēšanās, kas paredz labāku šķiedru saistīšanos un līdz ar to arī labākas papīra mehāniskās īpašības. Veicot šķiedru enzimatisko hidrolīzi (Buchert et al., 1994), iekšējos slāņos esošās hemicelulozes tiek hidrolizētas, šķiedru virsma kļūst caurlaidīgāka attiecībā uz tajā atlikušo lignīnu, un tādējādi kļūst vieglāk balināma. Veicot šķiedru plazmas apstrādi, var mainīt gan šķiedru virsmas, gan šķiedru produktu īpašības (Totolin et al., 2011). Neskatoties uz plašo eksperimentāli un laboratoriski šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanas metožu klāstu, praktiski tiek izmantotas tikai nedaudzas no tām. Biežāk pielietotās metodes ir **šķiedru malšana** un **piedevu lietošana** šķiedru produkta formēšanas procesā.

1.3.1. Šķiedru malšana

Malšanas galvenais mērķis ir uzlabot šķiedru saistīšanās spēju. Malšana turpina jau izdalīšanas procesā iesākto šķiedras ārējo slāņu sagraušanu, delamināciju, lai tiktu atsegts S₂ slānis, kurš tādējādi kļūst par šķiedras ārējo slāni un nosaka virsmas īpašības (Bhardwaj et al., 2007).

Šķiedru malšanai izmanto vairāku tipu iekārtas, tās iedalās eksperimentālajās jeb laboratorijas un rūpnieciskajās. Eksperimentāliem mērķiem laboratorijās lieto gan standartizētas iekārtas, kas paredzētas nelieliem šķiedru paraugiem - PFI malējs, Valley malējs, Jokro malējs, gan dažādas pilotiekārtas (Gharehkhani et al., 2015). Visbiežāk lietotā eksperimentālā malšanas iekārta ir PFI malējs. Tā ir jaudīga, bet ar zemu malšanas intensitāti. Šķiedras tiek ievietotas gar rotējoša metāla diska iekšējo malu, kur tās tiek pakļautas iekšpusē tajā pašā virzienā rotējoša un rievota diska (sitēja jeb malēja) izvirzījumu jeb rievu iedarbībai. Pieņemtais mehāniskās iedarbības apjoma kvantitatīvais rādītājs ir iekšējā diska apgriezīnu skaits, ko parasti dēvē par PFI apgriezieniem (Gharehkhani et al., 2015). Valley malējs ir nedaudz savādākas formas malšanas iekārta, tajā var ievietot lielāku šķiedru paraugu un malšanas laiks ir ilgāks. Valley malējā vairāk notiek šķiedru sagriešana un smalknes veidošanās, bet PFI malējā, nemainoties šķiedru izmēriem, pieaug šķiedru fibrillēšanās pakāpe. Jokro un PFI malēju iedarbības principi ir ļoti līdzīgi, bet pirmais ir mazāks un to izmanto retāk. Jokro malēja mehāniskās iedarbības apjoma kvantitatīvais rādītājs ir malšanas laiks (Gharehkhani et al., 2015). Citām eksperimentālā mērogā lietotām malšanas pilotiekārtām ir plaša izmēru un formu variācija. Tās tiek gatavotas pēc rūpniecisko malšanas iekārtu paraugiem, kurus vieno fakts, ka tie visi sastāv no rotējošās un statiskās daļas, bet atšķirīgais ir to forma (diskveida, konisks vai cilindrisks) un mehānisko iedarbību uz šķiedrām nodrošinošo metāla elementu rievu un izvirzījumu veids un izmērs.

Malšanas iekārtu metāla elementu spiediena iedarbībā šķiedras tiek pakļautas tās deformējošai iedarbībai, pārsvarā spiedes un bīdes spēkiem (sk. 1.11.att). Neskatoties uz malšanas iekārtu daudzveidību, to izraisītās šķiedru īpašību izmaiņas pārsvarā ir līdzīgas: tiek apcirstas un saīsinātas šķiedras, no atrautām vai bojātām šķiedru sienām rodas smalkne, notiek ārējā fibrillēšanās, daļēja šķiedras sienas sagrāve, tomēr tā paliek piesaistīta šķiedrai. Notiek sienas iekšējās struktūras izmaiņas – sauktas arī par delamināciju jeb atslāņošanu, iekšējo fibrillēšanos vai uzbrišanu (angl. *swelling*), notiek šķiedru savērpšanās vai iztaisnošanās, rodas mezgli, spiediena izraisītās sienas deformācijas (Gharehkhani et al., 2015).



1.11.att. Šķiedru malšanas mehānisms (Lumiainen, 2000):

stator – stators; *rotor* – rotors; *fiber bundle* – šķiedru kūlis; *refined area* – mehāniski apstrādātais laukums (tulk. no angļu. val.).

Novērots, ka izmaiņas šķiedras sienā notiek jau pēc 2000 apgriezieniem PFI malējā. Sākumā šķiedras saraujas, kļūst šaurākas, bet, pildzinot mehāniskās apstrādes laiku, notiek šķiedras atkārtota izplešanās, tās kļūst lokanākas un spēj savstarpēji ciešāk savīties un sasaitīties. Šķiedras ar plānām sienām var tikt sarautas un atvērtas, bet, ja sienas ir biežākas, tās var daļēji delaminēties (Kibblewhite, Bawden, 1991). Tā kā malšana padara šķiedras sienāņu lokanāku un, šo procesu var izmantot kā to sagatavošanas posmu tālākai pildītu kompozītu veidošanai no šķiedrām, padarot to lumenus pieejamākus pildvielai (Wu et al., 2011).

Kā tika minēts 1.1. nodaļā, koksnes šķiedru morfoloģiskie rādītāji būtiski ietekmē to saistīšanās spēju, bet ar piebildi, ka tas notiek tikai nemaltu šķiedru gadījumā. Šķiedru mehāniskā apstrāde samazina morfoloģisko rādītāju - šķiedras izmēru un sienas biezuma - ietekmes nozīmību uz šķiedru produkta īpašībām (Oluwadare et al., 2007).

Maļot katras atsevišķas šķiedras stiprība samazinās (Biermann, 1996), tomēr šai parādībai nav nozīmīgas ietekmes uz šķiedru saistīšanās spējām, jo to līdzsvaro fibrillēšanās pakāpes paaugstināšanās. Palielinās šķiedru virsmas laukums – tāpat potenciālā saistīšanās virsma, pieaug virsmas lādiņš (Bhardwaj et al., 2007), uzlabojas šķiedru ūdens noturības īpašības, iekšējo saišu stiprība. Novērots, ka, uzsākot šķiedru malšanu, to saistīšanās spējas uzlabojas, līdz sasniedz piesātinājuma punktu, pēc kura vēl pagarinot malšanas laiku, saistīšanās spējas pasliktinās (Gharehkhani et al., 2015).

Uzsākot šķiedru malšanu, paaugstinās celulozes kristāliskuma pakāpe, jo sākotnēji tiek destrūģēti tās amorfie apgabali. Turpinot mehānisko apstrādi, tiek skarti arī

celulozes sakārtotie apgabali, tādēļ kristāliskuma pakāpe samazinās (Gharehkhani et al., 2015). Šķiedru malšanas rezultātā notiek tajās esošo hemiceluložu izmaiņas molekulārā līmenī (Bhardwaj et al., 2007), tās kļūst vairāk šķīstošas, notiek to pārnese no šķiedras iekšpuses uz ārpusi, tas palielina šķiedru virsmas lādiņu un līdz ar to saistīšanās spējas (Gharehkhani et al., 2015; Lumiainen, 2000); samazinās lignīna koncentrācija uz šķiedru virsmas (Bhardwaj et al., 2007).

Lapkoku koksnes trauki fibrillējas sliktāk, fibrillu skaits uz laukuma vienību ir mazāks nekā šķiedrai (Matsushita et al., 2008), tādēļ trauku klātbūtne samazina šķiedru masas saistīšanās spēju, kas samazina produkta mehānisko izturību un var traucēt apdrukāšanas procesu, jo veidojas nelīdzena papīra virsma.

Šķiedru saistīšanās spējas uzlabošanai lieto arī maigu malšanu jeb atslāņošanu. Atslāņošanas metode ir attīstīta, pilnveidota (Treimanis, 2006) un apgūta arī analītiskajiem mērķiem. Šīs metodes lietošanas rezultātā tiek atdalīti šķiedras P, S₁ slāņi, notiek fibrillēšanās, kā arī sagaidāms šķiedras vieglāks un ekonomiskāks balināšanas process, jo ārējos slāņos koncentrējies ne vien lignīns, bet arī šķiedru sienīnā esošie metāli un metālu joni, kā arī lignīna un hemiceluložu heteroaromātiskie atvasinājumi, kuru balināšanai un atdalīšanai nepieciešams intensīvāks un ķīmisko vielu patērējošāks process (Treimanis, 2009). Pētījumi parādījuši, ka šķiedras S₂ sienīņu iespējams eksponēt arī enzimatiski (Le Moigne et al., 2010). Apvienojot malšanu ar enzimatisku (Cu iet al., 2015; Lecourt et al., 2010), impregnēšanas ar jonu šķīdumu (Pang et al., 2013) vai ar sārmi (Huo et al., 2013) priekšapstrādi, iespējams mazināt šķiedru malšanai lietoto enerģiju.

Malšanas rezultātā iegūtie šķiedru saistīšanās spēju uzlabojumi maina un uzlabo arī no tām gatavotu produktu īpašības. Malšana ir viena no svarīgākajām šķiedru sagatavošanas operācijām, piemēram, papīra ražošanā (Gharehkhani et al., 2015). Izmantojot šo mehāniskās apstrādes veidu, iespējams variēt iegūstamā produkta īpašības. Šķiedru malšanas un to saistīšanās spējas uzlabošanās rezultātā paaugstinās produktu mehāniskā stiprība, samazinās gaisa caurlaidība, gaismas absorbcija un virsmas gaismas izkliedes rādītāji (Lumiainen, 2000). Papīra gaismas izkliedi veido nesaistītās (brīvās) šķiedru virsmas, to izsaka kā specifisko virsmas laukumu masas vienībā m² kg⁻¹ (Pauler, 2012). Šķiedru malšana rada smalkni, kas potenciāli varētu palielināt gaismas izkliedes koeficientu, tomēr, piemēram, ķīmiski iegūto šķiedru gadījumā tā iesaistās starpšķiedru saišu veidošanā, tāpēc brīvās (nesaistītās) virsmas laukums un līdz ar to arī gaismas izkliedes koeficients samazinās. Citādi tas notiek ar TMM smalkni – palielinoties tās daudzumam papīra produktā, palielinās kopējā virsma gaismas izkliedei - koeficients pieaug (Pauler, 2012), jo smalknes īpašības atkarīgas no šķiedru parametriem. No koksnes ķīmiski izdalītu šķiedru gadījumā smalkne sastāv no uzbriedušām fibrillām un delignificētu šķiedru fragmentiem, žūšanas procesā tie saistās ar šķiedrām un stiprina šķiedru tīklu. TMM šķiedru gadījumā smalkne satur daļiņas, kas ir mazāk spējīgas saistīties ar šķiedrām (Rundlöf et al., 1995).

1.3.2. Piedevu lietošana

Par piedevām šķiedru saistīšanās spējas uzlabošanai sniegta informācija jau 1.3. nodaļas sākumā, uzskaitot šķiedru plātņu piedevu veidus. Tomēr šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanai lieto arī citas no atjaunojamiem resursiem iegūtas bioloģiskas izcelsmes vielas - organiskas makromolekulas, visbiežāk polisaharīdus, piemēram, no koksnes vai citas biomasas (He et al., 2016), cieti un hitozānu vai to maisījumu (Salam et al., 2013), kā arī no pašas celulozes iegūtas daļiņas. Šāda veida piedevas spēj

uzlabot šķiedru saistīšanās spējas, veidojot plašus H saišu tīklus ar to virsmu. Saistīšanās spēju uzlabošanai papīra produktos visbiežāk izmanto cieti un cietes atvasinājumus (Ashori et al., 2013). Ja cieti lieto pārklājuma veidā, papīra virsma ir gludāka, uzlabojas drukāšanai nepieciešamās īpašības (Matsushita et al., 2008). Molekulārā līmenī ciete ir heterogēns materiāls ar divēju struktūru – amiloze ir lineāra, bet amilopektīns – sazarota struktūra (Nasseri, Mohammadi, 2014), bet, tāpat kā celuloze, tā sastāv no glikozes vienībām. Cietes un celulozes savietojamība to līdzīgās ķīmiskās uzbūves dēļ tiek izmantota, veidojot biokompozītus no to daļiņām, turklāt konstatēts, ka šie komponenti savstarpēji uzlabo viens otra īpašības kompozītmateriālā (González et al., 2015; Slavutsky, Bertuzzi, 2014; Suárez et al., 2013; Hietala et al., 2013; Savadkar, Mhaske, 2012).

Šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanai var izmantot arī pašu šķiedru daļiņas. Literatūrā teikts (Lavoine et al., 2012), ka visbiežāk celulozes daļiņu iegūšanai izmanto balinātu sulfātcelulozi. Pirmā metodika celulozes mikro un nanodaļiņu iegūšanai tika izstrādāta jau 1980-tajos gados (Turbak et al., 1985), mūsdienās parādās arvien jaunas metodes (Brinchi et al., 2013; Salas et al., 2014), kas balstās uz celulozes amorfo daļu atdalīšanas no kristāliskās daļas. Celulozes nanodaļiņas (CND) parasti ir stieniņu formas celulozes matiņi (viskeri), kuru diametrs ir 5...70 nm, un garums sasniedz dažus simtus nm (Klemm et al., 2011, Brinchi et al., 2013). Tās var iegūt, hidrolizējot vai oksidējot celulozi vai arī termodestrukcijas ceļā (Laka, Chernyavskaya, 2007). Hidrolīzi tradicionāli veic ar sērskābi vai sālsskābi, bet tiek attīstītas jaunas hidrolīzes metodes, piemēram ar fosforvolframskābi $HPWH_3PW_{12}O_{40}$ (Liu et al., 2014). Attīstoties ķīmiskajām tehnoloģijām, CND iegūst arī ar t.s. ‘zaļo’ šķīdinātāju - jonu šķīdumu - palīdzību. Pētījumos (Man et al., 2011) atklāts, ka celulozes šķīšana un hidrolīze notiek, lietojot 1-butil-3-methylimidazolija hidrogensulfātu ($[bmim]HSO_4$) un, reģenerējot no izšķīdušā stāvokļa, celulozi atgūst nanodaļiņu formā. Celulozes daļiņu iegūšanas procesam ir nozīmīga ietekme uz galaprodukta īpašībām (Gardner et al. 2008).

Pievienojot šķiedrām CND, uzlabojas to saistīšanās spējas un līdz ar to arī to produktu mehāniskā izturība. CND ir liela virsma – līdz pat $150...250\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (Chazeau et al., 1999; Lam et al., 2012), kura noklāta ar saistīties gatavām -OH grupām, tāpēc tās veido lielu daudzumu papildus H saišu, būtiski uzlabojot šķiedru masas saistīšanās spējas. Pateicoties CND labajām īpašībām, to lieto kā dabīgu stiprību uzlabojošu nanomateriālu gan papīrā, gan citos produktos, bio-kompozītos, veidojot inovatīvus produktus (Ferrer et al., 2012; Mauricio et al., 2015).

1.4. Nodaļas secinājumi

Tā kā koksnes šķiedras ir pasaulē izplatīts un pieprasīts produkts, ir pieejams plašs publicētu materiālu klāsts arī par praktiski visu Latvijā augušu LK un SK sugu šķiedru morfoloģiskajām īpašībām gan koksne, gan pēc izdalīšanas no koksnes. Bet, lai gan malšanu ir gadu desmitiem pazīstams tehnoloģiskais process šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanai, nav pētīta Latvijā augušu šķiedru izmaiņas tā ietekmē. Īpaši svarīgi tas ir introducēšanas un selekcionēšanas rezultātā iegūto „konkurējošo” sugu kontekstā, piemēram, salīdzinot parastās un Klinškalnu priedes, tāpat kā parastās apses un apšu hibrīdu šķiedru īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes laikā.

Trūkst pētījumu par termomehāniskā ceļā izdalītu Latvijā augušu bērza šķiedru īpašībām un to saistīšanās spēju uzlabošanas iespējām. No pašmāju resursiem iegūto šķiedru un to produktu īpašību uzlabojumu izvērtēšana ir svarīga no vietējās

ekonomikas viedokļa, jo iespējams iegūt informāciju par prognozējamiem ieguvumiem produktu ražošanas gadījumā no šīm šķiedrām

Ir plaši pētīta dažādas izcelsmes piedevu ietekme uz šķiedru saistīšanās spējām. Visbiežāk izmanto tirgū pieejamas vai no vietējiem resursiem iegūstamas piedevas. Nav pētījumu par celulozes nanodaļiņu iegūšanu no Latvijā selekcionēto apšu hibrīdu koksnes, līdz ar to informācijas lauks par to īpašībām, pielietojumu un ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām ir tukšs. Turklāt priekšrocība ir Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā attīstītā mikroskristāliskās celulozes iegūšanas metode, ko savukārt tālākā procesā var pārstrādāt celulozes nanoizmēra daļiņās. Ir pētījumi par daļiņu iegūšanu, izmantojot jonu šķidrums, bet nav informācijas par to ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām.

Pieejama plaša informācija par šķiedru saistīšanas spēju uzlabošanu šķiedru plātnēs, tomēr lielākoties pētīti produkti, kuru blīvums nodrošina šķiedru novietojumu cieši vienai pie otras. Manuprāt, trūkst pētījumu par optimālu šķiedru saistīšanas materiālos, kurā šķiedru novietojums kavē šo procesu, piemēram, šķiedru plātnēs ar mazu blīvumu. Pēdējās desmitgadēs pieaug dabīgu materiālu siltumizolācijas materiālu pētījumi. Latvijā kā šķiedru resurss šādas produktam var tikt izmantota bērza koksne, kas turklāt iegūstama lielos apjomos kā blakusprodukts saplākšņa ražošanas procesā. Nepieciešams pētījums par bērza šķiedru īpašībām un saistīšanas spējām šķiedru plātnē. Ciete ir zināma piedeva šķiedru saistīšanās spēju uzlabotājs papīrveida produktos, bet nepietiekami izpētīta tās iespēja uzlabot šķiedru plātņu īpašības.

Apkopojot šos faktus, ir skaidrs, ka nepieciešams pētījums par vietējās izcelsmes šķiedru resursu īpašībām un to saistīšanas spēju uzlabošanu.

2. IZMANTOTIE MATERIĀLI UN METODES

Nodaļa satur informāciju par šķiedru iegūšanai izmantotās koksnes īpašībām, šķiedru iegūšanas un raksturošanas metodēm. Aprakstītas šķiedru malšanas un piedevu pievienošanas rezultātā radušos īpašību un saistīšanās spēju izmaiņu novērtēšanai nepieciešamās metodes, kā arī šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanās novērojumu metodika šķiedru atlējumos un šķiedru plātnēs.

2.1. Šķiedru izdalīšana un malšana

TMM šķiedras iegūst ar termomehānisko un ĶTMM iegūšanas metodi no saplākšņa ražošanas atlikumiem – bērza koksnes serdeņu šķeldas Koksnes tehnoloģiju institūtā Drēzdenē, Vācijā (IHD Institut für Holztechnologie Dresden, GmbH) 2011.gada oktobrī. Šķiedras iegūst ANDRITZ rafinierī 12-1 CPH (sk. 2.1.a att.), procesa parametri: termiskās apstrādes spiediens – 9 bar, apstrādes laiks – 3...4 min, attālums starp rafiniera smalcināšanas diskus – 0.14 mm (sk. 2.1.b att.). ĶTMM gadījumā pievieno 0.5% (rēķinot uz a.s. šķeldu masu) Na₂SO₃. Pēc rafinēšanas šķiedras izžāvē līdz 4...8 % mitrumam, ievieto plastikāta maisā un nogādā LV Koksnes Ķīmijas institūtā.



2.1.att. Andriz rafinieris:

a – iekārtas kopskats; b - rafiniera smalcināšanas diski.

ĶM šķiedras iegūst Koksnes ķīmijas institūta Celulozes laboratorijā no parastās apses (*Populus tremula* L.), apšu hibrīda (*Populus tremuloides* Michx. X *Populus tremula* L.), āra bērza (*Betula pendula* Roth.), parastās priedes (*Pinus sylvestris* L.) un Klinškalnu priedes (*Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm) koksnes ar iepriekš noteiktu komponentsastāvu (sk. 2.1.tabulu).

2.1.tabula

Šķiedru izdalīšanai ar ķīmisko metodi izmantotās koksnes komponentsastāvs

Komponenta daudzums, %	Apšu hibrīdi	Parastā apse	Bērzs	Parastā priede	Klinškalnu priede
Celuloze	52.9 ± 0.9	51.1 ± 1.4	49.9 ± 0.1	48.5 ± 0.3	49.3 ± 1.5
Lignīns	19.7 ± 0.6	19.2 ± 0.1	18.8 ± 0.4	27.3 ± 0.6	26.5 ± 0.6
Ekstraktvielas	1.45 ± 0.2	1.7 ± 0.1	3.25 ± 0.1	2.3 ± 0.5	2.7 ± 0.7

Šķiedru izdalīšanai no katras sugas 10...30 paraugkokiem tika atlasīti 5 koksnes paraugi pēc nejaušības principa; izdalītās šķiedras sugas ietvaros tika sajauktas, lai izdalītu reprezentatīvus paraugus saskaņā ar LVS EN 27213 (2001).

Šķiedras iegūst, izmantojot delignifikāciju pēc sulfātcelulozes (kraft-celulozes) iegūšanas metodes: izmantojot NaOH un Na₂S; procesa parametri: aktīvā sārma koncentrācija vāršķīdumā – 57.4 g l⁻¹ (Na₂O vienībās), sulfiditāte 29.8 %, hidromodulis 4.5:1. maksimālā delignifikācijas temperatūra 165°C, delignifikācijas laiks 75 min. Lai panāktu pilnīgu koksnes piesūcināšanu ar šķīdumu, šķeldas ievieto reaktorā un aplej ar vāršķīdumu vismaz 12 h pirms delignifikācijas uzsākšanas. Procesu veic 2 litru laboratorijas reaktorā (sk. 2.2.att.) (ražotājs SIA “Fil un Ko”, Latvija) ar elektronisko vadības bloku.



2.2.att. Reaktors koksnes šķiedru ķīmiskai izdalīšanai.

Koksnes īpašības

Celulozes daudzumu koksnē nosaka pēc Kiršnera - Hoffnera metodes saskaņā ar standarta TAPPI 203 cm (2009) prasībām, vairākkārtīgi vārot koksni 95% etilspirta (C₂O₅OH) un slāpekļskābes (HNO₃) šķīdumā (1:4), un gravimetriski nosakot neizšķīdušā atlikuma daudzumu.

Lignīna saturu koksnē nosaka pēc Klāsona metodes saskaņā ar standarta TAPPI 222om (2011) prasībām. Tās princips balstās uz koksnes apstrādi ar 72% sērskābi (H₂SO₄) 20°C un tajā neizšķīdušās daļas gravimetrisku daudzuma noteikšanu.

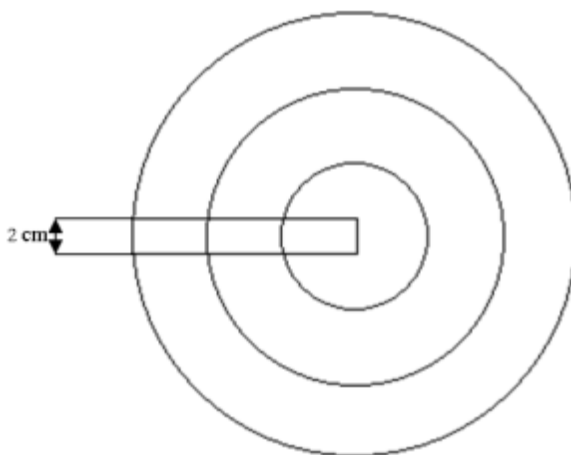
Ekstraktvielu daudzumu koksnē nosaka, ekstrahējšanai izmantojot acetonu un saskaņā ar standarta TAPPI 280 pm (1999) prasībām.

Mitrumu visiem paraugiem (koksne, šķiedras, atlējumi u.c.) nosaka gravimetriski saskaņā ar TAPPI 258 om (2011) un LVS EN ISO 638 (2009) standartiem, izmantojot Kern MLB 50-3N (Kern&Sohn GmbH, Vācija) iekārtu.

Visos promocijas darba metodiskajā daļā apskatītajos eksperimentos paraugu un vielu masu nosaka, izmantojot Kern 1500-2M (Kern&Sohn GmbH, Vācija) svarus.

Koksnes mikroskopēšana un anatomisko vienību uzmērīšana

No koksnes šķērsriezuma ripas saskaņā ar 2.3. att. redzamo shēmu izgriež 2 cm platas un 2 cm biezas sloksnes virzienā no serdes uz mizu, slokšņu garums vienāds ar katras ripas diametru, kas ir atšķirīgi, bet ir intervālā 10...20 cm. Sagatavotās sloksnes tiek sadalītas 3 vienādās daļās.



2.3. att. **Koksnes ripas paraugu sagatavošana mikroskopēšanai.**

Pēc koksnes paraugu izturēšanas destilētā ūdenī 72 h, no katra parauga ar žiletas palīdzību iegūst 15...20 μm biezus griezumus mikroskopēšanai (palielinājums 400x), kuru veic, izmantojot caurejošās gaismas mikroskopu "Leica DMLB", kas savienots ar videokameru „Leica DFC490”. Atsevišķu koksnes šūnu jeb traheīdu šķērsriezumu mērījumus veic ar attiecīgi kalibrētu attēlu apstrādes programmatūru "Image-Pro Plus 6.3" (Media Cybernetics, Inc.). Pēc nejaušības principa izvēlētām 150 agrīnās koksnes un 150 vēlīnās koksnes šķiedrām nosaka lumena laukumu, lumena diametru, šķiedras diametru radiālā un tangenciālā virzienā un šķiedras sienas biezumu.

Izdalīto šķiedru īpašības

Skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM) veic ar iekārtu SEM Vega Tescan 5136MM (Tescan Brno, Čehija). Paraugu sagatavošana: ~1g šķiedru suspensijas uzliek uz paraugu turēšanas platformas, izžāvē, pārklāj ar plānu zelta kārtu, uzputinot to, mikroskopē 30...5000 reižu palielinājumā.

Pirms malšanas, maluma grāda noteikšanas, ūdens noturēšanas spējas noteikšanas un atlējumu veidošanas izdalītās šķiedras dezintegrē ūdenī saskaņā ar standartu LVS EN ISO 5263-1 (2005), izmantojot dezintegrēšanas iekārtu Disintegrator (Frank-PTI, Austrija; sk. 2.4.att.).



2.4.att. Šķiedru dezintegrators.



2.5.att. KAPPA skaitļa noteikšanas iekārta.

Lignīna saturu šķiedrās nosaka saskaņā ar standartu ISO 302 (2004), izmantojot papīrmasu KAPPA skaitļa noteikšanas iekārtu P51000 (PTI Paper Testing Instruments, Vācija; sk. 2.5.att.). Metodes būtība balstās uz lignīna oksidēšanu un šķīdināšanu, izmantojot kālija permanganātu (KMnO_4).

Šķiedru izmērus, formu, smalknes daudzumu tajās nosaka saskaņā ar standartu ISO 16065-2 (2014), izmantojot automātisko iekārtu FiberTester (Lorentzen&Wettre, Zviedrija; sk. 2.6.att.).



2.6.att. FiberTester iekārta šķiedru dimensiju noteikšanai.



2.7.att. Iekārta šķiedru maluma grāda noteikšanai.

Šķiedru īpatnējo virsmu nosaka ar slāpekļa adsorbcijas izotermu metodi. Slāpekļa izoterma tika mērīta -196°C ar KELVIN 1042 Sorbtometru (Costech International, Itālija). Īpatnējās virsmas skaitliskā lieluma aprēķins balstās uz BET jeb Brunauera, Emmeta un Teller (Brunauer et al., 1938) vienādojumu.

Šķiedru titrējamo skābo grupu ($-\text{OH}_{\text{kop}} = -\text{OH}_{\text{fen}} + -\text{OH}_{\text{COOH}}$) satura noteikšanai lieto skābes-bāzes konduktometriskās titrēšanas metodi (Zakis, 1994),

izmantojot automātiskās titrēšanas iekārtu CDM 210 Meter Lab (Radiometer analytical, Francija).

Šķiedru maluma grādu jeb drenāžas spēju nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 5267-1 (2003), izmantojot pneimatisko iekārtu maluma grāda °SR noteikšanai (PTI, Austrija; sk. 2.7.att.).

Šķiedru spēju aizturēt (noturēt) ūdeni nosaka saskaņā ar standartu ISO 23714 (2014), izmantojot centrifūgu MLW T23.

Šķiedru malšanas kvantitatīvais rādītājs ir PFI apgriezieni (n_{PFI}). Šķiedru saistīšanās spēju nosaka pie 7100 ± 37 , 14000 ± 69 un 21000 ± 73 n_{PFI} (attiecīgi – malšanas laiks 5, 10 un 15 minūtes; enerģijas patēriņš 0.07 ± 0.01 , 0.14 ± 0.01 un 0.21 ± 0.01 kWh) saskaņā ar standartu LVS EN ISO 5264-2 (2011), izmantojot dzirnavas PFI MILL (IDM Test, Itālija; sk. 2.1.8.a att.). Cilindriskas formas dzirnavu ārējā kamera griežas ar ātrumu 720 ± 20 apgriezieni minūtē un tās iekšpusē tajā pašā virzienā griežas rievots disks (sk. 2.8.b-c. att.) ar 33 metāla izvirzījumiem un ātrumu 1440 ± 30 apgriezieni minūtē. Iekšējā diska izvirzījumi (segmenti) saskaras ar ārējās kameras iekšējo sienu ar spiedienu 3.33 N uz izvirzījuma 1 mm.

Dezintegrētas šķiedras vienmērīgi izvieto gar ārējās kameras iekšējo sienu, malšanas procedūra sākas, kad malšanas disku ievieto kamerā. Šķiedras maļ, pakļaujot tās spiedienam starp sienu un iekšējā diska izvirzījumiem.

2.2. Šķiedru saistīšanās spēju izvērtējums

Lai novērtētu šķiedru saistīšanās spēju izmaiņas, izmantoti divu tipu šķiedru produktu modeļi – šķiedru atlējumi, kas sniedz informāciju par papīrveidīgu produktu īpašībām, un šķiedru plātnes, kurām, papildus šķiedru saistīšanās spējai tajās, noteiktas arī citas šai produktu grupai raksturīgas īpašības.

2.2.1. Koksnes šķiedru atlējumi

Šķiedru atlējumus iegūst no saskaņā ar standartu LVS EN ISO 5269-2 (2005), izmantojot Rapid Köthen iekārtu (PTI, Austrija; sk. 2.9.att.). Iegūst diska formas papīrveida produktus.

Šķiedru atlējumi ar piedevām

Izmantotās vielas

PVA – poliviniacetāts, LVS EN 204 (2002) kategorija D3, mitrums 60.4 % (ražotājs Vincents Polyline, Latvija).

Ciete – kartupeļu ciete, mitrums 15% (ražotājs „ALOJA-STARKELSEN”, Latvija).

NaTB – nātrijs tetraborāta dekahidrāts $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, granulēts (ražotājs Etimadan, Turcija).

BS – borskābe, H_3BO_3 , granulēta (ražotājs Etimadan, Turcija).

H_2O_2 - ūdeņraža peroksīds (ražotājs Sigma Aldrich, Šveice).

NaOH - nātrijs hidroksīds, granulēts (ražotājs Sigma-Aldrich, Šveice).

HCl - hlorūdeņražskābe (ražotājs Sigma-Aldrich, Šveice).

BmimHSO₄ - 1-butil-3-metilimidazolija hidrogensulfāts (ražotājs Sigma-Aldrich, Šveice).

Cietes šķīduma pagatavošana

Cieti suspendē nelielā daudzumā auksta destilēta ūdens, maisa, līdz tā vienmērīgi izkliedēta. Visam šķīduma apjomam nepieciešamo tilpumu destilēta ūdens uzkaršē līdz 99°...100°C, tam lej klāt auksto cietes suspensiju, nepārtraukti maisot.

PVA- šķiedru atlējumi

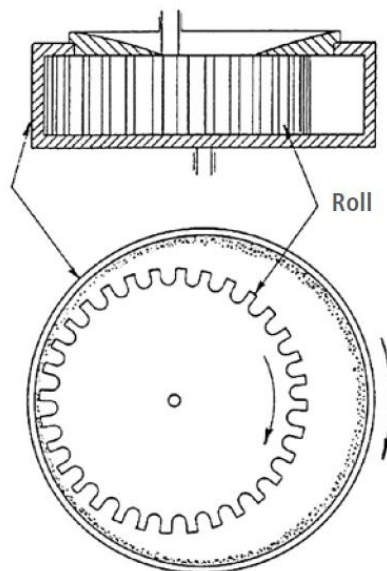
Iesver gaissausas šķiedras, pievieno destilētu ūdeni, kurā izšķīdināta PVA līme 0.5, 1, 1.5 un 2 % no a.s. šķiedru masas. Ūdens - šķiedru masas attiecība (hidromodulis) ~31, iegūto maisījumu maisa 5 min, atlej paraugus atbilstoši iepriekš minētajai metodikai.



a



b



c

2.8.att. PFI malšanas iekārta (Yasumura et al., 2012):

a – kopskats; b - malšanas kamera; c-uzbūve; roll – sitējs (tulk. no angl. val).



a



b

2.9.att. **Iekārta Rapid-Köthen šķiedru plāno atlējumu iegūšanai:**

a – kopskats; b - paraugu formēšanas daļa.

Cietes – šķiedru atlējumi

Iesver gaissausas šķiedras, destilētam ūdenim pievieno cietes šķīdumu ar aprēķinu, ka cietes masas daudzums ir 0.5, 1, 1.5 un 2 % no a.s. šķiedru masas, uzlej šķiedrām. Ūdens - šķiedru masas attiecība (hidromodulis) ~31, iegūto maisījumu 5 min maisa, paraugus atlej atbilstoši iepriekš minētajai metodikai.

Ciete + NaTB vai Ciete + NaTB/BS– šķiedru atlējumi

Rīkojas atbilstoši iepriekš aprakstītajai cietes – šķiedru atlējumu metodikai, tikai destilētam ūdenim papildus pievieno NaTB vai NaTB un BS.

Celulozes nanodaļiņu iegūšana

Apšu hibrīdu (AH) (*Populus tremuloides* Michx. x *Populus tremula* L.) koksnes sulfātcelulozi balina, izmantojot ūdeņraža peroksīdu H_2O_2 un nātrija hidroksīdu NaOH (attiecīgi 10% un 1.5% uz a.s. šķiedru masu), šķiedru masas koncentrācija šķīdumā 6%. Reakcijas temperatūra 80°C, laiks 90 minūtes. No balinātās sulfātcelulozes iegūst mikrokristalisko celulozi (MKC), modificējot Lakas un Chernyavskayas (2007) termokatalītisko MKC iegūšanas metodi: balinātai apses sulfātcelulozei veic hidrolīzi ar 0.1% hlorūdeņražskābi HCl 18 h (40 g šķiedru, 1215 ml skābes, hidromodulis $HM = 31$). Iegūto masu filtrē un žāvē 5 h 110°C. Samaļ bumbu dzirnavās 1.5h 60 apgr. min^{-1} + 1 h 80 apgr. min^{-1} , kontrolējot iegūto daļiņu izmērus ar mikroskopu ik pēc 0.5 h. Iegūto MKC mazgā ar destilētu ūdeni līdz neitrālai filtrāta reakcijai un žāvē 105°C līdz a.s. stāvoklim.

MKC šķīdināšanu un reģenerāciju nanodaļiņu veidā veic saskaņā ar (Man et al., 2011). Iegūto MKC ieber 50 ml koniskā kolbā, pievieno jonu šķīdumu $BmimHSO_4$, lai MKC: $BmimHSO_4$ masas attiecība ir 1:10, maisījumu maisa un silda, līdz MKC izšķīdis un maisījums kļuvis homogēns, maisot karsē 1 h 100°C. Reakciju pārtrauc, pievienojot destilētu ūdeni, izveidojas emulsija baltā krāsā. Veic apstrādi ultraskaņas vannā 6 minūtes, tad centrifūgē 5 x 5000 apgr., pēc katras reizes dekantējot dzidro šķīduma daļu pēc tam mazgā vairākas reizes un centrifūgē. Iegūst baltas nogulsnes. Pievieno destilētu ūdeni un uzglabā +4°C temperatūrā.

CND pievieno šķiedrām 10% un 30% daudzumā, rēķinot uz a.s. šķiedru masu, pirms tam suspēdējot destilētā ūdenī ar ultraskaņas palīdzību.

Infrasarkanā Furje spektroskopija (FTIR) izejvielām un iegūtajām nanodaļiņām

Paraugu sagatavošana: Visi paraugi malti Retsch MM200 bumbu dzirnavās 5 minūtes, frekvence 30 Hz, tad 24 h žāvēti vakuumā 40°C.

FTIR iekārta: One Perkin Elmer spektrometrs, izšķirtspēja 4 cm⁻¹, 32 atkārtojumi vienam spektram, KBr plāksnīšu metode.

Šķiedru atlējumu īpašības

Biezumu mēra saskaņā ar standartu LVS EN ISO 534 (2012), izmantojot Plānu materiālu stacionāro mikrometru F16502 PTI Paper Testing Instruments (Frank, Vācija; sk. 2.10.att.).

Gramāžu jeb masu uz laukuma vienību nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 536 (2012).

Atlējumus mehānisko testu veikšanai sagatavo ar papīra atlējumu precīzijas nazi StripCutter (Frank-PTI, Austija; sk. 2.11.att.), iegūstot 10 mm platas šķiedru atlējumu strēmeles.

Stiepes izturības un trūkšanas garumu nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 1924-2 (2009), izmantojot stiepes pretestības mēriekārtu Tensile tester vertical F81838 (PTA, Frank, Vācija; sk. 2.12.att.).

Šķiedru atlējumu caurspiešanas/pārraušanas stiprību nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 2758 (2014), izmantojot caurspiešanas/pārraušanas spiedienu mēriekārtu Burst Tester for Paper (Frank, Vācija; sk. 2.13.att.).



2.10.att. Mikrometrs šķiedru atlējumu biezuma noteikšanai.



2.11. att. Papīra atlējumu precīzijas nazis.

Atlējumu gaisa caurlaidību nosaka saskaņā ar standartu ISO 5636-3 (2013), izmantojot Air permeance Tester (Lorentzen&Wettre, Zviedrija; sk. 2.14.att.). Metodes princips balstās uz noteikta gaisa tilpuma caurplūdei caur paraugu nepieciešamā laika mērīšanu.



2.12. att. Stiepes pretestības mēriekārta.



2.13.att. Caurspiešanas spiediena mēriekārta.

Atlējumu virsmas raupjumu mēra saskaņā ar standartu ISO 8791-2 (2013), izmantojot BendstenTester (Lorentzen&Wettr, Zviedrija; sk. 2.15.att.). Rezultāts tiek iegūts netieši, nosakot gaisa tilpumu, kas noteiktā laika vienībā un pie specifiska spiediena starpības, plūsmā starp plakānu metāla diska virsmu, kas piespiesta atlējuma virsmai, atlējuma virsmu tās virsmas nelīdzenumu dēļ.



2.14.att. Iekārta gaisa caurlaidības noteikšanai.



2.15.att. Iekārta virsmas raupjuma mērīšanai.



2.16.att. Spektrofotometrs atlējumu virsmas optisko īpašību noteikšanai.

Baltumu nosaka saskaņā ar standartu ISO 2470-1 (2009), gaismas izkliedi un absorbciju saskaņā ar standartu ISO 9416 (2009).

Visas optiskās īpašības nosaka, izmantojot spektrofotometru Elrepho (Lorentzen&Wettr, Zviedrija; sk. 2.16.att.).

Slapināšanas leņķis

Nosaka saskaņā ar standarta TAPPI 458cm (2004) prasībām, izmantojot iekārtu OCA20 (Data physics, Vācija; sk. 2.17.att.).



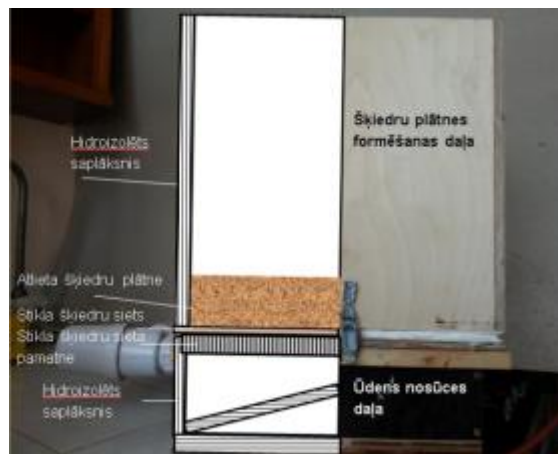
2.17.att. Iekārta slapināšanas leņķa noteikšanai.

2.2.2. Koksnes šķiedru plātnes

Koksnes šķiedru plātnes (KŠP) iegūst ar slapjo plātņu veidošanas metodi no mehāniski izdalītām bērza šķiedrām, izmantojot Koksnes ķīmijas institūtā izgatavotu iekārtu (sk. 2.18.a.att.). Iekārta sastāv no šķiedru plātnes formēšanas daļas, kas izgatavota no mitrumizturīga saplākšņa. Tās apakšējā daļā (sk. 2.18.b.att.) notiek šķiedru nosēšanās/nospiešana plātnes formā. Plātne tiek formēta uz stikla šķiedras sieta, savukārt tas novietots uz perforētas saplākšņa pamatnes. Zem tās atrodas ūdens nosūces daļa, no kuras ūdens tiek novadīts kanalizācijā.



a



b

2.18.att. Iekārta koksnes šķiedru plātņu iegūšanai:

a – kopskats; b - uzbūves shēma.

KŠP veidošanas metodika: Atbilstoša tilpuma traukā iesver šķiedras, uzlej ūdeni (ūdens - šķiedru attiecība jeb hidromodulis $HM = 31...32$), maisa, līdz šķiedras piesūkušās ar ūdeni un veido homogēnu masu (sk. 2.19.att.). Ja tiek veidota plātne ar piedevām, ūdenim pirms sajaukšanas ar šķiedrām pievieno cietes šķīdumu (0.05, 0.1, 0.5, 1 un 2 %) un NaTB vai BS (visu piedevu daudzums tiek aprēķināts uz a.s. šķiedru masu).

Sagatavoto šķiedru masu lej plātņu gatavošanas iekārtā, ļauj pašnosūkties, pēc tam uzliek ar pārtikas PE plēvi aptītu finiera plātņi KŠP izmērā un ar spiedienu 11767 Pa nospiež līdz vajadzīgajam biežumam, iegūtā KŠP ir ar izmēriem 40 x 40 x 4...4.5 cm.

KŠP izņem no iekārtas un žāvē žāvskapī (ražotājs - MLW) 60°C līdz tas izžuvis (~24 h). Izņem no žāvskapja, ļauj atdzist, sver, nomēra, aprēķina blīvumu pēc 2.1. formulas.

$$\rho = \frac{m_{kšp}}{a \cdot b \cdot c} \cdot 1000, \quad (2.1.)$$

kur: ρ – KŠP blīvums, kg m^{-3} ;
 $m_{kšp}$ – KŠP masa, kg;
 a ; b ; c – KŠP garums, platums un augstums, m.

KŠP „kratīšanas” tests – imitē transportēšanu, pārvietošanu.

No KŠP izzāģē 14 x 14 cm paraugus tā, lai svaigs zāģējums būtu visās 4 sānu skaldnēs, augšējo un apakšējo skaldni aplīmē ar izolācijas materiālu, lai nodrošinātu materiāla nobirumu tikai no sāniem. Paraugu sver un ievieto Retsch sietā (200 mm DIA X 50 mm, 1.4 mm) – atbilstošs standartam LVS ISO 3310-1 (2005), to ievieto sietu kratītājā AS 200 (Retsch GmbH, Vācija) uz 120 minūtēm. Pēc kratīšanas testa veikšanas paraugu sver un aprēķina svara zudumu pēc 2.2. formulas.

$$N_{\%} = \frac{m_s - m_b}{m_s} \cdot 100\%, \quad (2.2.)$$

kur: $N_{\%}$ – šķiedru nobirums, %;
 m_b – parauga masa pēc kratīšanas, g;
 m_s – parauga sākotnējā masa, g.



2.19.att. Šķiedru sagatavošana koksnes šķiedru plātņu veidošanai.

Siltumvadāmība

No iegūtajiem KŠP sagatavo 20x20 cm izmēru paraugus. Siltumvadītspējas koeficientu λ nosaka iekārtā Linseis HFM 200/300/600 (Linseis GmbH, Vācija; sk. 2.20.att.) saskaņā ar standartu LVS ISO 8301 (2001).



2.20.att. Iekārta „Linseis HFM 200/300/600” siltumvadītspējas koeficienta noteikšanai.

Ugunsreakcija

Pagatavo cilindriskas formas paraugu (diametrs 10 cm, augstums 4 cm) pēc KŠP receptūras ar paredzamo blīvumu, kas atbilst plātņu blīvumam (sk. 2.21.a.att.). Iegūtos paraugus žāvē 40°...50°C 24 h. Paraugu iestiprina statīvā (sk. 2.22.att.), kas novietots uz svāriem Kern 1500EW (Kern&Sohn GmbH, Vācija). Pret paraugu pavērš atklātu liesmu (deglis Rofire Piezo 1900) 30 sekundes, pēc tam liesmas iedarbību pārtrauc. Novēro parauga degšanas procesu un ogles veidošanos atklātas liesmas laikā (30 sekundes) un tālākas gruzdēšanas laikā (sk. 2.21.b.att.), reģistrējot svāra izmaiņas ik pa 5 sekundēm 3 minūtes un brīdī, kad paraugs ir pārstājis gruzdēt (sk. 2.21.c.att.). Aprēķina svāra zudumus degšanas laikā kā atlikuma masas koeficientu pēc 2.3. formulas un masas atlikumu beigās pēc 2.4. formulas.

$$m_k = \frac{m}{m_s} \quad (2.3.)$$

kur: m_k – atlikuma masas koeficients;
 m – parauga masa, g;
 m_s – parauga sākotnējā masa, g.

$$m_a = \frac{m_b}{m_s} \cdot 100\% \quad (2.4.)$$

kur: m_a – masas atlikums, %;
 m_b – parauga masa pēc gruzdēšanas beigšanās, g;
 m_s – parauga sākotnējā masa, g.



a



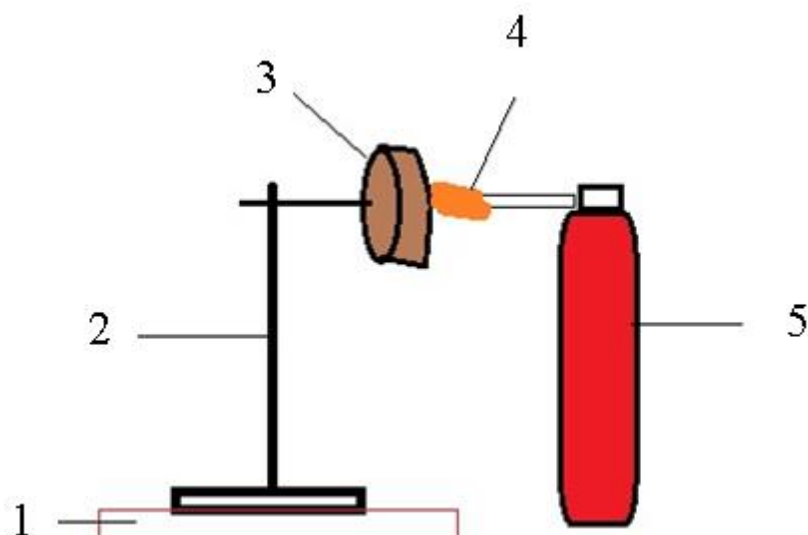
b



c

2.21.att. Bērza koksnes šķiedru plātnes ugunsreakcijas noteikšana:

a – testam sagatavots paraugs; b – paraugs gruzdēšanas stadijā; c – paraugs pēc gruzdēšanas beigām.



2.22.att. Ugunsreakcijas noteikšanas shēma:

1 - svari; 2 - statīvs paraugs nostiprināšanai; 3 - paraugs; 4 - liesma; 5 - gāzes baloniņš ar degli.

2.3. Datu statistiskā apstrāde

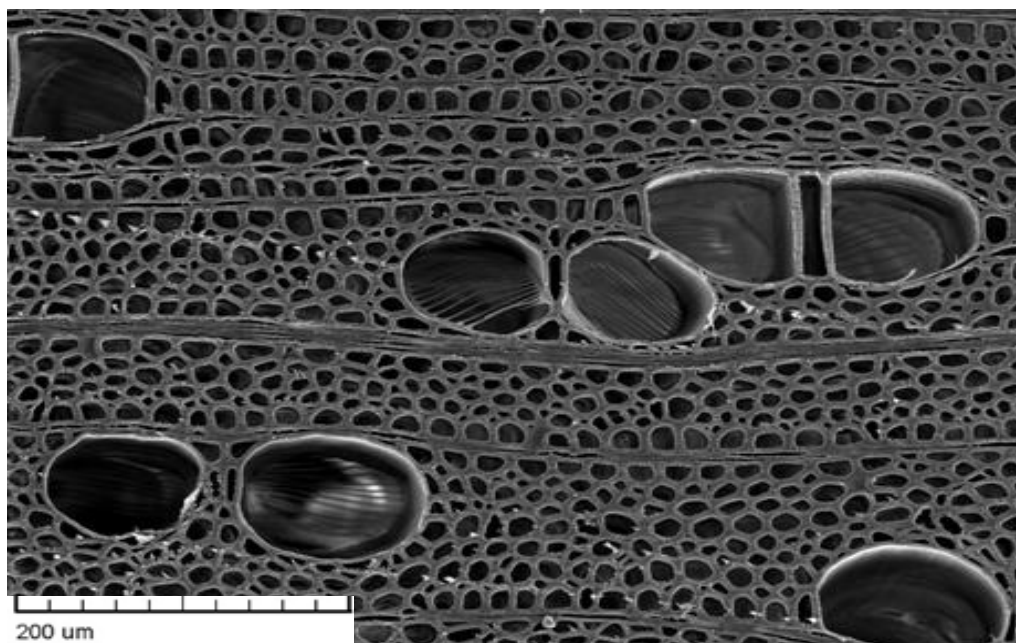
Pētījumā iegūto skaitlisko rezultātu vidējos lielumus, standartnovirzes aprēķina, regresijas analīzes vienādojumus un determinācijas koeficientus nosaka, izmantojot Excel 2010 (Microsoft Office). Rezultātu atšķirības starp datu grupām (SK un LK; Pp un Kp; A, AH un B; n_{PFI} palielināšanās intervāli; piedevu daudzums) būtiskumu, faktoru (koka suga, n_{PFI} , piedevas veids, daudzums) ietekmi uz mainīgajiem lielumiem un faktoru korelācijas aprēķina, izmantojot SPSS Statistics v 17.0.

3. PĒTĪJUMU REZULTĀTI

3.1. Šķiedras koksnē

Promocijas darba ietvaros tika pētītas 5 Latvijā augošu koku sugu koksnes šķiedras - parastās priedes (*Pinus sylvestris* L.), introducētās Klinškalnu priedes (*Pinus contorta* Dougl. var. *Latifolia* Engelm), bērza (*Betula pendula* Roth.), parastās apses (*Populus tremula* L.) un Latvijā selekcionētā apšu hibrīda (*Populus tremuloides* Michx. X *Populus tremula* L.).

Neizdalītā veidā koksnē šķiedras redzamas, apskatot palielinājumā koka šķērs griezumū. LK redzamas (3.1. un 3.2.att.) libriforma šķiedras, trauki un serdes stari. Libriforma šķiedras vidējais diametrs B koksnē ir $20 \pm 3 \mu\text{m}$, sienīņas biezums $3.6 \pm 0.7 \mu\text{m}$, trauku diametrs $70 \pm 20 \mu\text{m}$, apjoma ziņā B koksne sastāv no 66...78% libriforma šķiedras, 11...22% traukiem un 11...12% serdes stariem. Neizdalītā veidā B koksnes libriforma šķiedras ir 0.3...2.0 mm garas (Fengel, Weneger, 2003).

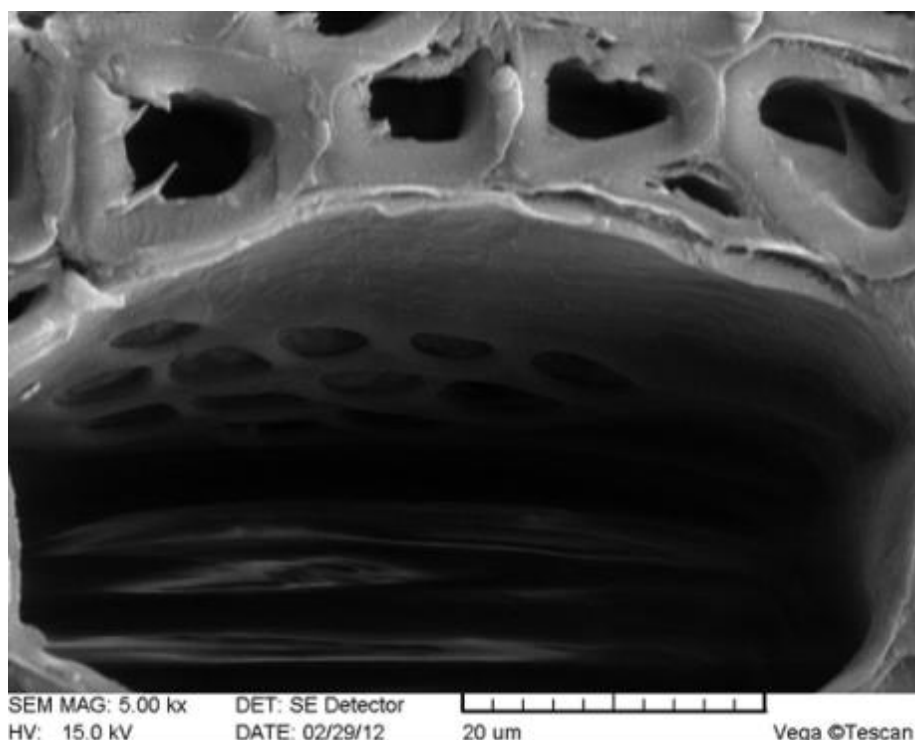


3.1.att. Bērza koksnes šķērs griezumū.

Gan kolēģu iepriekš veiktajos (Treimanis et al., 2006), gan autores un līdzautoru pētījumos (Zeps et al., 2012) konstatēts, ka apses (A) un apses hibrīdu (AH) koksne ir līdzīga pēc struktūras un uzbūves, bet hibrīdu priekšrocība ir to ātraudzība. Amerikas apses un parastās apses krustojums izrādījies ļoti piemērots Latvijas apstākļiem - tā pēcnācējos pirmajā F1 paaudzē novērojams heterozes efekts – krustojuma pēcnācēji ir pārāki augšanā salīdzinājumā ar katru no vecāku sugām.

Promocijas darba ietvaros īpaši tiek izvērtētas A un AH šķiedru īpašību izmaiņu atšķirības. To koksnes struktūras un elementu izmēru (sk. 3.1.tabulu) starpā nav novērojamas būtiskas atšķirības ($p > 0.5$ visos gadījumos), trauku izmēri un to proporcionālais daudzums laukuma vienībā ir līdzīgi, bet gan autores pētījumos (Sable et al., 2013), gan citu autoru (Zeps et al., 2008; Yu et al., 2001) darbos ir aprakstītas AH klonālās atšķirības. Lai arī tās liecina par selekcijas darba

neprognozējamību, tā ir iespēja izvēlēties klonus ar specifiskām koksnes un šķiedru īpašībām.



3.2.att. Apšu hibrīda koksnes trauks.

3.1.tabula

Apses un apses hibrīda koksnes struktūrelementu salīdzinājums
(sn – standartnovirze, p – atšķirības būtiskuma līmenis)

Koksnes struktūrelements	Apse	sn	Apšu hibrīds	sn	p
Trauku summārais laukums attiecībā pret koksnes laukumu, %	23.2	1.2	24.7	1.2	0.209
Trauka vidējais laukums, μm^2	3517	175	3348	167	0.661
Trauka vidējais diametrs, μm	62.6	3.1	61.0	3.1	0.653

Morfoloģisko mērījumu līdzība abu apšu sugu starpā ļauj prognozēt līdzīgas izdalītu šķiedru saistīšanās spēju īpašības, kas šajā gadījumā ir AH priekšrocība, jo tā ir produktīvāka pieauguma ziņā. Tomēr nepieciešams salīdzināt abu sugu šķiedru īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes laikā.

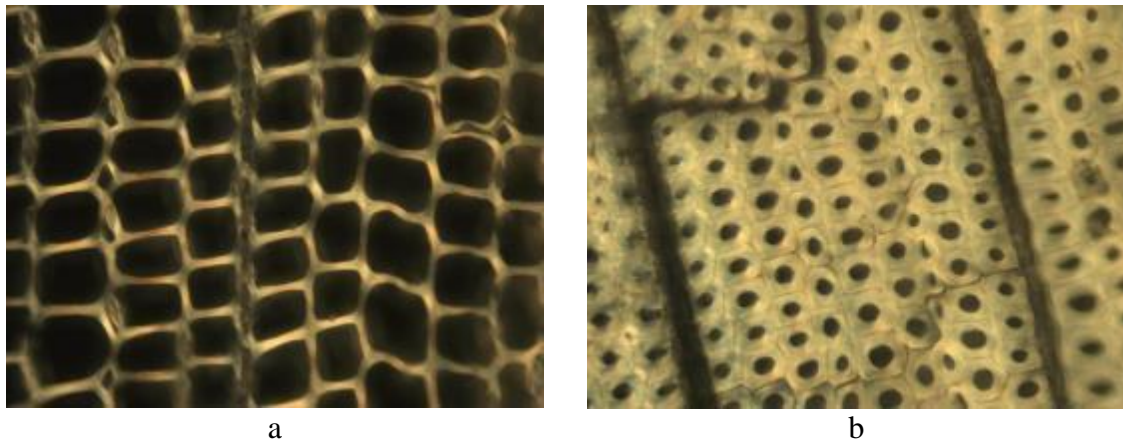
Promocijas darba ietvaros kā tieši salīdzināmas skujkoku sugas apskatītas parastā priede (Pp) un Klinškalnu priede (Kp). Pēdējā no abām sugām ir Latvijā introducēta - vecākie eksperimenti sasnieguši jau 30 gadu vecumu, kas ir aptuveni trešdaļa no potenciālā rotācijas perioda ilguma, un uzsākta to detalizēta izvērtēšana. Pirmie iegūtie rezultāti liecina, ka stādījumos Latvijā Kp krāja vidēji ir lielāka nekā parastajai priedei (Sisenis et al., 2012; Jansons et al., 2009; Jansons et al., 2009a). Kp koksne satur būtiski ($p < 0.05$) mazāk lignīna un ekstraktvielu salīdzinājumā ar Pp, turklāt no Kp koksnes tīluma vienības var iegūt vairāk sulfātcelulozes šķiedru, nekā no parastās priedes koksnes, tās ir šaurākas - līdz ar to lokanākas un var nodrošināt labākas starpšķiedru

saites un ir prognozējama augstāka šķiedru saistīšanās spēja (Sable et al., 2012; Šāble et al., 2012).

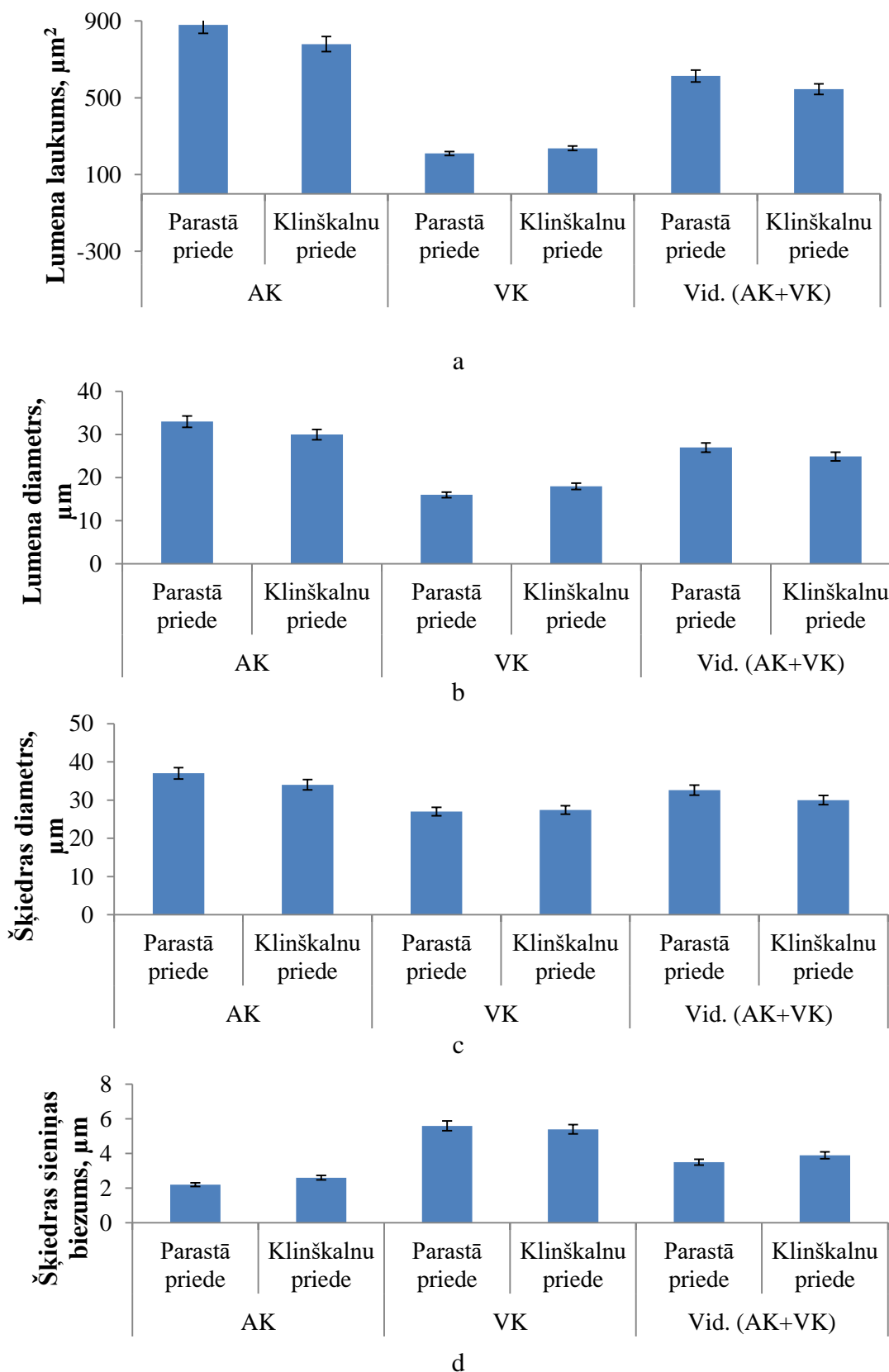
Atšķirības priežu agrīno un vēlīno šķiedru struktūrā redzamas 3.3.att., turklāt atšķirības konstatētas arī salīdzinot abas sugas (sk. 3.4.a–d.att.). Gan agrīnās un vēlīnās šķiedras, gan visas koksnes vidējie rezultāti ir būtiski atšķirīgi ($p < 0.05$), izņemot divus rādītājus vēlīnās koksnes gadījumā – atšķirība šķiedru diametrā un sieniņas biezumā abu priežu sugu starpā nav būtiska (attiecīgi $p = 0.18$ un $p = 0.11$).

Kaut arī šķiedru izmēri izdalīšanas laikā nedaudz mainās, to sākotnējie parametri koksnē ir svarīgi izdalīto šķiedru saistīšanās spēju prognozēšanā, nosakot to piemērotību noteiktas kvalitātes produktu ražošanai (Reme, Helle, 2002). Šķiedru diametrs un sieniņu biezums nosaka to saistīšanās spējas un ietekmē šķiedru produkta papīra optiskās īpašības, kā arī stiepes izturību (Havimo et al., 2009). Autores un līdzautoru pētījumā noskaidrots, ka noteicošais faktors, kas ietekmē priežu šķiedru izmērus, ir attālums virzienā no serdes uz kambija slāni – būtiski pieaug šķiedru diametrs un sieniņas biezums (Irbe et al., 2013).

Salīdzinot abas priežu sugu šķiedru vidējos parametrus (vidējais rezultāts no agrīnās un vēlīnās koksnes šķiedru mērījumu rezultātiem), konstatēts, ka Kp šķiedras ir par 3% mazāku ($p < 0.05$) diametru un par 5% biezākām sieniņām ($p < 0.05$), bet Pp koksnē šķiedras lumena diametrs ir par 5% lielāks ($p < 0.05$) nekā Kp. Tā kā sieniņa ir anatomiskās struktūras elements, no kā atkarīga šķiedras saistspēja un mehāniskā izturība (Fengel, Weneger, 2003), paredzama Kp šķiedru labāka saistīšanās spēja.



3.3. att. **Klinškalnu priedes koksnes šķērsgriezums:**
a - agrīnā koksne; b - vēlīnā koksne.



3.4.att. Parastās priedes (*Pinus sylvestris* L.) un Klinškalnu priedes (*Pinus contorta* Dougl. var. *Latifolia* Engelm) šķiedru raksturojums:

a – lumena laukums; b – lumena diametrs; c – šķiedras diametrs; d – sienīgas biezums; PP - parastā priede; KP - Klinškalnu priede; AK – agrīnā koksne; VK – vēlinā koksne.

Apakšnodaļas secinājumi

A un AH koksne ir līdzīga pēc struktūras un uzbūves - trauku summārais laukums attiecībā pret koksnes laukumu 23.2...24.7%, trauka vidējais diametrs 61...62.3 μm un laukums 3348...3517 μm^2 . Morfoloģisko mērījumu līdzība abu apšu sugu starpā ļauj prognozēt līdzīgas izdalītu šķiedru saistīšanās spēju īpašības, kas šajā gadījumā ir AH priekšrocība, jo tā ir produktīvāka pieauguma ziņā. Tomēr nepieciešams salīdzināt abu sugu šķiedru saistīšanās spēju īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes laikā.

Salīdzinot Pp un Kp struktūru, konstatētas abām sugām kopīgas atšķirības agrīno un vēlīno šķiedru struktūrā, kā arī šķiedru diametra un sieniņas biezuma pieaugums virzienā no serdes uz mizu. Vidēji Kp šķiedras ir ar 3% mazāku diametru un par 5% biezākām sieniņām, bet Pp šķiedras lumena diametrs ir par 5% lielāks nekā Kp. Paredzams Kp šķiedru labākas saistīšanās spējas.

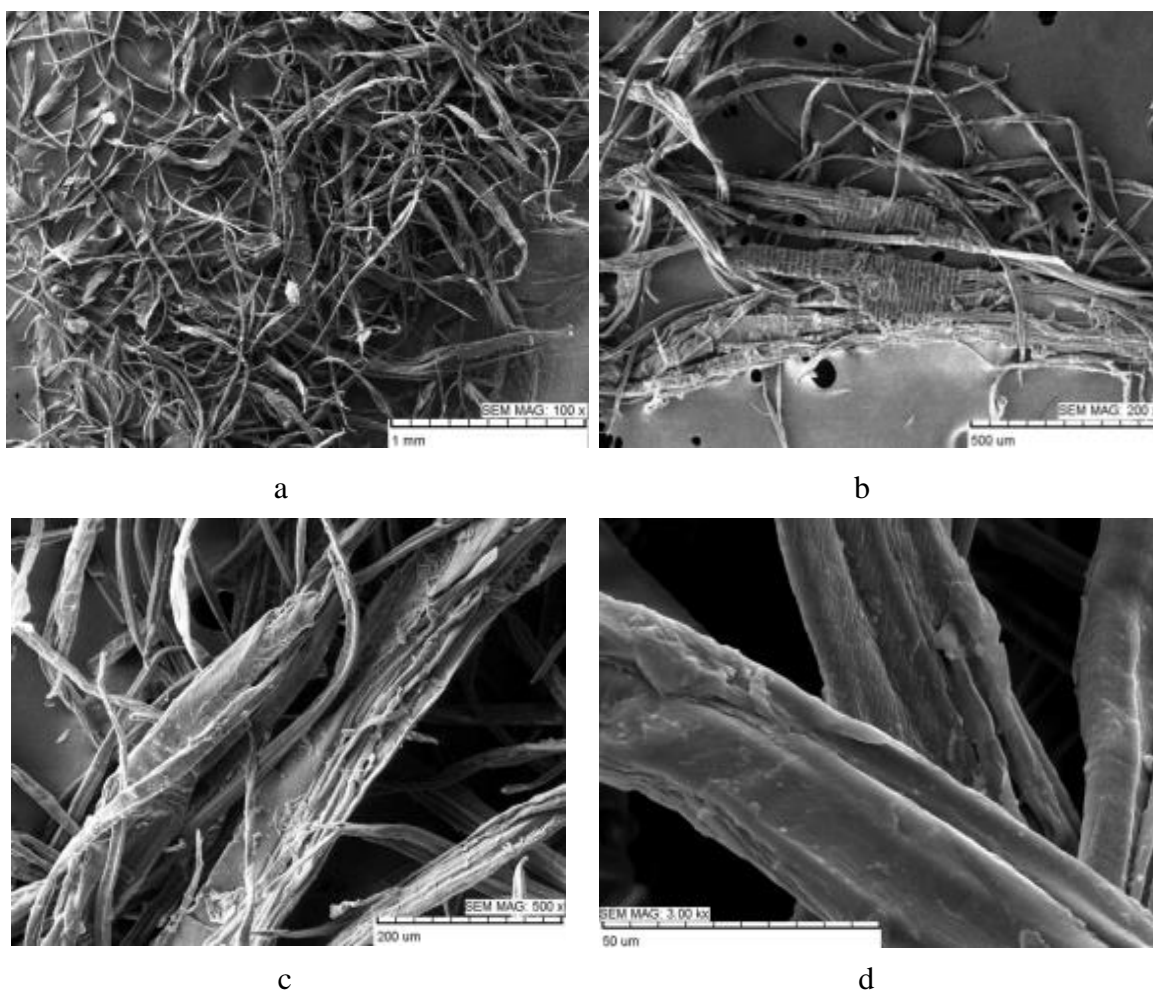
3.2. No koksnes izdalītas šķiedras, to raksturojums

3.2.1. Mehāniski izdalītas šķiedras

No saplākšņa ražošanas atlikumiem – B koksnes serdeņiem – ar TMM un KTMM metodes palīdzību tika izdalītas šķiedras.

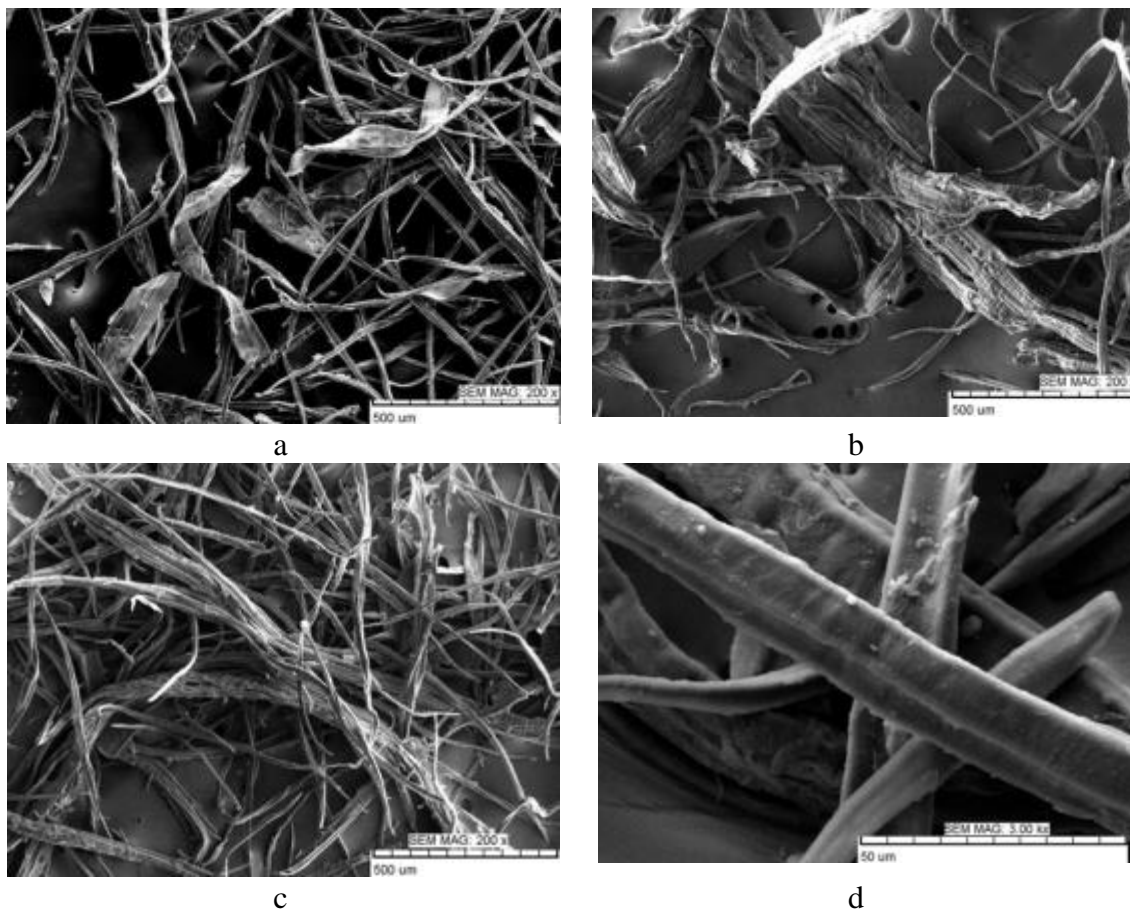
Analizējot ar skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) palīdzību iegūtos TMM šķiedru attēlus dažādos palielinājumos (sk. 3.5.att.), konstatēts, ka masā atrodas dažāda lieluma un sastāva koksnes daļiņas – šķiedras, šķiedru kūlīši, šķiedru atlūzas, trauki un trauku fragmenti. Libriforma šķiedru kūlīši vietām ir sastiprināti ar serdes staru sieniņu atliekām (sk. 3.5.b.att.). Tās ir stiprākas par citu morfoloģisko elementu sieniņām, tāpēc termomehāniskās pārstrādes procesā notiek to daļēja sagraušana. Turpretī traukiem raksturīgas vājākas un trauslākas sieniņas, tādēļ TMM masā tie pārsvarā ir redzami sagrautā veidā kā atlūzas (sk. 3.5.a.att.). Īstenais pētījuma interešu objekts – no koksnes izdalītas šķiedras – redzamas kā individuālas vienības, reizēm viegli savērptas šķiedru garenvirzienā (sk. 3.5.c.att.). Atsevišķām šķiedrām ir gareniski lūzumi, atrodami arī šķiedru un serdes staru savienojumu vietu fragmenti. Šķiedru lūzuma līnija visbiežāk iet perpendikulāri šķiedras sieniņai, atsedzot lumenu, bet uz šķiedru virsmas dažādās pakāpēs (no vājas līdz izteiktai pakāpei) redzams mikrofibrillu tīkls (sk. 3.5.d.att.), kas liecina, ka šķiedrām ir savstarpējās saistīšanās potenciāls.

KTMM lielo daļiņu frakcija (sk. 3.6.a-c.att.) pēc sastāva ir līdzīga TMM frakcijai, satur libriforma šķiedras un traukus, taču tai raksturīgi mazāki kūlīšu izmēri (garums 1...1.5 mm, platums 50...200 μm). Koksnes anatomisko elementu atlūzu frakcijā ir vairāk veselu, nebojātu šķiedru un trauku, jo KTMM procesā, pateicoties pievienotajam Na_2SO_3 , kas ķīmiski iedarbojas uz starpšķiedru slāni, notiek daļēja koksnes sašķiedrošana tieši pa to. Veidojas vairāk veselu šķiedru un to fragmentu ar mazāk šķiedru atlūzām. Šķiedras ir izteikti elastīgas, kas ļauj tām sakļauties, zaudējot šķiedrai raksturīgo doba cilindra formu - veidojas lentai līdzīga forma (sk.3.6.d.att.).

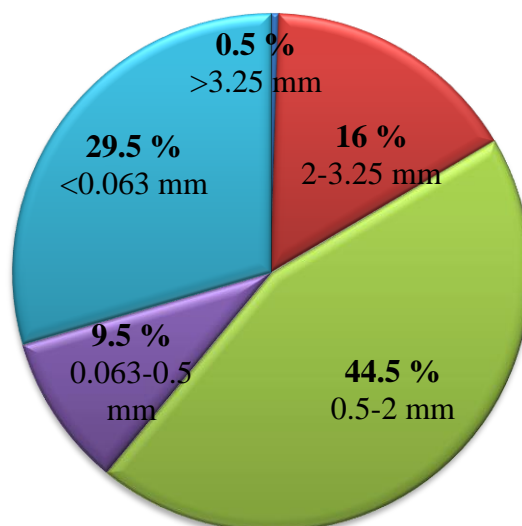


3.5.att. No bērza koksnes serdeņa daļas ar termomehāniskās šķiedrošanas metodi izdalītas (TMM) šķiedras.

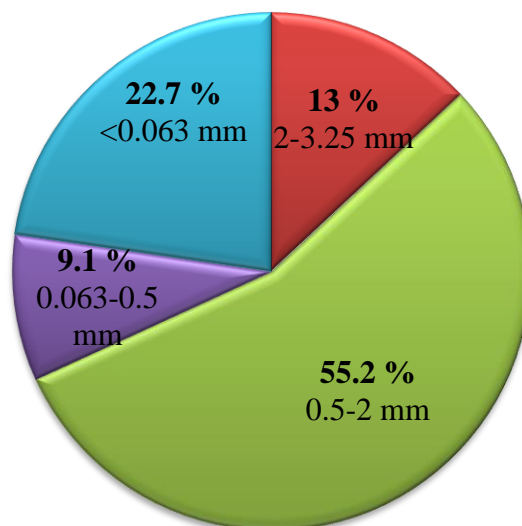
Pēc šķiedrošanas gan TMM, gan ĶTMM masa tika frakcionēta un iegūtie rezultāti (sk. 3.7. un 3.8.att.) apliecina, ka to sastāvs nav homogēns. Lielāko masas daļu sastāda frakcija ar izmēriem 0.5...2 mm, šajā frakcijas daļā nonāk lielākā daļa izdalīto koksnes šķiedru un ĶTMM gadījumā tā ir par 10.7% lielāka nekā TMM gadījumā, tātad kvantitatīvai šķiedru izdalīšanai vairāk piemērota ir ĶTMM metode. Frakcionēšanā atdalītajai 0.5...2 mm frakcijas daļai ar iekārtu FiberTester noteica precīzākus šķiedru izmērus (sk. 3.9.att.) – garums 0.9 ± 0.1 mm (ĶTMM) un 1.0 ± 0.1 mm (TMM), platums – 26.3 ± 0.2 μm (ĶTMM) un 29.5 ± 0.3 μm (TMM). Formas faktors TMM – 92.3%, ĶTMM – 93.9%, kas nozīmē, ka pēdējās ir taisnākas. Lignīna saturs (sk. 3.9.a.att.) TMM šķiedrās ir $24.8 \pm 0.4\%$, bet ĶTMM $24.0 \pm 0.1\%$ kaut gan B koksne lignīns sasniedz tikai $19.2 \pm 0.5\%$. Lignīna saturs šķietamais palielinājums skaidrojams ar divu faktoru ietekmi: pirmkārt, celulozes zudumiem smalkajā jeb putekļu frakcijā, kā rezultātā lignīns, kas atrodams lielākoties starpšķiedru slānī, ieņēmis proporcionāli lielāku daļu kopējā ķīmisko komponentu kompozīcijā; otrkārt, tā saturs palielinās uz šķiedrošanas procesā izšķīdušo hemiceluložu rēķina. Lignīna klātbūtne šķiedrās vai uz to virsmas var gan traucēt starpšķiedru saišu veidošanos, jo samazina H saišu daudzumu, gan sekmēt, jo lignīna funkcionālās grupas spēj saistīties ar citiem šķiedru ķīmiskajiem komponentiem temperatūras un spiediena ietekmē – šo īpašību izmanto, piemēram, pašsaistošo koksnes šķiedru plātņu gatavošanā (Tupčiauskas, 2013).



3.6.att. No bērza koksnes serdeņa daļas ar ķīmiski termomehāniskās šķiedrošanas metodi (ĶTMM) izdalītas šķiedras.



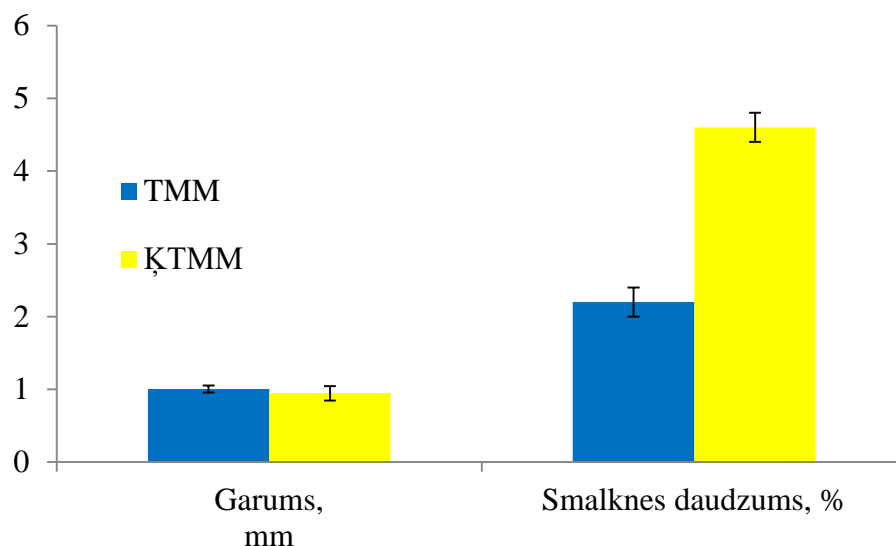
3.7. att. Termomehāniskās šķiedrošanas (TMM) procesā iegūtu bērza serdeņu šķiedru masas frakcionālais sastāvs.



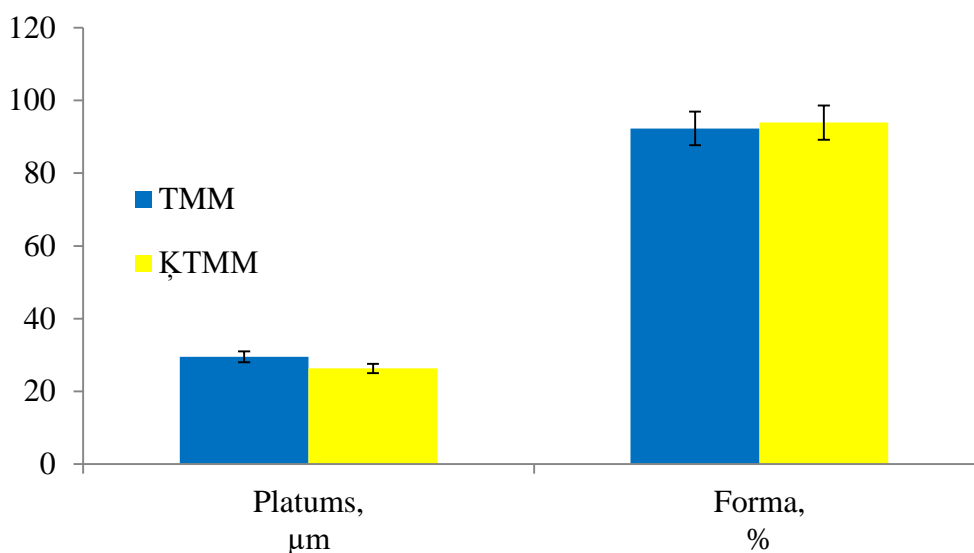
3.8.att. **Ķīmiski - termomehāniskās šķiedrošanas (KTMM) procesā iegūtu bērza serdeņu šķiedru masas fracionālais sastāvs.**

Frakcionēšanas ar sietiem rezultātā tika atdalīts liels smalkās frakcijas (< 0.063 mm) jeb putekļu apjoms abos gadījumos, tomēr TMM gadījumā šī frakcija ir par 6.8% lielāka nekā KTMM. Arī t.s. kvalitatīvajā 0.5...2mm frakcijā konstatēta smalkne: 2.2% TMM gadījumā un 4.6% KTMM gadījumā (sk. 3.9.a.att.). Daļiņu izmēru nehomogenitāte izskaidrojama ar šķiedrošanas procesa mehāniskās iedarbības agresīvo un nevienmērīgo iedarbību, kā rezultātā koksnes anatomiskie elementi tiek bojāti un sagrauti. Kopējais smalko daļiņu daudzums liek rēķināties ar šo šķiedru masas sastāvdaļu līdztekus kvalitatīvām šķiedrām. Mehāniski izdalītu šķiedru masā var būt līdz pat 40% smalknes un iespējama daļiņu izmēru un formas variācija, kas savukārt ietekmē šķiedru saistīšanās spējas un produkta īpašības. Smalkne var aizpildīt tukšumus starp šķiedrām, pastiprināt vai bloķēt šķiedru saistīšanos, brīvi atrasties uz šķiedru virsmas, vai pildīt šķiedru pamatuzdevumu produktā (Sirviö, Nurminen, 2004). Piemēram, pārslveida smalknes daļiņas maina šķiedru papīrveida produktu virsmas optiskās īpašības, bet šķiedrveida smalkne uzlabo tā mehānisko stiprību (Sirviö, Nurminen, 2004). TMM smalknes īpašības var variēt gan izmēru, gan formas, gan ķīmiskā sastāva ziņā (Kangas, Kleen, 2004). Promocijas darba pētījumā izmantotās šķiedru masas sastāvā pārsvarā konstatētas koksnes anatomisko elementu atlūzas pārslveida smalknes izskatā, tomēr nelielā daudzumā redzamas (sk. 3.5.c.att.) arī šķiedru sieniņas daļējas fibrillēšanās rezultātā radušās šķiedrveida daļiņas.

Šķiedru nepilnīgās izdalīšanas un dažāda lieluma un sastāva anatomisko elementu kopumu rašanās iemesls meklējams koksnes apstrādes metodē. Tās pamatprincips balstīts uz iedarbošanās uz koksni ar mehānisku spēku, bet spēka pielikšanas punkts ir atkarīgs no nejauša koksnes fragmenta novietojuma pret smalcināšanas disku rafinierī, kā rezultātā atdalīto koksnes daļu masas sastāvs nav homogēns. Koksne pirms mehāniskās iedarbības tika mīkstināta, izmantojot ūdens tvaiku, līdz ar to starpšķiedru slānis ir uzņēmīgāks pret mehānisko iedarbību, un lielākā daļa koksnes šķiedru tomēr tiek atdalītas pa starpšķiedru slāņa līniju.



a



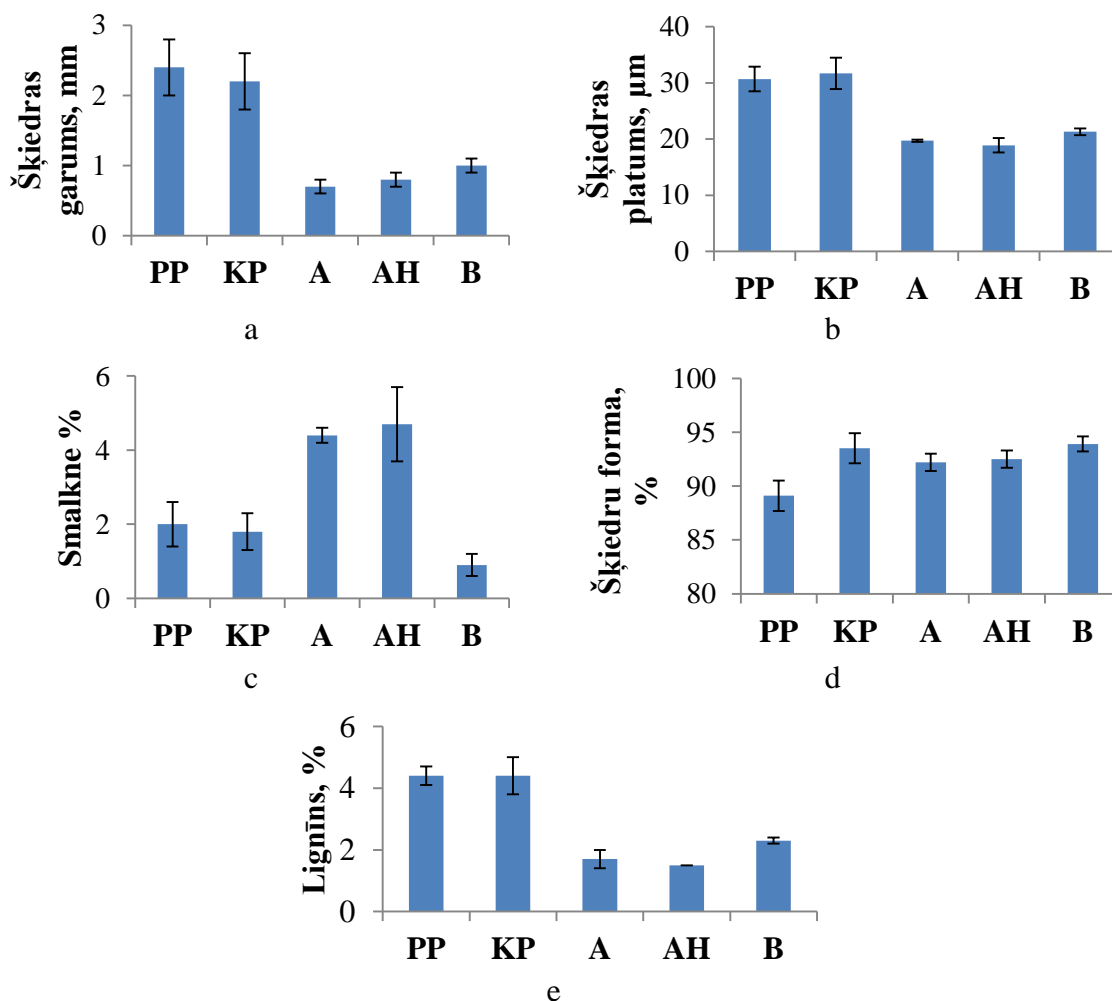
b

3.9.att. No bērza koksnes serdeņiem mehāniski izdalītas masas šķiedru frakcijas (0.5...2mm) raksturojums:

TMM – termomehāniskā masa, ĶTMM – ķīmiski termomehāniskā masa.

3.2.2. Ķīmiski izdalītās šķiedras

No 5 Latvijā augošu koku sugu koksnes - parastā priede (*Pinus sylvestris* L.), introducētā Klinškalnu priede (*Pinus contorta* Dougl. var. *Latifolia* Engelm), bērzs, parastā apse (*Populus tremula* L.) un Latvijā selekcionētais apšu hibrīds (*Populus tremuloides* Michx. X *Populus tremula* L.) - ar sulfātmetodes palīdzību tika izdalītas koksnes šķiedras.



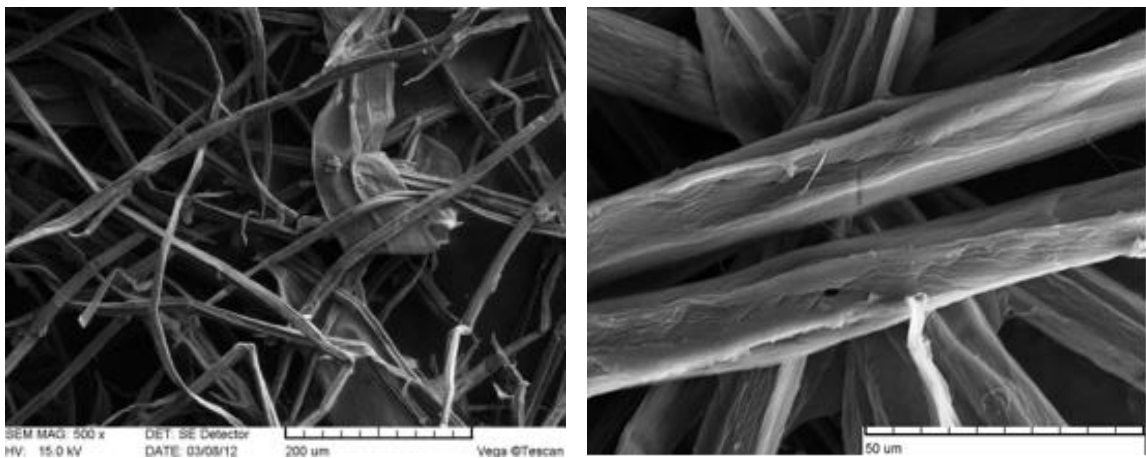
3.10. att. No dažādu koku sugām ar ķīmisko metodi izdalītu šķiedru īpašību salīdzinājums:

PP – parastā priede, KP – Klinškalnu priede, A – apse, AH – apšu hibrīds, B – bērzs.

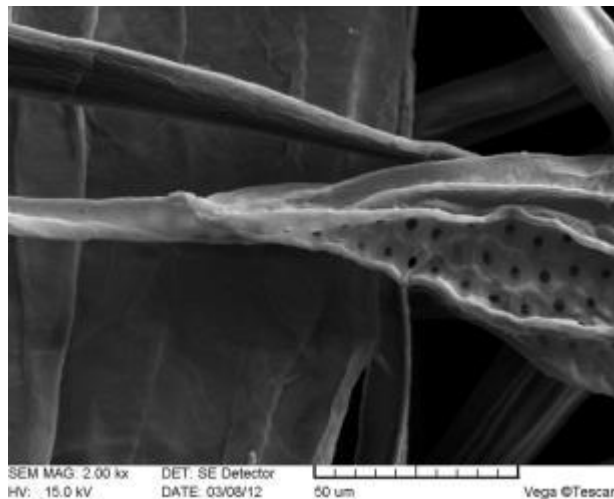
Savstarpēji salīdzinot visu apskatīto koku sugu izdalītās šķiedras, secināts, ka koka sugai kā faktoram ir būtiska ietekme ($p < 0.05$) uz izdalīto šķiedru garumu (sk. 3.10.a.att.), platumu (sk. 3.10.b.att.), smalknes daudzumu (sk. 3.10.c.att.), šķiedru formu (sk. 3.10.d.att.) un lignīna saturu tajās (sk. 3.10.e.att.), turklāt šie rādītāji ir statistiski atšķirīgi visu sugu starpā. Variācijas iemesli, pirmkārt, meklējami anatomiskajās atšķirībās starp skujkokiem un lapkokiem, tomēr arī vienas ģints ietvaros gan starp sugām (priedes), gan sugām un sugu hibrīdiem (apse un apšu hibrīds) atrodamas atšķirības. Iegūtie rezultāti ir saskaņā ar jau publicētajiem datiem par Latvijas koku šķiedru īpašībām (Irbe et al., 2013; Grīnfelds, 2012; Grīnfelds et al., 2004, 2005; Sable et al., 2012, 2013; Šāble et al., 2012; Treimanis et al., 2005; Zeps et al., 2008, 2012). Turpinot 3.1.nodaļā iesākto prieku un apšu konkurējošo sugu šķiedru salīdzinājumu, konstatēts, ka izdalītās Kp šķiedras ir būtiski platākas un ar augstāku formas faktoru (abos gadījumos $p < 0.05$) nekā Pp šķiedrām, bet šķiedru garums neatšķiras ($p > 0.05$) (Šāble et al., 2012). Promocijas darba pētījums atklāj, ka AH šķiedras ir garākas un šaurākas (abos gadījumos $p < 0.05$) par A šķiedrām. Citos pētījumos atrodami gan šo faktu apstiprinoši (Zeps et al., 2012), gan pretrunīgi dati (Treimanis et al., 2006; Zeps et al., 2008). Skaidrojums atrodams faktā, ka apšu hibrīdu šķiedru īpašības plaši variē, atkarībā no augšanas apstākļiem, koka vecuma un citiem

parametriem, un to garums, piemēram, var svārstīties no 0.62...1.12 mm (Grīnfelds, 2012).

Pēc izdalīšanas no koksnes ar ķīmisko sulfātmetodi šķiedru virsma ir gluda, nebojāta (sk. 3.11.att.), jo tās minimāli tikušas pakļautas mehāniskai iedarbībai – starpšķiedru slānis izšķīdināts ķīmiskā ceļā, lielākā daļa lignīna ir izdalīta no šķiedru masas. Lapkoku šķiedru gadījumā, līdzīgi kā pēc TMM procesa, redzami trauki, trauku detaļas un bojātas trauku savienojumu vietas (sk. 3.12.att.), kas ir mehāniski vājākās vietas un šķiedru masas pārstrādes laikā tieši tur rodas pirmie bojājumi. Izdalītās šķiedras ir „stīvas”, to savstarpējās saistīšanās virsmas potenciāls nav liels. LK šķiedru gadījumā tas ir īpaši būtiski, jo tās ir īsākas, nekā skujkoku šķiedras – līdz ar to mazāks potenciālais saistīšanās virsmas laukums. Šī iemesla pēc nepieciešams uzlabot šķiedru saistīšanās spēju. To iespējams izdarīt, palielinot pašas šķiedras virsmas laukumu vai pievienojot vielas, kas pastiprinās starpšķiedru saites un/vai radīs papildus saistību.



3.11.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītas šķiedras.



3.12.att. No parastās apses ar ķīmisko metodi izdalītas šķiedras, trauka fragments.

Apakšnodaļas secinājumi

Šķiedru izdalīšanas metodes veids būtiski ietekmē izdalīto šķiedru īpašības. Ar mehāniskām metodēm no B koksnes serdeņiem izdalīta šķiedru masa nav homogēna izmēru ziņā, tā satur daudz smalknes – 22.7% K_{TMM} un 29.5% TMM gadījumos, tomēr lielāko masas daļu sastāda frakcija ar izmēriem 0.5...2 mm. Izmantojot šo masu

šķiedru produktu veidošanai, jāparedz vai nu mehāniski izdalīto šķiedru frakcionēšana pirms lietošanas un katras iegūtās frakcijas izvērtēta novirzīšana cita galaprodukta iegūšanai vai arī jāizmanto metodes un tehnoloģijas, kas paredz visu daļiņu iesaisti, bet ar nosacījumu, ka tas nepasliktina produkta īpašības.

Koka sugai kā faktoram ir būtiska ietekme ķīmisko metodi izdalīto šķiedru izmēru, smalknes daudzumu, formu un lignīna saturu. Koksnes bioloģisko atšķirību dēļ SK šķiedras ir garākas par LK šķiedrām. No LK sugām garākās šķiedras ir B. Konstatētās atšķirības šķiedru īpašību ziņā starp īpaši salīdzināmajām priežu un apšu sugām, kas apstiprina tālāka pētījuma nepieciešamību, lai izzinātu to atšķirības šķiedru mehāniskās apstrādes procesā un saistīšanās spēju uzlabošanas iespējas. Ar ķīmisko metodi izdalīto šķiedru virsmas īpašības (gludums, nebojātība) liecina, ka, lai iegūtu augstākus saistīšanās spējas rādītājus, nepieciešams palielināt šķiedru virsmas laukumu. 3.1. un 3.2.2. nodaļā apskatītie LK rezultāti liecina par nebūtiskām A un AH struktūras un šķiedru īpašību atšķirībām, tāpēc prognozējams, ka trauku fragmentu klātbūtne abos gadījumos radīs vienādas izmaiņas šķiedru saistīšanās spējās.

3.3. Mehāniskas priekšapstrādes (malšanas) ietekme

3.3.1. Šķiedru īpašības

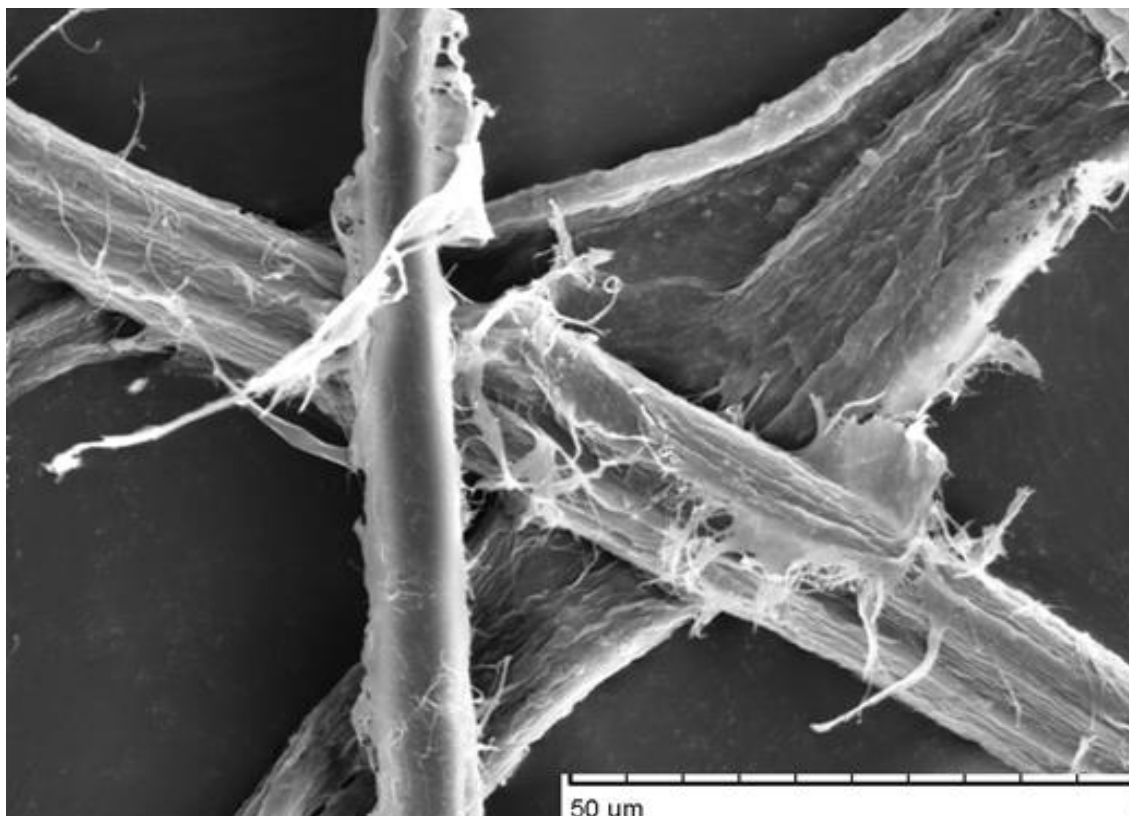
No koksnes ķīmiski izdalīto šķiedru mehāniskā apstrāde notika saskaņā ar 3.2.tabulā redzamajiem procesa parametriem. Visu turpmāk apskatīto šķiedru un to produktu īpašību izmaiņas tiks skatītas atkarībā no mehāniskās apstrādes kvantitatīvā rādītāja – PFI malēja iekšējā diska apgriezīšu skaita (n_{PFI}). Tas ir starptautiski atzīta vienība papīrrūpniecības nozarē un tās zinātniskās pētniecības sfērā (Garehkhani et al., 2015).

3.2.tabula

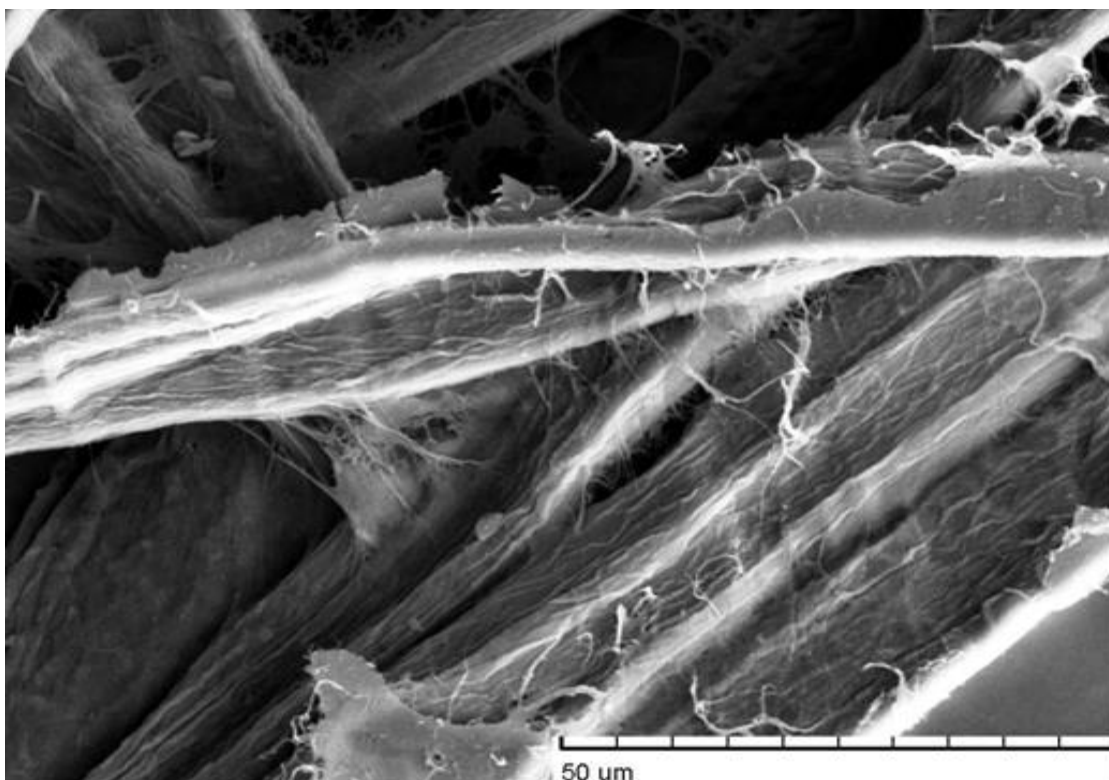
Šķiedru mehāniskās apstrādes procesa parametri

Malšanas laiks, min	Iekārtas apgriezīšu skaits, n_{PFI}	Malšanai izlietotā enerģija, kWh	Enerģijas patēriņš, rēķinot uz šķiedru masu, kWh t ⁻¹
5	7100±37	0.07±0.01	2311±126
10	14000±69	0.14±0.01	4778±50
15	21000±73	0.21±0.01	7011±316

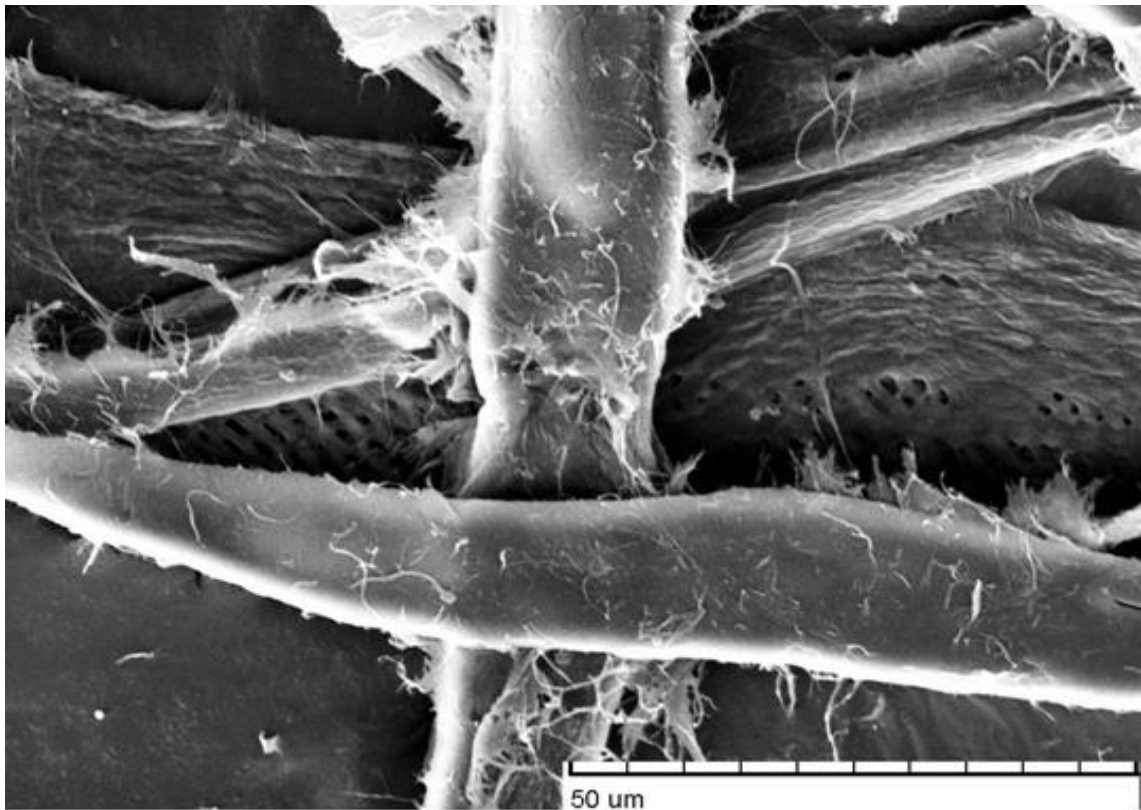
Malšanas laikā uz šķiedru iedarbojas spiedes un bīdes spēki (Garehkhani et al., 2015) un mainās šķiedru virsma, kā arī to iekšējā struktūra. Tiek bojāti, daļēji vai pilnībā atrauti šķiedras ārējie slāņi P, S₁, rodas smalkne un tālākas mehāniskās iedarbības rezultātā sākas S₂ slāņa fibrillēšanās jeb atsevišķu fibrillu atbrīvošana – šķiedras spurošanās. S₁ slānis daļēji vai pilnībā tiek atrauts un nefibrillējas vai defibrillējās sliktāk, jo tajā fibrillas novietotas perpendikulāri P slānī izvietotajām. Vizuāli var vērot pakāpenisku P-S₁ slāņu atdalīšanos (sk. 3.13.att.) un palielinot n_{PFI} (sk. 3.14.att. un 3.15.att.), masā ir atrodami no šķiedras atdalījušies P-S₁ slāņu fragmenti, atsegts un daļēji fibrillējies S₂ slānis.



3.13.att. Bērza ķīmiski izdalītas šķiedras pēc 7000 n_{PFI} mehāniskas apstrādes.



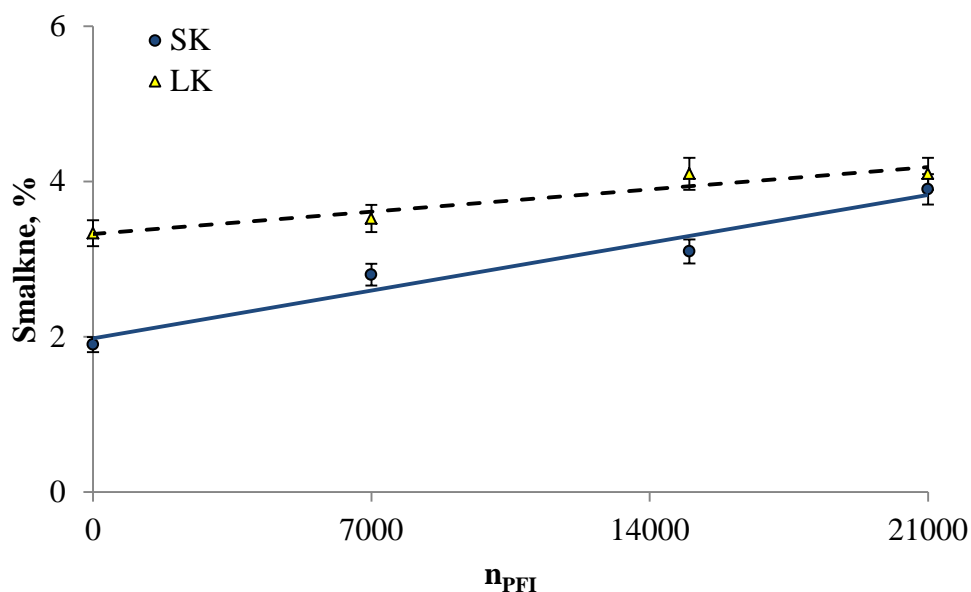
3.14.att. Bērza ķīmiski izdalītas šķiedras pēc 14000 n_{PFI} mehāniskas apstrādes.



3.15.att. Bērza ķīmiski izdalītas šķiedras pēc 21000 n_{PFI} mehāniskas apstrādes.

Malšana kā šķiedru īpašību maiņas paņēmieni efektīvāk iedarbojas uz SK šķiedrām, piemēram, smalknes daudzums SK šķiedru masā pēc 21000 n_{PFI} gandrīz divkāršojas, pieaugot par 105%, bet LK šķiedru masā pieaug par 23% no sākotnējā (sk. 3.16.att.). Abos gadījumos PFI apgr. skaita un smalknes pieauguma sakarību izskaidro lineārs modelis ar lieliem determinācijas koeficientiem – SK 3.1. ($R^2 = 0.96$), LK 3.2. ($R^2 = 0.91$) eksperimentos pielietotā n_{PFI} diapazonā. Cieša korelācija starp abiem faktoriem pastāv tikai SK gadījumā – korelācijas koeficients 0.73 ($p < 0.01$), turpretī LK gadījumā korelācijas koeficients ir 0.11 un tā nav būtiska ($p > 0.05$). N_{PFI} kā faktors LK šķiedru smalknes daudzuma izmaiņas ietekmē nebūtiski ($p < 0.05$), tātad LK šķiedru smalknes saturs pieaug nebūtiski, ja n_{PFI} nepārsniedz 21000. Ja salīdzina SK un LK šķiedras kā atsevišķas paraugu grupas, tad būtiska atšķirība ($p < 0.05$) smalknes daudzumā novērota nemaltām šķiedrām, bet pieaugot n_{PFI} (7000...21000), atšķirība starp abām grupām kļūst nebūtiska ($p > 0.05$).

Pp smalknes daudzums mainās nebūtiski ($p > 0.05$), palielinot n_{PFI} no 7000 uz 14000. Visos citos intervālos abām priežu sugām smalknes daudzums pieaug saskaņā ar līdzīgām sakarībām – nosakot rezultātu ar soli 7000 n_{PFI}, rezultāts mainās būtiski ($p < 0.05$), salīdzinot ar iepriekšējo. Pp šķiedru masā smalknes ir būtiski ($p < 0.05$) vairāk jau sākotnēji un, pieaugot n_{PFI}, starpība starp abu sugu rezultātiem palielinās (sk. 3.17.att.). Pētītajā n_{PFI} izmaiņas intervālā lineārs regresijas modelis izskaidro smalknes daudzuma izmaiņas 84% Pp (sk. 3.3.) un 93% Kp (sk. 3.4.) rezultātu.



3.16.att. Smalknes daudzuma izmaiņas ķīmiski izdalītu skuju koku un lapkoku šķiedru masā malšanas ietekmē:

SK – skuju koki; LK – lapkoki.

$$Sm_{SK} = 9 \cdot 10^{-5} n_{PFI} + 1.9 \quad (3.1.)$$

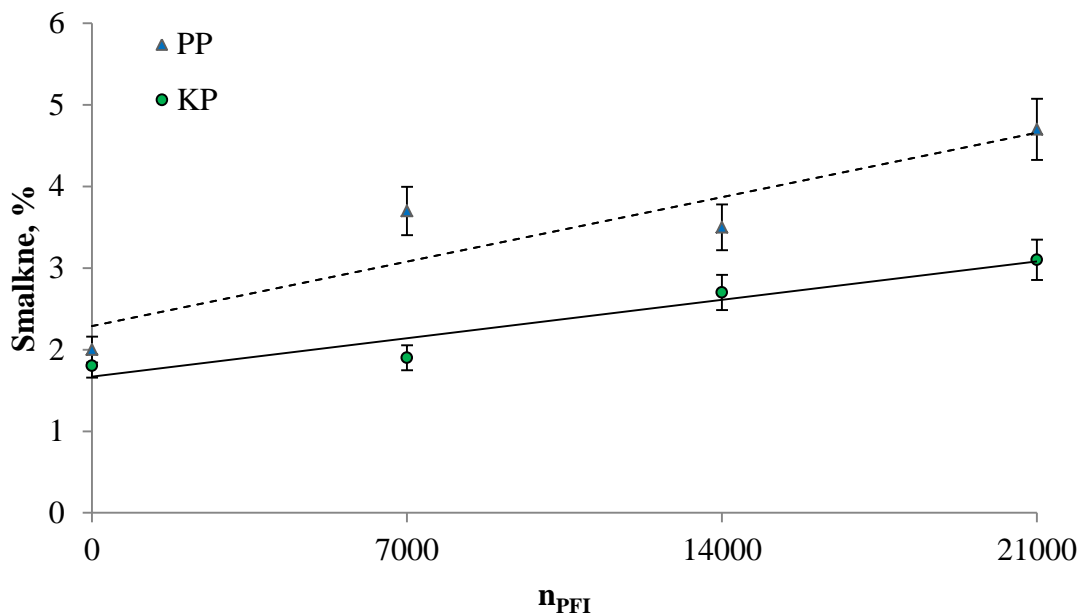
$$Sm_{LK} = 4 \cdot 10^{-5} n_{PFI} + 3.3 \quad (3.2.)$$

$$Sm_{Pp} = 0.0001 n_{PFI} + 2.3 \quad (3.3.)$$

$$Sm_{Kp} = 7 \cdot 10^{-5} n_{PFI} + 1.7 \quad (3.4.)$$

Kā jau iepriekš minēts, smalknes saturs LK šķiedrās n_{PFI} pieauguma 7000...21000 ietekmē mainās nebūtiski, A un AH 4.4...5.3 % un 4.7...5.6% attiecīgi, bet B 0.9... 1.4%. Saskaņā ar literatūras datiem (Garehkhani et al., 2015), smalknes daudzums ķīmiski izdalītu šķiedru masā malšanas ietekmē var pieaugt pat līdz 15%, bet pēc izdalīšanas žāvētai un no jauna mitrinātai šķiedru masai smalknes daudzuma pieaugums būs daudz mazāks. Promocijas darba pētījumā lietotā šķiedru masa līdz mehāniskās apstrādes (sk. 2.2.1.nodaļu) sākumam tika uzglabāta sausā stāvoklī, tāpēc saskaņā ar iepriekšminēto, smalknes daudzumi pēc malšanas ir relatīvi nelieli.

Malšanas ietekmē būtiski ($p < 0.05$) mainās gan LK, gan SK šķiedru forma, un tās izmaiņu izsaka ar formas faktoru (sk. 3.18.att.). Formas faktors ir procentos izteikta šķiedras mazākā un lielākā garuma attiecība. Lai gan izmaiņas nav lielas – SK formas faktors sarūk par 7%, bet LK par 2%, korelācijas koeficients starp formas izmaiņām un n_{PFI} SK ir 0.79 un LK 0.63. Turklāt abos gadījumos korelācija ir statistiski būtiska ($p < 0.05$). Pētāmajā n_{PFI} izmaiņas intervālā lineārās regresijas modelis izskaidro 73% no formas faktora izmaiņām, neatkarīgi no koksnes veida (SK – 3.5., LK – 3.6.), bet var prognozēt, ka, palielinot n_{PFI} , šķiedras forma attālināsies no taisnveida formas arvien vairāk, līdz tiks pilnībā sagrauta.



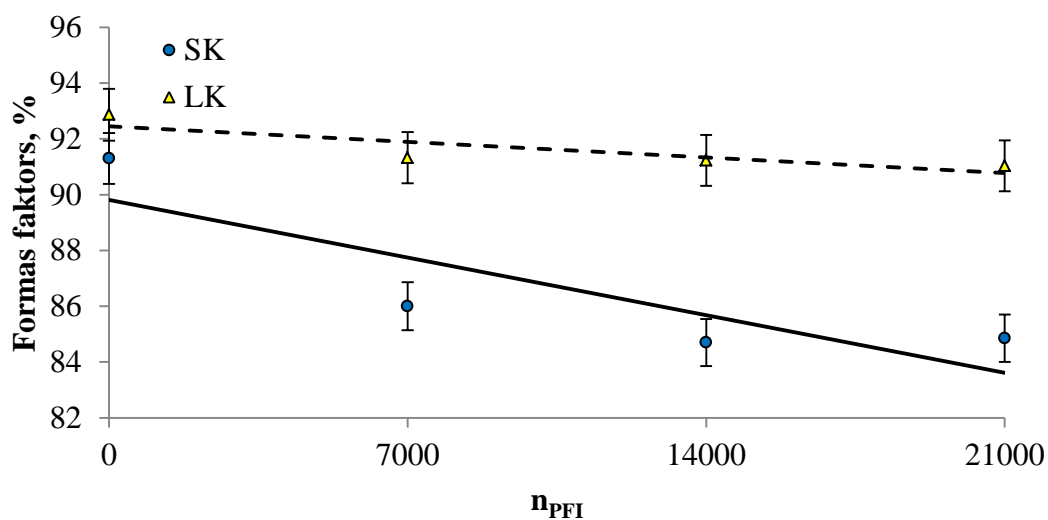
3.17.att. Smalknes daudzuma izmaiņas ķīmiski izdalītu priežu šķiedru masā malšanas ietekmē:

PP – parastā priede; KP – Klinškalnu priede.

$$F_{f,SK} = -0.0003 n_{PFI} + 89.8 \quad (3.5.)$$

$$F_{f,LK} = -8 \cdot 10^{-5} n_{PFI} + 92.5 \quad (3.6.)$$

Salīdzinot atsevišķu sugu šķiedru formas izmaiņas, konstatēts, ka abu priežu sugu šķiedru forma būtiski atšķiras ($p < 0.05$) katrā n_{PFI} izmaiņas solī, identiska tendence novērota A un AH šķiedru starpā. LK grupas ietvaros B un apšu koksnes šķiedru formas faktori samazinās un ir atšķirīgi. Iegūtie rezultāti nav saskaņā ar literatūrā atrodamajiem (Gharehkhani et al., 2015), kuros apgalvots, ka mehāniskās iedarbības rezultātā šķiedru formas faktora vērtība pieaug.



3.18.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru formas izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

Iespējams, promocijas darba pētījuma rezultātu nesakritība ar publicētiem datiem skaidrojama ar apgrūtināto iespēju reprezentatīvi izmērīt šķiedras formu un garumu mehāniskās apstrādes laikā radušos šķiedru fizikālo izmaiņu dēļ - šķiedru stīvās sienīņas tiek mīkstinātas, tās kļūst lokanākas, vijīgākas, elastīgākas.

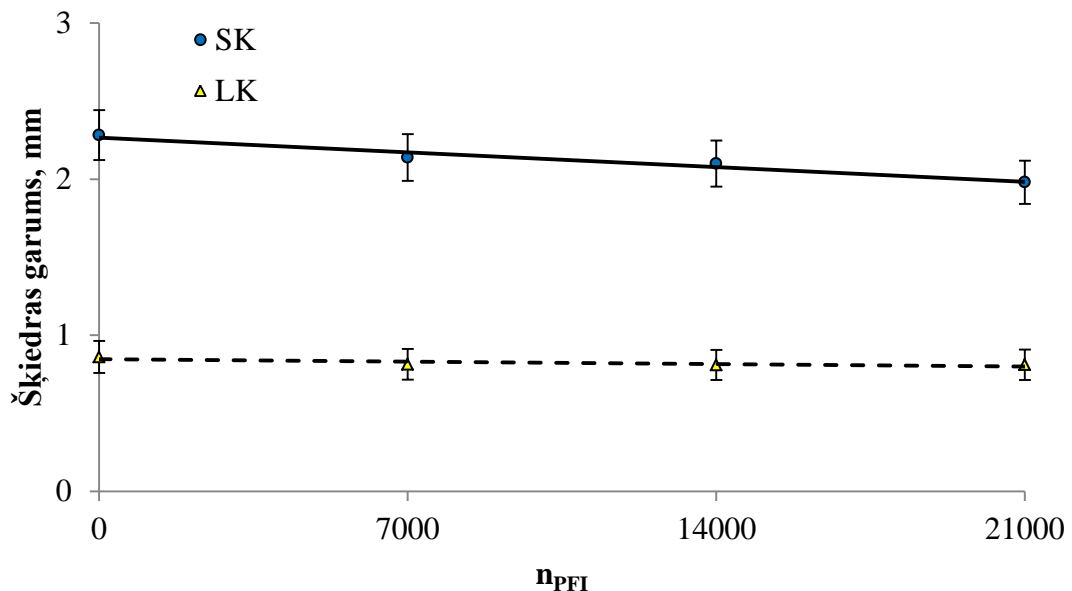
SK šķiedru vidējais garums pēc 21000 n_{PFI} samazinās par 13% ($p < 0.05$), bet LK šķiedru vidējais garums tikai par 6% ($p > 0.05$) no sākotnējā, kamēr šķiedru platums abos gadījumos samazinās nebūtiski ($p > 0.5$) – tikai par 3%, t.i. praktiski nemainās. No literatūras apskata 1.3.1. nodaļas seko, ka malšanas procesā līdz optimāla malšanas grāda sasniegšanai šķiedras kļūst par aptuveni par 8% īsākas (Gharehkhani et al., 2015). Promocijas darba pētījumā iegūtie dati šo apgalvojumu nenoliedz, jo šķiedras garuma izmaiņas atkarībā no koksnes sugas var būt intervālā no 4% līdz 15%. Gan SK (sk. 3.7., $R^2 = 0.96$), gan LK (sk. 3.8., $R^2 = 0.66$) šķiedru saīsināšanās izskaidrojama ar lineārās regresijas modeli (sk. 3.19.att.).

$$L_{s, SK} = -1 \cdot 10^{-5} n_{PFI} + 2.3 \quad (3.7.)$$

$$L_{s, LK} = -2 \cdot 10^{-6} n_{PFI} + 0.8 \quad (3.8.)$$

Pp šķiedra saīsinās no 2.4...2.0 mm pēc 21000 n_{PFI} un Kp šķiedra no 2.2...2.0 mm, abos gadījumos būtiski ($p < 0.05$). LK vienīgās izmaiņas vērojamas B koksnes šķiedrām, tās saīsinās no 1.0...0.9 mm. A un AH šķiedru garuma izmaiņas pēc 21000 n_{PFI} ir nebūtiskas ($p > 0.05$), kas apstiprina 3.1. un 3.2.2. nodaļā aprakstītos novērojumus par šo abu sugu šķiedru īpašību vienlīdzību.

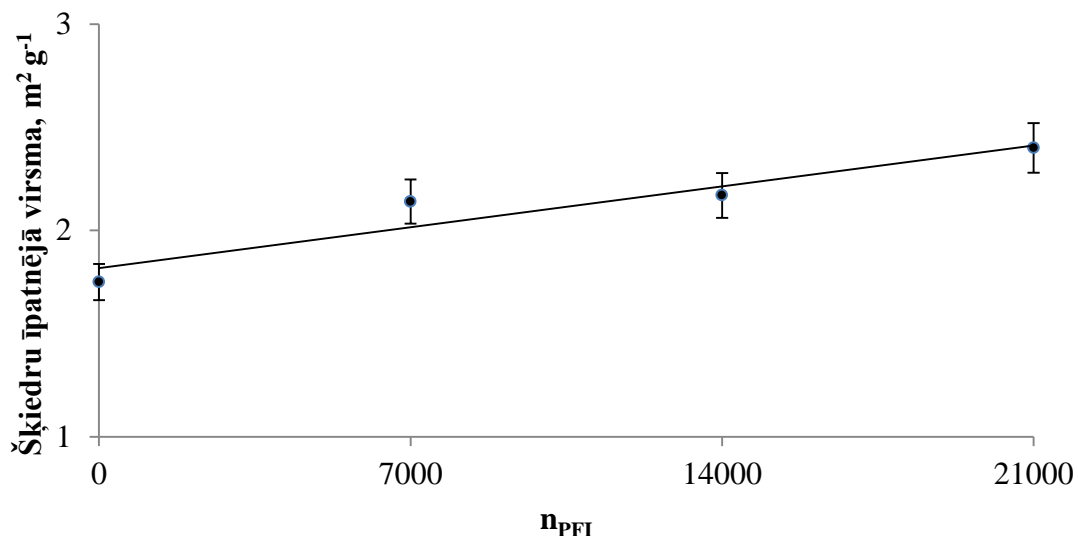
Mehāniskās apstrādes rezultātā radušos šķiedru īsināšanos pētījumos traktē kā pozitīvu efektu, jo garuma izmaiņas ir nelielas - tās praktiski neietekmē šķiedru saistīšanās spējas un produkta mehāniskās īpašības, toties tajā pašā laikā uzlabojas produkta formēšanās process un uzlabojas virsmas īpašības (Gharehkhani et al., 2015).



3.19.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru garuma izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

Šķiedras fibrillēšanās un smalknes rašanās palielināja tās īpatnējo (aktīvo) virsmu, kas raksturo gan šķiedras ārējo, gan šķiedras sienīgas iekšējo poru laukumu (Chen et al., 2012). Tās skaitlisko lielumu izmanto, lai prognozētu šķiedru uzvedību un saistīšanās spēju materiālā vai produktā vēl pirms tā izveidošanas. Maltu B šķiedru īpatnējās virsmas mērījumu rezultāti apstiprina mikroskopijas ceļā iegūtos novērojumus – mehāniski apstrādājot šķiedru, tās virsmas laukums palielinās. Ir publicēti pētījumu (Bhardwaj et al., 2007) rezultāti, kas apgalvo, ka, pieaugot mehāniskās apstrādes ilgumam, šķiedru īpatnējā virsma pieaug lineāri. Promocijas darba pētījuma rezultāti ir saskaņā ar šo apgalvojumu. Pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā 94% (sk. 3.9.) no šķiedru īpatnējās virsmas izmaiņām izskaidro lineārās regresijas modelis (sk. 3.20.att.).



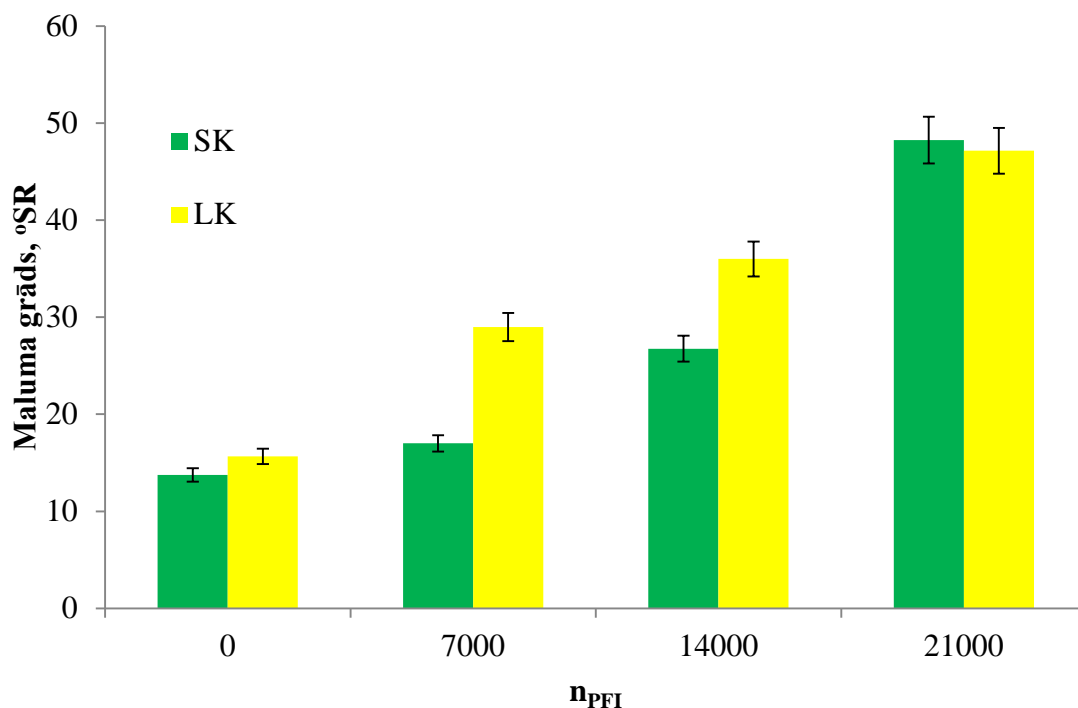
3.20.att. No bērza koksnes ķīmiski izdalītu šķiedru virsmas laukuma izmaiņas malšanas ietekmē.

$$V_{ip} = 0.02 n_{PFI} + 1.5 \quad (3.9.)$$

Sasniedzot maluma grādu 45°SR, šķiedru īpatnējā virsma pieaug par 37%. Pētījumos norādīts, ka, piemēram, eikalipta šķiedru īpatnējā virsma 43°SR palielinās par 53% (Chen et al., 2012), tas pierāda, ka koksnes suga kā faktors ir būtisks šķiedru īpašību izmaiņu procesā. B koksnes gadījumā šķiedru īpatnējās virsmas un mehāniskās apstrādes kvantitatīvo parametru starpā vērojama cieša sakarība. Korelācijas koeficients starp īpatnējo virsmu un n_{PFI} ir 0.95 ($p < 0.05$), bet starp īpatnējo virsmu un maluma grādu 0.97 ($p < 0.05$).

Šķiedru mehāniskās apstrādes tiešais rezultatīvais rādītājs ir maluma grāda izmaiņas, ko izsaka Šoplera – Rīglera grādos. Starp n_{PFI} un maluma grādu pastāv cieša un būtiska korelācija – korelācijas koeficients 0.92 ($p < 0.05$). Analizējot SK un LK šķiedru maluma grāda vidējos rezultātus, redzams, ka pēc 21000 n_{PFI} starp dažādu sugu sasniegtajiem malšanas grādiem nav būtiskas atšķirības ($p > 0.05$), bet starprezultāti pie mazāka n_{PFI} atšķiras (sk. 3.21.att.). LK šķiedru maluma grāda palielinājums atbilst lineārās regresijas modelim (sk. 3.10., $r = 0.99$). SK šķiedras uz mehānisko iedarbību respondē citādi – maluma grāds n_{PFI} pētāmajā apgabalā pieaug eksponenciālā formā (sk. 3.11.), determinācijas koeficients 0.96. LK gadījumā nepieciešams mazāks enerģijas patēriņš, lai iniciētu šķiedru formas, virsmas un struktūras izmaiņas. SK šķiedrām tas notiek ar aizturi – pēc 7000 n_{PFI} maluma grāds nav būtiski ($p > 0.05$) palielinājies, bet pēc 14000 n_{PFI} pieaug par 94% un pēc 21000 n_{PFI} par 250%. LK šķiedru maluma grāds

pieaug par 85% jau pēc 7000 n_{PFI} , un tas turpina vienmērīgi pieaugt. Šis fakts pētīts arī citur (Gharekhani et al., 2015) un skaidrojums atrasts lignīna satura atšķirībās starp SK un LK. To apstiprina arī 3.2.2. nodaļā aprakstītās šķiedru īpašības. Sasniedzot fibrillēšanās iniciācijas punktu, SK šķiedras fibrillējas efektīvāk, tāpēc arī to īpašību maiņa ir izteiktāka.



3.21.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu skujkoku un lapkoku šķiedru maluma grāda izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

$$SR^{\circ}_{SK} = 0.002 n_{PFI} + 16.7 \quad (3.10.)$$

$$SR^{\circ}_{LK} = 12.4 e^{0.00006 n_{PFI}} \quad (3.11.)$$

Maluma grāds ir malšanas izraisīts efekts un saistīšanās spēju uzlabošanās blakusefekts, bet tā palielināšana nav šķiedru apstrādes mērķis, jo līdz ar to palielinās ūdens drenāžai nepieciešamais laiks. Piemēram, augstas kvalitātes higiēnas papīru ražotāju noteiktais limits malšanas grādam ir 25°SR (Watson, Janssen, 2014), promocijas darba rezultāti liecina, ka tas, atkarībā, no sugas, sasniedzams pēc 7000...14000 n_{PFI} šķiedru mehāniskas apstrādes.

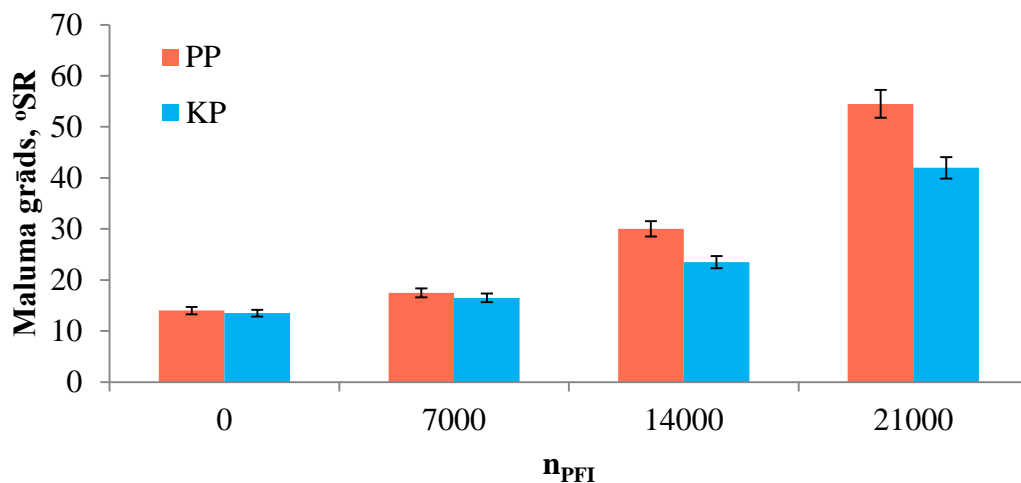
Priežu šķiedru maluma grāda atkarībai no n_{PFI} ir eksponenciāla daba (sk. 3.22.att.), determinācijas koeficienti šāda modeļa regresijas vienādojumiem ir 0.95 (Pp, sk. 3.12.) un 0.97 (Kp, sk. 3.13.).

$$SR^{\circ}_{Pp} = 12.3 e^{0.00005 n_{PFI}} \quad (3.12.)$$

$$SR^{\circ}_{Kp} = 12.6 e^{0.00007 n_{PFI}} \quad (3.13.)$$

Pp šķiedras sasniedza augstāku maluma grādu, nekā Kp šķiedras pēc 7000 un 14000 n_{PFI} (attiecīgi par 6% un 27%). Pēc 21000 n_{PFI} atšķirība bija 22%, tomēr

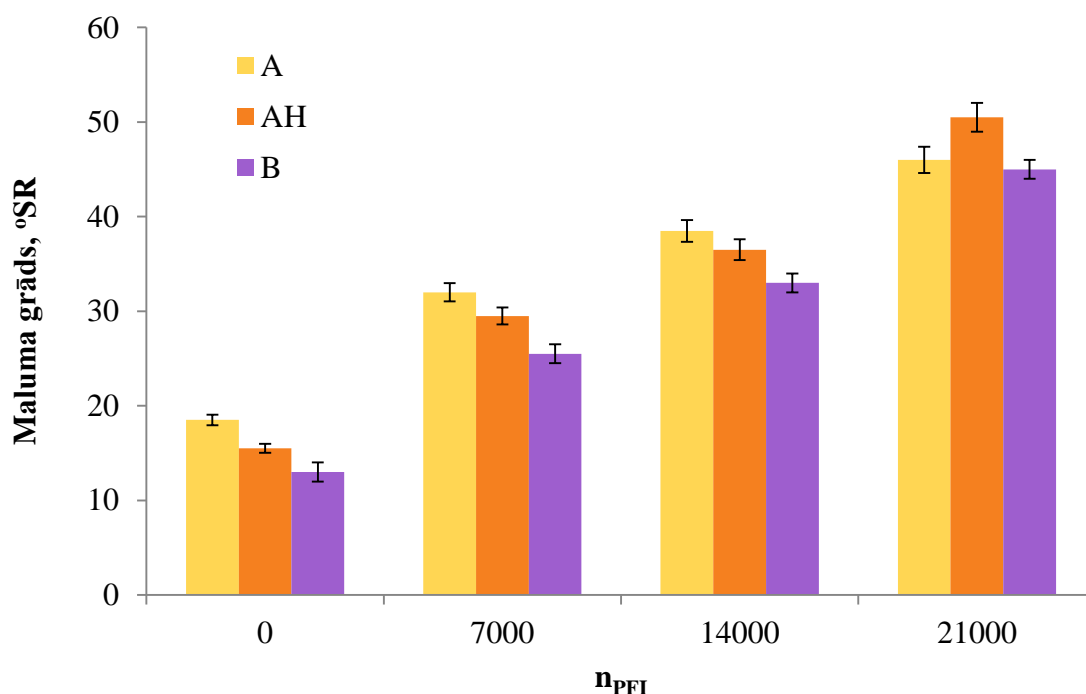
statistiski nebūtiska ($p > 0.05$). Pēc 21000 n_{PFI} Kp šķiedras sasniedza 42°SR maluma grādu, bet Pp šķiedras – 54°SR, tas liecina par pēdējo vieglāku apstrādājamību un potenciāli mazāku enerģētisko ieguldījumu, lai panāktu šķiedru – tātad arī to produktu - īpašību maiņu. Gan Kp, gan Pp šķiedrām vērojama cieša ($r = 0.93...0.94$) un būtiska ($p < 0.05$) korelācija starp n_{PFI} un sasniegto maluma grādu.



3.22.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu priežu šķiedru maluma grāda izmaiņas malšanas ietekmē:

PP – parastā priede; KP – Klinškalnu priede.

Visu LK sugu šķiedru maluma grāds mehāniskās apstrādes ietekmē pieaug vienmērīgi (sk. 3.23.att.) un lineāri ar determinācijas koeficientiem 0.97...0.99.

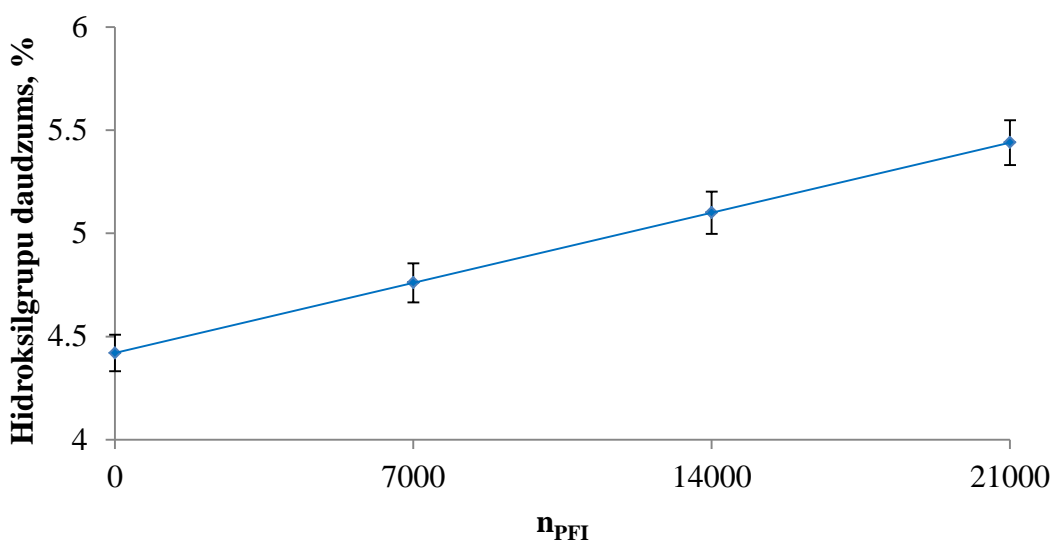


3.23.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu lapkoku šķiedru maluma grāda izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

Katrā no mehāniskās apstrādes posmiem būtiskas ($p < 0.05$) atšķirības vērojamas visu sugu šķiedru maluma grādu starpā, tostarp arī A un AH. Tas liecina, ka arī radniecīgu LK sugu šķiedras var atšķirīgi reaģēt uz malšanu, attīstot īpašību izmaiņas arī to tālākās izmantošanas laikā. Visām sugām starp n_{PFI} un sasniegto maluma grādu konstatēta cieša ($r = 0.99$) un būtiska ($p < 0.05$) korelācija.

Šķiedras virsmas īpašību izmaiņas apstiprina arī funkcionālo hidroksilgrupu (-OH) satura (metodi sk. 2.2.nodaļā) palielinājums atkarībā no maluma grāda palielinājuma, tātad – atkarībā no n_{PFI} (sk. 3.24.att.). Starp mehāniskās apstrādes iedarbības kvantitatīvajiem parametriem (n_{PFI} un maluma grāds) un funkcionālo grupu daudzumu paraugā noteiktais korelācijas koeficients ir 0.99, turklāt abas sakarības ir būtiskas ($p < 0.05$). Hidroksilgrupu daudzuma pieaugums skaidrojams ar šķiedras fibrillu atbrīvošanos mehāniskās iedarbības rezultātā, iepriekšminēto virsmas laukuma palielināšanos un līdz ar to ar celulozei raksturīgāko funkcionālo grupu daudzuma pieaugumu to atseguma dēļ. Vienādojuma determinācijas koeficients liecina, ka 99% no -OH grupu daudzuma izmaiņas n_{PFI} izmaiņas intervālā var izskaidrot ar lineārās regresijas modeli (sk. 3.14.).



3.24.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu bērza šķiedru hidroksilgrupu daudzuma izmaiņas malšanas ietekmē.

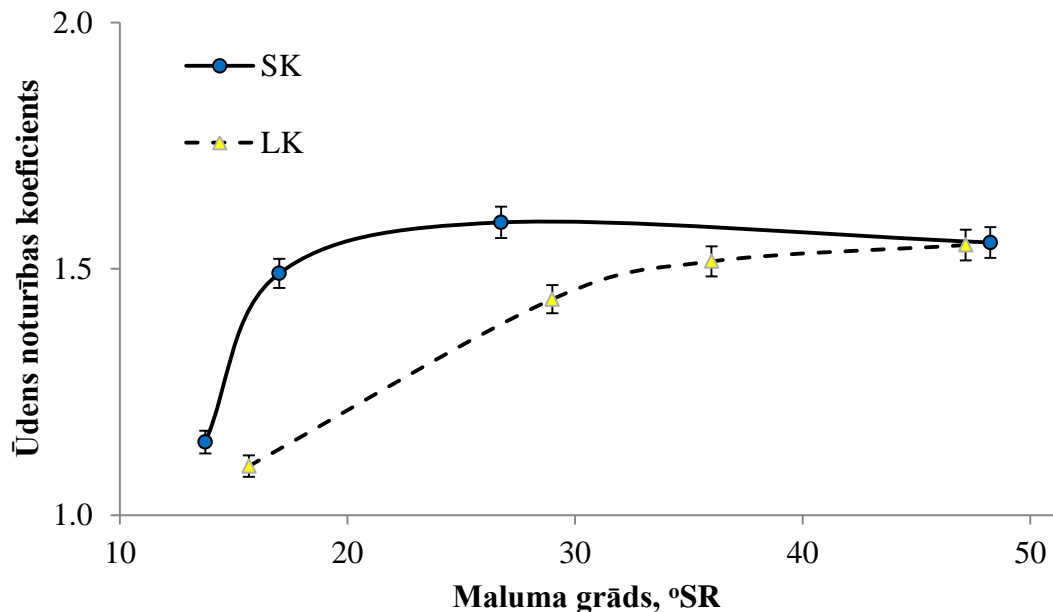
$$OH = 5 \cdot 10^{-5} n_{PFI} + 4.4 \quad (3.14.)$$

Prognozējams, ka lineāra sakarība nesaglabājas, n_{PFI} palielinoties bezgalīgi, jo funkcionālo grupu saturam paraugā eksistē fiziski un ķīmiski noteiktas robežas, kas tiek sasniegtas, mehāniski iedarbojoties uz to tik ilgu laiku, kamēr šķiedras struktūra tiek pilnībā izjaukta.

Virsmas laukuma un funkcionālo grupu daudzuma izmaiņu rezultāti saskan ar citu autoru veiktajiem pētījumiem šajā jomā, kuri apstiprina, ka šķiedru virsmas un lādiņa palielināšanās ir tieši atkarīga no mehāniskās iedarbības un nodrošina labāku starpšķiedru saistīšanos (Banavath et al., 2011).

Gan šķiedru virsmas laukuma, gan funkcionālo grupu pieaugumu apstiprina ūdens noturības koeficienta izmaiņas. Šo parametru ar -OH grupu daudzumu šķiedrā vieno cieša sakarība – korelācijas koeficients ir 0.94 ($p < 0.05$), bet ar virsmas īpatnējā laukuma palielināšanos sakarība ir vēl ciešāka - korelācijas koeficients – 0.99

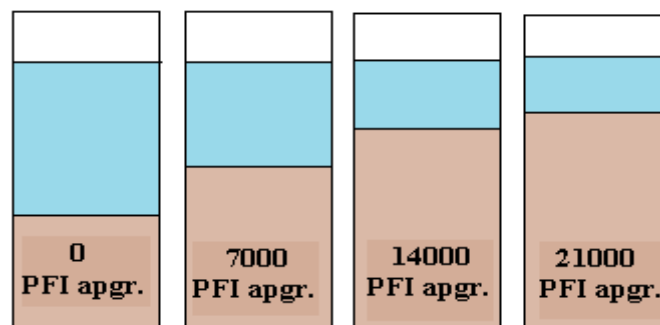
($p < 0.05$). SK un LK šķiedru ūdens noturība atkarībā no maluma grāda mainās nelineāri (3.25.att.), bet malšanas apgr. skai n_{PFI} ts kā faktors ir ļoti būtisks ($p < 0.05$). SK šķiedrām ūdens noturība pieaug straujāk, bet LK šķiedrām pieaugums ir pakāpeniskāks. Abus šķiedru veidus promocijas darba pētījumā vieno tas, ka ūdens noturības vērtība, šķiedrai sasniedzot maluma grādu $30^\circ\text{...}40^\circ\text{SR}$, sasniedz noteiktu lielumu un vairs nemainās. Tas liecina, ka šajā posmā šķiedras sasniegušas savu maksimālo spēju piesaistīt ūdeni. Tālāka mehāniska apstrāde sekmētu šķiedras struktūras sagraušanu, bet ne ūdens noturības palielināšanos.



3.25.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu skujkoku un lapkoku šķiedru ūdens noturības koeficienta izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

Ūdens noturības koeficients jeb drenāžas spēja ir svarīgs rādītājs, kas nosaka šķiedru masas īpašības produkta formēšanas laikā. Ar šo īpašību saistīts novērojums, kuru ilustrē 3.26.att.

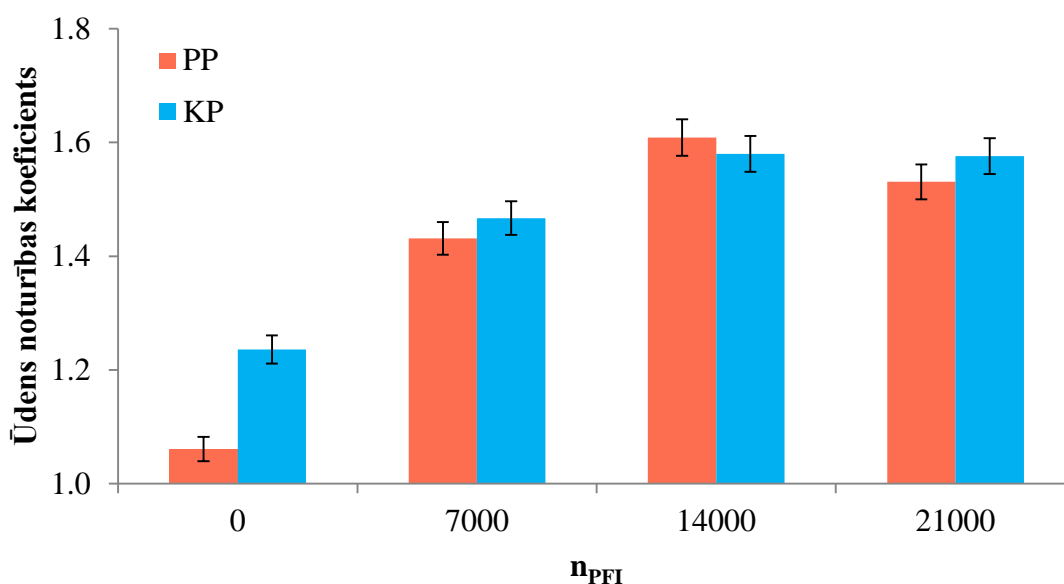


3.26.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru noslāņošanās ūdenī.

Četros vienāda tilpuma un izmēra traukos tika ieliets vienāds tilpums 0...21000 n_{PFI} maltu šķiedru suspensiju (rēķinot uz šķiedru sausu masu - tā attiecīgi bija vienāda visos traukos). Pēc 24 h tika novērota šķiedru noslāņošanās. Nemaltas šķiedras

(0 n_{PFI} .) bija nosēdušās koncentrētākas suspensijas veidā trauka apakšdaļā, ūdens dzidrā daļa bez šķiedrām vai to daļām aizņēma lielāko daļu visa tilpuma. Mehāniski apstrādātas šķiedras suspensija lielākā mērā saglabājās lielākā ūdens tilpumā, ar tendenci – jo lielāks n_{PFI} , jo lielāks šķiedru – ūdens maisījuma slāņa augstums, un attiecīgi ūdens dzidrā daļa mazāka. Šķiedra „saista” ūdeni sev blakus, starp šķiedrām, starp fibrillām, pateicoties gan fizikālām, gan ķīmiskām (Gharehkhani et al., 2015) izmaiņām tajā – atbrīvojas vieta ūdens molekulām un, pateicoties –OH grupu daudzuma palielinājumam, palielinās H saišu veidošanās iespējas starp šķiedru un ūdens molekulām, tomēr pārāk liela ūdens noturība ir nevēlama, jo traucē šķiedru produktu formēšanai – tas paildzina ūdens drenāžai nepieciešamo laiku (Hubbe, 2006; Gharehkhani et al., 2015).

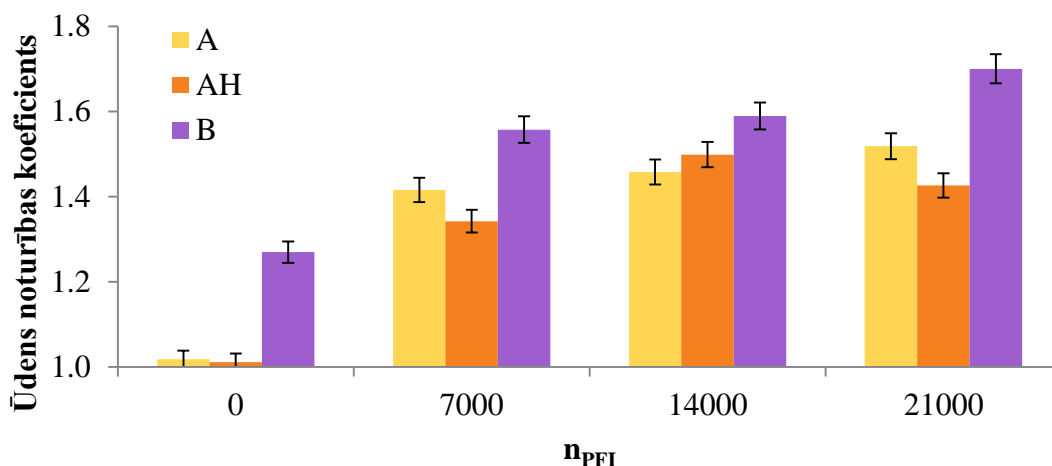
Kp šķiedrām nemaltā stāvoklī ir būtiski lielāks ($p < 0.05$) ūdens noturības koeficients, nekā Pp (sk. 3.27.att.). Tas nozīmē, ka jau sākotnēji tās ir spējīgākas piesaistīt un noturēt ūdeni. Palielinoties n_{PFI} , abu priekšu rezultāti būtiski ($p < 0.05$) pieaug pēc 7000 un pēc 14000 n_{PFI} , bet intervālā 14000...21000 n_{PFI} rezultāti skaitliski nebūtiski samazinās, kas skaidrojams ar t.s. *plato* fāzes sasniegšanu. Statistiski būtiskas atšķirības ūdens noturības koeficientos starp priekšu sugām pēc mehāniskās apstrādes uzsākšanas nav konstatētas.



3.27.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu priekšu šķiedru ūdens noturības koeficienta izmaiņas malšanas ietekmē:

PP – Parastā priede; KP – Klinškalnu priede.

LK gadījumā novērojams (sk. 3.28.att.), ka nemaltu B šķiedru ūdens noturības koeficients ir būtiski ($p < 0.05$) lielāks nekā abiem apšu veidiem. A un AH šķiedrām starta pozīcijas būtiski neatšķiras ($p > 0.05$), bet mehāniskā apstrāde ievieš būtiskas atšķirības visu LK šķiedru starpā visos apskatītajos n_{PFI} izmaiņu intervālos. B šķiedru ūdens noturība pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā pieaug pakāpeniski un 87% no šīm izmaiņām var izskaidrot ar lineārās regresijas modeli (sk. 3.15.). Sākot no 7000 n_{PFI} mehāniskās apstrādes rezultātiem, A ūdens noturības koeficients palielinās strauji, bet turpinot mehānisko apstrādi, tā pieaugums ir vienmērīgāks, tomēr 77% (sk. 3.16.) rezultātu izmaiņu atbilst lineārai sakarībai. AH šķiedru ūdens noturība sākotnēji (0...7000 n_{PFI}) pieaug par 32%, bet turpinot malšanu (14000...21000 n_{PFI}), samazinās par 5% ($p > 0.05$). Tas saistīts ar rezultātu t.s. *plato* fāzes sasniegšanu.



3.28.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu lapkoku šķiedru ūdens noturības koeficienta izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

$$\bar{U}n_{k_B} = 2 \cdot 10^{-5} n_{PFI} + 1.3 \quad (3.15.)$$

$$\bar{U}n_{k_A} = 2 \cdot 10^{-5} n_{PFI} + 1.1 \quad (3.16.)$$

Apakšnodaļas secinājumi

Mehāniski apstrādātām šķiedrām vizuāli var vērot pakāpenisku P-S₁ slāņu atdalīšanos un fibrillēšanos. Ja šķiedru ārējā fibrillēšanās ir novērojama vizuāli, tad par iekšējo liecina ūdens noturības koeficienta palielināšanās. Būtiski mainās gan LK, gan SK šķiedru forma, bet kā šķiedru īpašību maiņas paņēmieni malšana efektīvāk iedarbojas uz SK šķiedrām. Pēc 21000 n_{PFI} smalknes daudzums SK šķiedrās divkārtojas, bet LK šķiedru masā pieaug par 23%. SK šķiedru vidējais garums pēc 21000 n_{PFI} samazinās par 13%, bet LK šķiedru vidējais garums tikai par 6%. Šķiedru platums abos gadījumos samazinās nebūtiski. Šķiedras fibrillēšanās un smalknes rašanās rezultātā palielinās tās īpatnējā (aktīvā) virsma, bet starp mehāniskās apstrādes iedarbības kvantitatīvajiem parametriem un –OH grupu daudzumu paraugā noteiktais korelācijas koeficients ir 0.99. LK šķiedru maluma grāda rezultātu pieaugumu skaidro lineārās regresijas modelis, bet SK šķiedras uz mehānisko iedarbību respondē citādi – maluma grāds pētāmajā apgabalā pieaug eksponenciālā formā: LK gadījumā nepieciešams mazāks enerģijas patēriņš, lai iniciētu šķiedru formas, virsmas un struktūras izmaiņas.

Turpinot savstarpēji salīdzināt priežu sugu šķiedru izmaiņas, konstatēts, ka Pp šķiedrām piemīt īpašības, kas liecina par to vieglāku apstrādājamību un potenciāli mazāku enerģētisko ieguldījumu, lai panāktu šķiedru – tāpat arī to produktu - īpašību maiņu. Arī abu apšu sugu šķiedras atšķirīgi reaģē uz mehānisko apstrādi, A šķiedras uzrāda augstāku maluma grādu pie vienāda n_{PFI}, tāpat tām nepieciešams īsāks mehāniskās apstrādes laiks, lai sasniegtu optimālu maluma pakāpi.

Lai iegūtu pietiekošu šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanās, pētīto sugu šķiedras nepieciešams malt 7000...14000 n_{PFI} jeb ar enerģijas patēriņu 2311...4778 kWh uz 1 tonnu šķiedru masas.

3.3.2. Šķiedru saistīšanas spēju novērtējums to produktos

Šķiedru savstarpējās saistīšanās spējas ir iespējams noteikt arī tieši, pētot individuālu šķiedru kontaktvirsmas laukumu un saites stiprumu (Kappel et al., 2009), tomēr visbiežāk lieto netiešo metodi, izmantojot šķiedru produktu īpašību novērojumus (Kibblewhite, Bawden, 1991). Šķiedru saistīšanas spēju izmaiņu novērtēšanai izmantoti šķiedru atlējumi, kas ir šķiedru produkta – papīra - modelis. Papīra produktu klāsts ir neaptverami plašs un iedalāms, atkarībā no tā izmantošanas mērķa – iespaidpapīrs, iepakojums, higiēnas papīri, uzlīmju papīrs, filtrpapīrs, fotopapīrs u.c. Atkarībā no pielietošanas veida, atšķiras arī šķiedru produktam nepieciešamās īpašības, tomēr tās visas vieno atkarība no šķiedru saistīšanās spējām, līdz ar to tās var izmantot to izmaiņu novērtēšanai. Mehāniskā izturība, optiskās, virsmu un dažādu vielu caurlaidību raksturojošās īpašības ir galvenās, kas nosaka papīra produktu kvalitāti. Laikrakstu papīriem ir jābūt pietiekoši izturīgiem, ar labām apdrukas īpašībām un zemu cenu, higiēnas papīriem noteicošā loma ir papīra kvalitātei, tā spējai absorbēt mitrumu, bet, piemēram, iepakojumu papīra materiāliem svarīga augsta mehāniskā izturība gan sausā, gan mitrā stāvoklī, kā arī gaisa caurlaidība, ja iepakojumā jāuzglabā pārtika.

Lai novērtētu šķiedru saistīšanās spēju maiņu mehāniskās apstrādes ietekmē, promocijas darba ietvaros no pētāmo koku sugu šķiedrām, kuras tika maltas 0...21000 n_{PFI} , iegūst to atlējumus (sk. 3.29.att.) pēc 2.2.1. nodaļā norādītās metodikas. Pirmais vizuālais novērtējums liecina, ka produkta īpašības ir mainījušās – mainījusies atlējumu krāsa, kas liecina par optisko īpašību izmaiņām. Ar taustes palīdzību jūtams, ka šķiedru malšana padara atlējuma virsmu gludāku. Novērojumu pierādījumi šķiedru saistīšanas spēju uzlabojumiem tika meklēti, veicot atlējumu fizikāli – mehānisko, virsmas, gaisa caurlaidības, ūdens uzsūcamības un optisko īpašību izmaiņu mērījumus. To rezultāti apkopoti šajā promocijas darba nodaļā.



3.29.att. No koksnes ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumi, gatavoti no šķiedrām pēc dažāda n_{PFI} mehāniskās apstrādes.

Fizikāli mehāniskās īpašības

Šķiedru produktu fizikāli mehāniskās īpašības ir atkarīgas no atsevišķu šķiedru izturības un no starpsķiedru saišu stipruma, kas savukārt ir atkarīgs gan no kontaktvirsmas, gan saites stipruma (Kappel et al., 2009). Šķiedru pāru saišu stiprība cieši korelē ar šķiedru produkta fizikāli mehāniskajām īpašībām (Torgnysdotter et al., 2007), līdz ar to, izvērtējot promocijas darbā iegūtos produktu testēšanas rezultātus, var spriest arī par atsevišķu šķiedru saistīšanās īpašībām. Datu analīze liecina, ka n_{PFI} ir

būtiska ietekme ($p < 0.05$) gan uz LK, gan SK ķīmiski izdalīto šķiedru atlējumu fizikāli mehānisko īpašību uzlabošanās. Būtiski pieaug atlējumu **stiepes enerģijas absorbcijas** (SEA) skaitliskā vērtība (sk. 3.30.att.), arī **stiepes** (StI) **un caurspiešanas indeksi** (CI) (sk. 3.31.att.) un **trūkšanas garums** (TG) (sk. 3.32.att.).

SEA ir darbs, kas vajadzīgs, lai saplētu (sagrautu) paraugu, attiecinot uz parauga laukuma vienību. Augsts SEA ir svarīgs, piemēram, transportēšanā lietojamu papīra maisu gadījumā. Jo augstāks būs pielietotā materiāla SEA, jo lielāka iespējamība, ka ar cementu pildīts maiss neplīsīs kritiena rezultātā, jo šķiedru tīkls spēs vienmērīgi uzņemt kritiena rezultātā pielikto stiepes spēku, tam nekonzentrējoties konkrētā vietā un neradot bojājumu. SEA rezultāts LK šķiedru atlējumiem būtiski ($p < 0.05$) pieaug, maļot šķiedras 7000 n_{PFI} . Nākošajos n_{PFI} palielinājuma intervālos (7000...14000 un 14000...21000 n_{PFI}) SEA palielinās nebūtiski, salīdzinot ar katru iepriekšējo mērījumu, bet, SEA atšķirības pēc 7000...21000 n_{PFI} intervāla ir būtiskas. Tātad no enerģijas efektīvas izmantošanas viedokļa, lai 7 reizes palielinātu lapkoku atlējumu SEA, šķiedras jāmaļ 7000 n_{PFI} , bet, lai iegūtu tālāku šī rādītāja būtiski palielinājumu n_{PFI} jāpalielina vismaz līdz 21000. Uzrādītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā gan SK, gan LK šķiedru SEA izmaiņas 99% gadījumu atbilst otrās kārtas polinoma regresijas vienādojumiem 3.17. (SK) un 3.18. (LK), tomēr tie ir komplicēti un nevar apgalvot, ka bezgalīgi palielinot n_{PFI} , regresijas forma nemainīsies.

$$SEA_{SK} = -5 \cdot 10^{-7} n_{PFI}^2 + 0.02 n_{PFI} + 15.7 \quad (3.17.)$$

$$SEA_{LK} = -3 \cdot 10^{-7} n_{PFI}^2 + 0.01 n_{PFI} + 7.3 \quad (3.18.)$$

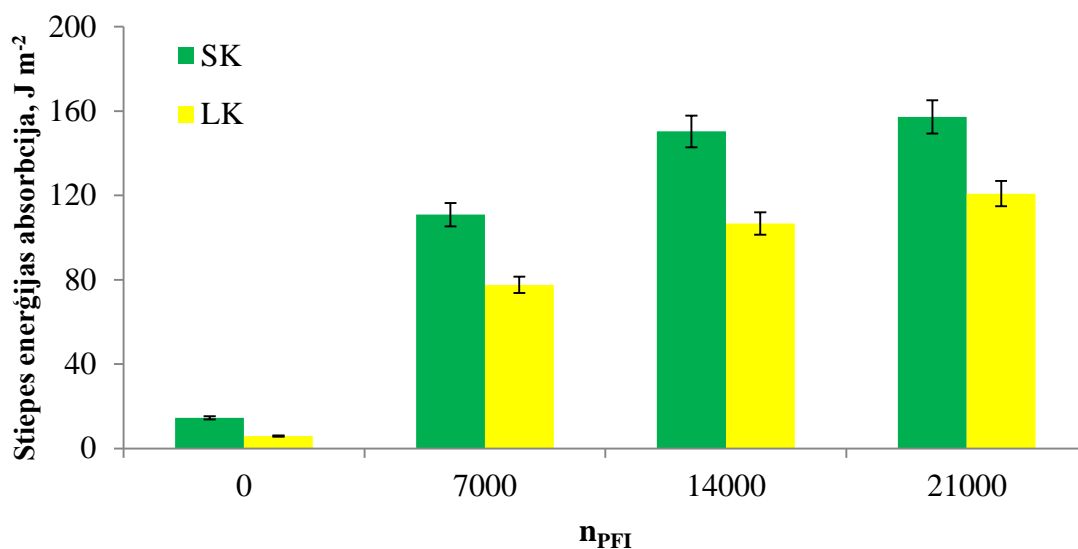
Lineārās regresijas modeļu determinācijas koeficienti ir nedaudz zemāki – 0.84 SK (sk. 3.19.) un 0.89 LK (sk. 3.20.) gadījumos, bet konkrētajā n_{PFI} izmaiņas intervālā ar tiem saprotamāk iespējams izskaidrot SEA izmaiņas.

$$SEA_{SK} = 0.0067 n_{PFI} + 38.1 \quad (3.19.)$$

$$SEA_{LK} = 0.0053 n_{PFI} + 21.7 \quad (3.20.)$$

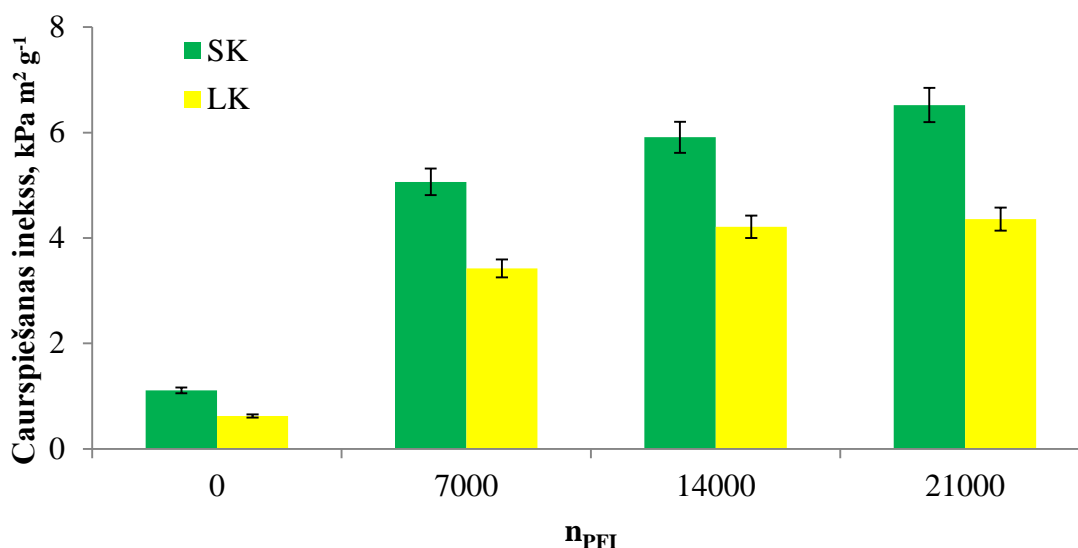
Prognozējams, ka, paildzinoties mehāniskajai apstrādei, SEA pieaugs, līdz sasniegs piesātinājuma punktu un tad samazināsies, jo pārāk ilgas mehāniskās apstrādes ietekmē daļējas vai pilnīgas destrukcijas dēļ samazinās šķiedru spēja veidot saites. SK šķiedru atlējumu SEA ir būtiski ($p < 0.05$) augstāks par LK šķiedru atlējumu rezultātiem pie visām n_{PFI} . SEA un n_{PFI} vieno cieša un būtiska korelācija gan SK ($r = 0.88$; $p < 0.05$), gan LK ($r = 0.83$; $p < 0.05$) šķiedru gadījumā.

Izmērot spēku, kas nepieciešams, lai atlējumu caurspiestu un tālākos aprēķinos izslēdzot atlējuma biezuma un gramāžas variācijas ietekmi uz rezultātu, iegūst materiāla caurspiešanas indeksu (CI). Iegūto rezultātu un n_{PFI} starpā vērojama tāda pati sakarība kā SEA gadījumā. Palielinot n_{PFI} , atlējumu CI pieaug (sk. 3.31.att.), turklāt straujš rezultāta kāpums vērojams jau pēc 7000 n_{PFI} mehāniskās apstrādes – SK par 350% un LK par 450% no sākotnējā. Turpinot mehānisko apstrādi, intervālā 7000...14000 n_{PFI} CI būtiski ($p < 0.05$) pieaug gan LK, gan SK, bet intervālā 14000...21000 n_{PFI} CI izmaiņas abos gadījumos nav būtiskas ($p > 0.05$). Tas nozīmē, ka, lai iegūtu būtisku ieguvumu papīra produkta caurspiešanas izturības ziņā, šķiedru malšanu veikt ilgāk par 14000 n_{PFI} nav nepieciešams. Tāpat kā SEA gadījumā, arī SK šķiedru atlējumu CI ir būtiski ($p < 0.05$) lielāks pie visām pētītajām n_{PFI} .



3.30.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorbcijas izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.



3.31.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

CI izmaiņu atkarību no n_{PFI} 98% SK (sk. 3.21.) un 99% LK (sk. 3.22.) gadījumā šķietami izskaidro otrās pakāpes polinoma regresijas modelis,

$$CI_{SK} = -2 \cdot 10^{-8} n_{PFI}^2 + 0.0006 n_{PFI} + 1.3 \quad (3.21.)$$

$$CI_{LK} = -1 \cdot 10^{-8} n_{PFI}^2 + 0.0005 n_{PFI} + 0.7 \quad (3.22.)$$

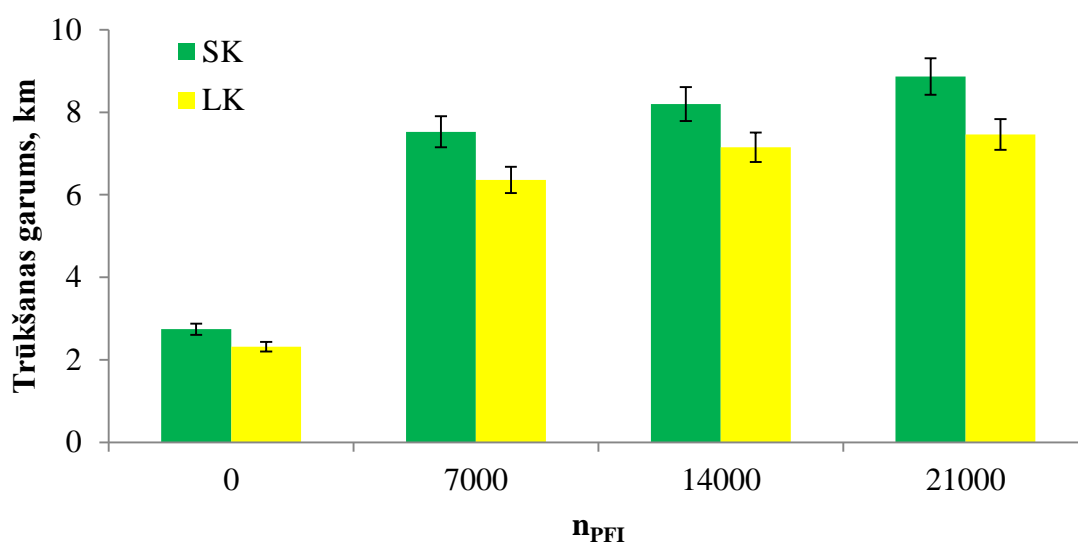
bet izskaidrojamāks šajā n_{PFI} intervālā ir lineārās regresijas modelis 82% SK (sk. 3.23.) un 80% LK (sk. 3.24.) gadījumos, tomēr, tāpat kā SEA gadījumā, prognozējams, ka, palielinoties n_{PFI} , CI pieaugums būs lēnāks, bet pēc maksimuma sasniegšanas rezultāti

$$CI_{Sk} = 0.0002 n_{PFI} + 2.1 \quad (3.23.)$$

$$CI_{Lk} = 0.0002 n_{PFI} + 1.4 \quad (3.24.)$$

samazināsies. Pētītajā n_{PFI} intervālā maksimums nav sasniegts, tādēļ, pieaugot regresoram, pieaug arī regresents. Korelācijas koeficienti starp CI un n_{PFI} ir $r = 0.98$ SK un $r = 0.86$ LK šķiedrām, abos gadījumos tā ir būtiska ($p < 0.05$). Papīra ražotāju norādītās CI prasības biroja papīram ir 3.3...4.0 kPa m² g⁻¹ (Properties of Paper, 2016), ko promocijas darba pētījumā testētie šķiedru atlējumi var sasniegt pēc 7000...14000 n_{PFI} mehāniskās apstrādes.

Trūkšanas garums (TG) ir no šķiedru saistīšanās spējām atkarīgs parametrs, kas raksturo materiāla spēju noturēt savu svaru - tā skaitliskā vērtība ir materiāla sloksnes garums km, kas nepieciešams, lai tā svārs veiktu darbu, kas nepieciešams materiāla sagraušanai jeb saplēšanai. Šis parametrs tiek lietots, lai salīdzinātu savstarpēji atšķirīgus šķiedru materiālus. Papīra TG ietekmē tā sastāvā esošo šķiedru veids un kvalitāte, to iegūšanas veids, kā arī tālākās apstrādes laikā (t.sk. balināšana, malšana) radušās šķiedru izmaiņas. Promocijas darbā iegūtie TG rezultāti (sk. 3.32.att.) liecina, ka, pieaugot n_{PFI} , tas palielinās gan SK, gan LK šķiedru gadījumā. Tāpat kā iepriekš apskatītajām fizikāli mehāniskajām īpašībām, straujākais skaitliskās vērtības palielinājums vērojams malšanas intervālā 0...7000 n_{PFI} (170% SK un 140% LK), turpretī 7000...14000 un 14000...21000 n_{PFI} intervālos TG pieaug nebūtiski ($p > 0.05$). SK šķiedru atlējumu TG ir būtiski augstāks, izņemot nemaltu šķiedru gadījumā, kad atšķirība starp SK un LK nav būtiska ($p > 0.05$).



3.32.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu trūkšanas garuma izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

Pēc šī parametra rezultātu analīzes var apgalvot, ka visu fizikāli mehānisko īpašību atkarība no n_{PFI} ir ar līdzīgām tendencēm. Arī TG gadījumā statistiskās analīzes programmas automātiski piemeklē otrās pakāpes polinoma regresijas vienādojumus ar augstiem determinācijas koeficientiem: SK gadījumā 3.25. vienādojums ar $R^2 = 0.96$, LK gadījumā 3.26. vienādojums ar $R^2 = 0.98$.

$$TG_{Sk} = -2 \cdot 10^{-8} n_{PFI}^2 + 0.0007 n_{PFI} + 2.9 \quad (3.25.)$$

$$TG_{LK} = -2 \cdot 10^{-8} n_{PFI}^2 + 0.0006 n_{PFI} + 2.5 \quad (3.26.)$$

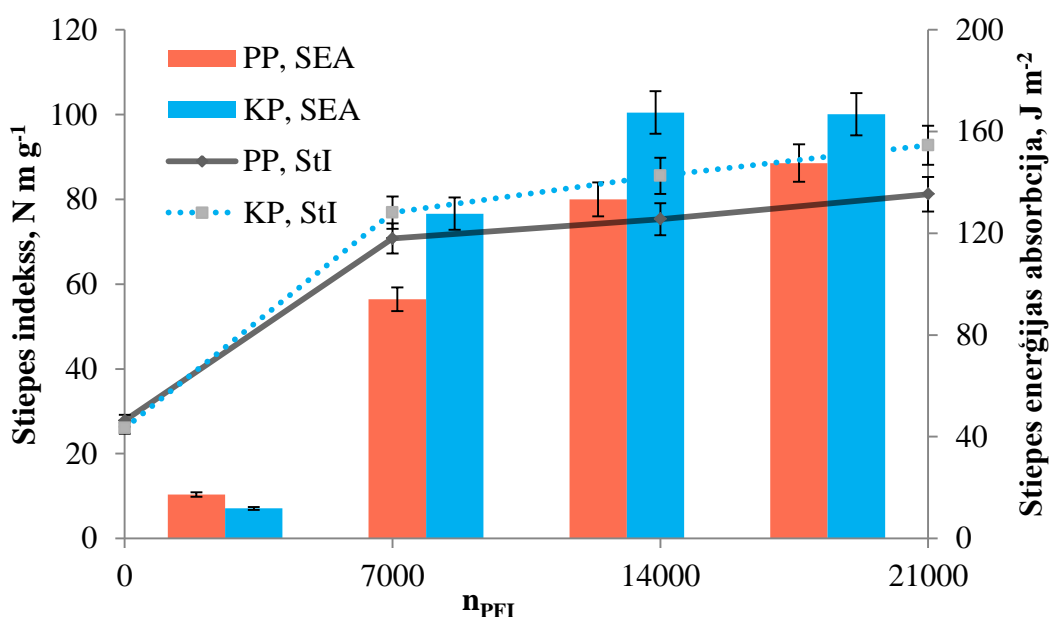
Tomēr analogiski iepriekš analizēto fizikāli mehānisko īpašību atkarību modeļiem, pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā ar lineāras sakarības palīdzību 78% gadījumu var izskaidrot TG izmaiņas gan SK (sk. 3.27.), gan LK (sk. 3.28.).

$$TG_{SK} = 0.0003 n_{PFI} + 4.0 \quad (3.27.)$$

$$TG_{LK} = 0.0002 n_{PFI} + 3.4 \quad (3.28.)$$

Iegūtie šķiedru produktu izmaiņu rezultāti sakrīt ar 3.2.2. un 3.3.1. nodaļā novērotajām šķiedru īpašību sakarībām, kas liecina, ka garāko SK šķiedru īpašību izmaiņas malšanas ietekmē ir efektīvākas, jo pieejams lielāks virsmas laukums.

Savstarpēji salīdzinot priežu sugu šķiedru atlējumu fizikāli mehāniskās īpašības atkarībā no n_{PFI} , redzams (sk. 3.33.att.un 3.34.att.), ka pirms malšanas SEA, StI, CI un TG rezultātos vai nu nav būtiskas atšķirības vai arī Kp rezultāts ir zemāks nekā Pp. Sākot šķiedru mehānisko apstrādi, Kp atlējumi uzrāda būtiski ($p < 0.05$) augstāku stiepes un caurspiešanas stiprību, tas nozīmē, ka pēc mehāniskās apstrādes uzsākšanas Kp šķiedru saistīšanās potenciāls attīstās straujāk, kaut arī to sākotnējā saistīšanās spēja ir zemāka.



3.33.att. Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorbcijas un indeksa izmaiņas malšanas ietekmē:

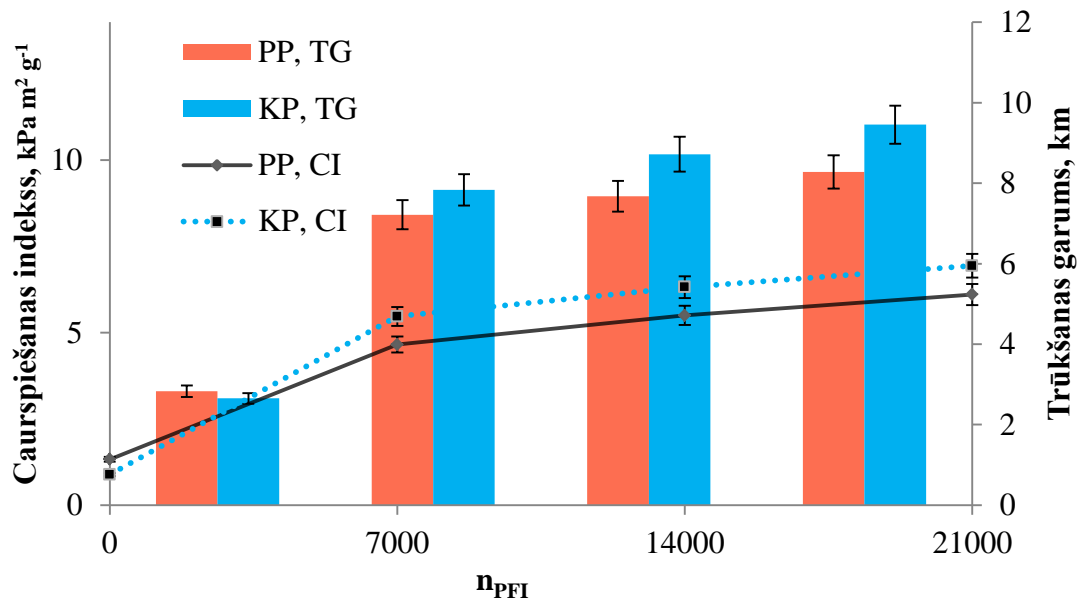
PP – parastā priede; KP – Klinškalnu priede; SEA – stiepes enerģijas absorbcija; StI – stiepes indekss.

Nemaltu šķiedru atlējumu StI abām priežu sugām ir praktiski vienāds. Pp atlējumu StI palielinās par 154% pie n_{PFI} pieauguma 0...7000, bet tālāks rezultāta pieaugums nav tik straujš, kā arī nav būtisks starpmērījumos - 6% (7000...14000 n_{PFI} , $p > 0.05$) un 8% (14000...21000 n_{PFI} , $p > 0.05$), bet ir būtiska atšķirība starp rezultātiem pie 7000 un 21000 n_{PFI} . Kp atlējumu StI būtiski pieaug pēc katra mehāniskās apstrādes intervāla, attiecīgi par 195%, 11% un 8%. Kp rezultāti ir būtiski augstāki par Pp rezultātiem pēc 7000 un 14000 n_{PFI} , bet StI nav būtiski atšķirīgs pēc 21000 n_{PFI} . Ņemot vērā iepriekš

minētos secinājumus par augstākas kārtas regresijas vienādojumu nepiemērotību fizikāli mehānisko īpašību izmaiņu skaidrošanā, uzreiz tika meklēts izskaidrojamākais regresijas modelis. 76% Pp (sk. 3.29.) un 80% Kp (sk. 3.30.) šķiedru atlējumu StI izmaiņas pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā var izskaidrot ar lineārās regresijas modeli.

$$StI_{Pp} = 0.0024 n_{PFI} + 39.1 \quad (3.29.)$$

$$StI_{Kp} = 0.003 n_{PFI} + 39.0 \quad (3.30.)$$



3.34.att. **Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa un trūkšanas garuma izmaiņas malšanas ietekmē:**

PP – parastā priede; KP – Klinškalnu priede; TG – trūkšanas garums; CI – caurspiešanas indekss.

SEA mērījumi uzrāda strauju un būtisku ($p < 0.05$) rezultātu pieaugumu jau pēc 7000 n_{PFI} gan Kp (980%), gan Pp (445%) gadījumā, Kp rezultāts ir būtiski ($p < 0.05$) augstāks par Pp gan pēc 7000, gan 14000 n_{PFI} , bet pēc 21000 n_{PFI} atšķirība abu priežu starpā nav vairs būtiska ($p > 0.05$). Gan Pp, gan Kp atlējumu rezultāts būtiski pieaug pēc 7000 un pēc 14000 n_{PFI} , bet palielināt n_{PFI} līdz 21000 nav nepieciešams, jo intervālā 14000...21000 n_{PFI} SEA paaugstinās nebūtiski ($p > 0.05$). Ar lineārās regresijas modeli pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā var izskaidrot 90% Pp (sk. 3.31.) un 89% SEA izmaiņu Kp gadījumā (sk. 3.32.).

$$SEA_{Pp} = 0.0061 n_{PFI} + 33.5 \quad (3.31.)$$

$$SEA_{Kp} = 0.0072 n_{PFI} + 42.7 \quad (3.32.)$$

Visu Pp un Kp atlējumu fizikāli mehānisko īpašību salīdzināšanas daļu vieno tendence, ka Kp ar zemāku rezultātu nemaltu šķiedru gadījumā izvirzās vadībā pēc mehāniskās apstrādes. Atlējumu CI pēc 7000 n_{PFI} pieaug būtiski ($p < 0.05$) - par 518% (Kp) un 250% (Pp), turpina būtiski paaugstināties, palielinot n_{PFI} līdz 14000 – 15% (Kp) un 18% (Pp) un arī pēc 21000 n_{PFI} – 11% (Kp) un 10% (Pp). Pie visām n_{PFI} vērtībām pastāv būtiska rezultātu atšķirība ($p < 0.05$) starp abām priežu sugām, Kp tas ir augstāks visos gadījumos, izņemot nemaltām šķiedrām. CI izmaiņas atkarībā no n_{PFI} ar lineārās

regresijas modeļa vienādojumu palīdzību var izskaidrot 85% (Pp, sk. 3.33.) un 80% (Kp, sk. 3.34.) gadījumu.

$$CI_{Pp} = 0.0002 n_{PFI} + 2.1 \quad (3.33.)$$

$$CI_{Kp} = 0.0003 n_{PFI} + 2.1 \quad (3.34.)$$

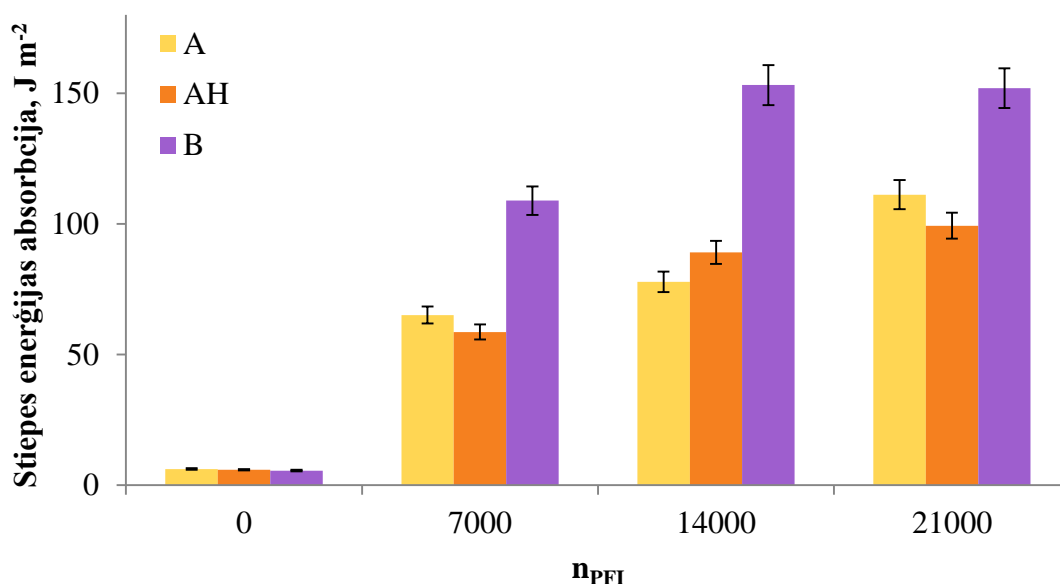
No nemaltām šķiedrām veidotu atlējumu TG priežu sugu starpā neatšķiras. Pēc 7000 n_{PFI} Pp atlējumu TG būtiski pieaug par 155% un Kp atlējumu – par 195%, turklāt Kp rezultāts kļūst būtiski ($p < 0.5$) augstāks par Pp. Pēc 14000 n_{PFI} rezultāti pieaug par 6% (Pp; $p > 0.05$) un 11% (Kp; $p < 0.05$), Kp pārsvars saglabājas šajā un nākošajā mehāniskās apstrādes intervālā 14000...21000 n_{PFI} , kur TG pieaug par 8% gan Pp ($p > 0.05$), gan Kp ($p < 0.05$) šķiedru atlējumiem. 76% no Pp (sk. 3.35.) un 80% Kp (sk. 3.36.) TG izmaiņu pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā skaidrojamas ar lineārās regresijas modeli.

$$TG_{Pp} = 0.0002 n_{PFI} + 4.0 \quad (3.35.)$$

$$TG_{Kp} = 0.0003 n_{PFI} + 4.0 \quad (3.36.)$$

Kā secināts šīs nodaļas sākumā, LK šķiedru atlējumu fizikāli mehāniskās īpašības ir zemākas nekā SK šķiedru atlējumiem, tomēr tās uzlabojas, šķiedras mehāniski apstrādājot.

A un AH šķiedru atlējumu īpašību izmaiņas skaitliski ir ļoti līdzīgas. Pēc 7000 n_{PFI} A šķiedru atlējumu SEA palielinās par 952% ($p < 0.05$), pēc 14000 n_{PFI} par 20% ($p > 0.05$) un pēc 21000 n_{PFI} vēl par 43% ($p < 0.05$), AH atlējumiem SEA pieaugums šajos pašos n_{PFI} intervālos ir 890%, 52% un 11 % (visos gadījumos $p < 0.05$) (sk. 3.35.att.).



3.35.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorbcijas izmaiņas malšanas ietekmē:

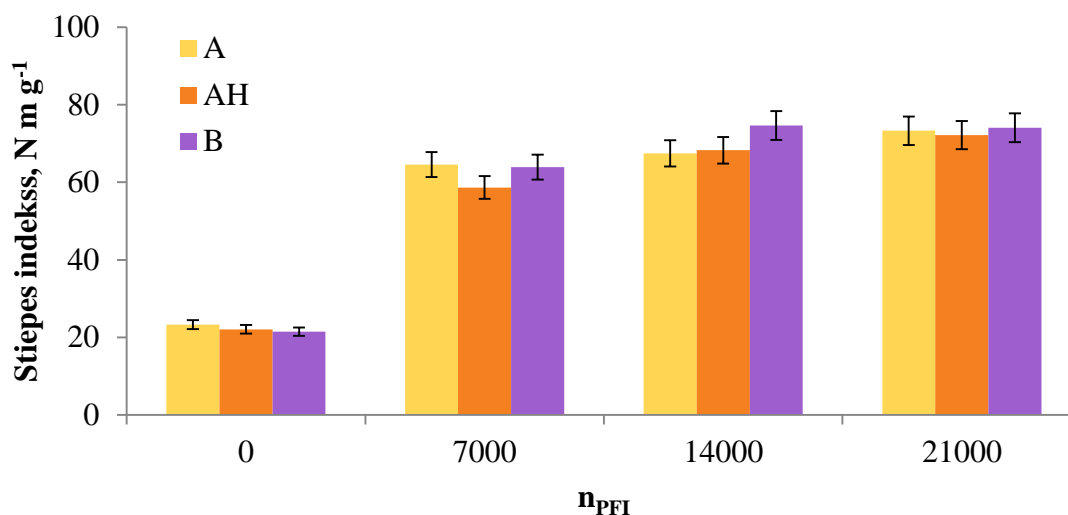
A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

Visos šķiedru apstrādes posmos abu sugu atlējumu SEA būtiski neatšķiras ($p > 0.05$). A šķiedru atlējumu 93% SEA izmaiņu atkarībā no n_{PFI} izskaidro lineāras regresijas modelis (sk. 3.37.), bet AH atlējumu gadījumā lineārās regresijas modelis izskaidro 91% SEA izmaiņu (sk. 3.38.).

$$SEA_A = 0.005 n_{PFI} + 15.9 \quad (3.37.)$$

$$SEA_{AH} = 0.004 n_{PFI} + 16.7 \quad (3.38.)$$

A un AH šķiedru atlējumu StI uzlabošanas malšanas ietekmē raksturo līdzīgas sakarības, tikai rezultāta pieaugums pēc mehāniskās apstrādes uzsākšanas nav tik straujš. Pēc 7000 n_{PFI} A atlējumu StI paaugstinās par 177% ($p < 0.05$), AH atlējumu par 165% ($p < 0.05$), pēc 14000 n_{PFI} par 4% (A, $p > 0.05$) un 16% (AH, $p > 0.05$), bet pēc 21000 n_{PFI} vēl par 8% (A) un 5% (AH), bet abos gadījumos nebūtiski ($p > 0.05$) (sk. 3.36.att.). Visos šķiedru mehāniskās apstrādes posmos abu sugu atlējumu StI būtiski neatšķiras ($p > 0.05$). A šķiedru atlējumu 75% StI izmaiņas malšanas ietekmē izskaidro lineāras regresijas modelis (sk. 3.39.), bet AH atlējumu gadījumā lineārās regresijas modelis izskaidro 82% StI izmaiņu (sk. 3.40.).



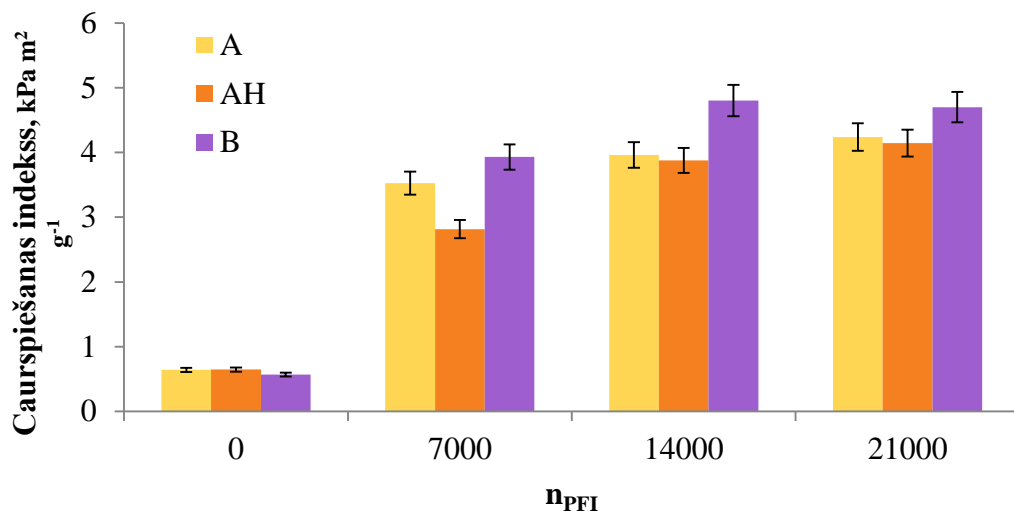
3.36.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes indeksa izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

$$StI_A = 0.0022 n_{PFI} + 34.2 \quad (3.39.)$$

$$StI_{AH} = 0.0023 n_{PFI} + 31.3 \quad (3.40.)$$

Pēc 7000 n_{PFI} A šķiedru atlējumu CI palielinās par 447% ($p < 0.05$), pēc 14000 n_{PFI} par 12% ($p > 0.05$) un pēc 21000 n_{PFI} vēl par 7% ($p > 0.05$), HA atlējumiem CI pieaugums šajos pašos mehāniskās apstrādes intervālos ir 335%, 37% un 7% (visos gadījumos būtisks, $p < 0.05$) (sk. 3.37.att.). Neskatoties uz to, ka abu sugu starpā vērojama pakāpeniskā pieauguma būtiskuma atšķirības, atlējumu CI vidējās skaitliskās vērtības neatšķiras nevienā no posmiem ($p > 0.05$). A šķiedru atlējumu 76% CI izmaiņu malšanas ietekmē izskaidro lineāras regresijas modelis (sk. 3.41.), bet AH atlējumu gadījumā lineārās regresijas modelis izskaidro 88% CI izmaiņu (sk. 3.42.).



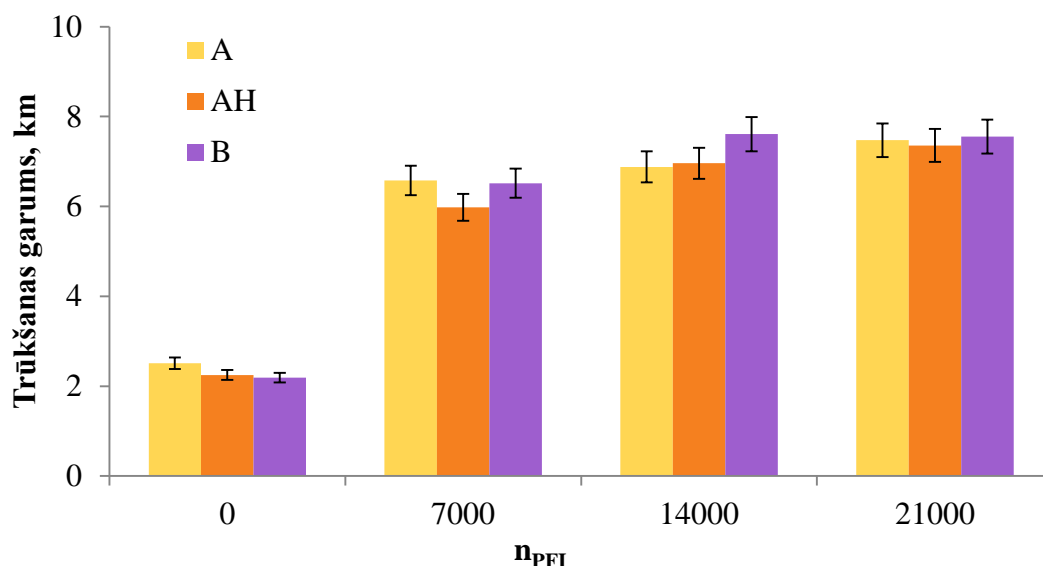
3.37.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

$$CI_A = 0.0002 n_{PFI} + 1.4 \quad (3.41.)$$

$$CI_{AH} = 0.0002 n_{PFI} + 1.1 \quad (3.42.)$$

Pēc 7000 n_{PFI} A šķiedru atlējumu TG palielinās par 84%, HA atlējumiem par 165% (abos gadījumos p < 0.05), pēc 14000 n_{PFI} A atlējumu TG palielinās par 5%, HA par 16% un pēc 21000 n_{PFI} A atlējumiem vēl par 9%, bet HA atlējumiem par 6% (visos gadījumos nebūtiski, p > 0.05), (sk. 3.38.att.). Atlējumu TG vidējās skaitliskās vērtības neatšķiras nevienā no posmiem (p > 0.05). A šķiedru atlējumu 75% TG izmaiņu malšanas ietekmē izskaidro lineāras regresijas modelis (sk. 3.43.), bet AH atlējumu gadījumā lineārās regresijas modelis izskaidro 82% TG izmaiņu (sk. 3.44.).



3.38.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu trūkšanas garuma izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

$$TG_A = 0.0002 n_{PFI} + 3.6 \quad (3.43.)$$

$$TG_{AH} = 0.0002 n_{PFI} + 3.2 \quad (3.44.)$$

Nemaltu LK šķiedru gadījumā suga kā faktors nebūtiski ($p > 0.05$) ietekmē fizikāli mehāniskās īpašības. Šķiedru atlējumu īpašību atšķirības starp sugām atklājas tikai pēc mehāniskās apstrādes uzsākšanas, salīdzinot B ar abām apšu sugām. Veicot šķiedru mehānisku apstrādi 7000...21000 n_{PFI} , B atlējumu SEA rezultāts kļūst būtiski augstāks ($p < 0.05$) par apšu šķiedru atlējumu rezultātiem, tomēr šāda tendence neparādās visu fizikāli mehānisko īpašību gadījumā. Pēc 14000 un 21000 n_{PFI} B atlējumu CI ir lielāks nekā apšu CI – tā ir vienīgā būtiskā starpība, ja salīdzina visu pētīto LK sugu šķiedru atlējumu fizikāli mehāniskās īpašības.

Sīkāk apskatot B šķiedru atlējumu īpašību izmaiņas malšanas ietekmē, konstatēts, ka pēc 7000 n_{PFI} SEA pieaug par 1841% ($p < 0.05$), pēc 14000 n_{PFI} par 40% ($p < 0.05$), bet pēc 21000 n_{PFI} pat samazinās par 1% ($p > 0.05$). Pēc 7000 n_{PFI} StI paaugstinās par 197% ($p < 0.05$), pēc 14000 n_{PFI} par 17% ($p < 0.05$), bet pēc 21000 n_{PFI} analogiski iepriekš apskatītajai īpašībai – samazinās par 1% ($p > 0.05$). Līdzīga tendence vērojama arī CI un TG gadījumā, kad pēc malšanas intervālā 14000...21000 n_{PFI} rezultāts ne tikai nepieaug, bet samazinās (abos gadījumos nebūtiski, $p > 0.05$). CI pēc 7000 n_{PFI} pieaug par 589% ($p < 0.05$), pēc 14000 – par 22% ($p < 0.05$); TG pēc 7000 n_{PFI} palielinās par 197% ($p < 0.05$), pēc 14000 - par 17% ($p < 0.05$).

Tāpat kā apšu šķiedru gadījumā, arī B atlējumu fizikāli mehānisko īpašību izmaiņas pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā izskaidro lineāras regresijas modelis: 75% StI izmaiņu (sk. 3.45.), 81% SEA izmaiņu (sk. 3.46.), 74% CI izmaiņu (sk. 3.47.) un 75% TG izmaiņu (sk. 3.48.).

$$StI_B = 0.0024 n_{PFI} + 33.3 \quad (3.45.)$$

$$SEA_B = 0.0069 n_{PFI} + 32.4 \quad (3.46.)$$

$$CI_B = 0.0002 n_{PFI} + 1.5 \quad (3.47.)$$

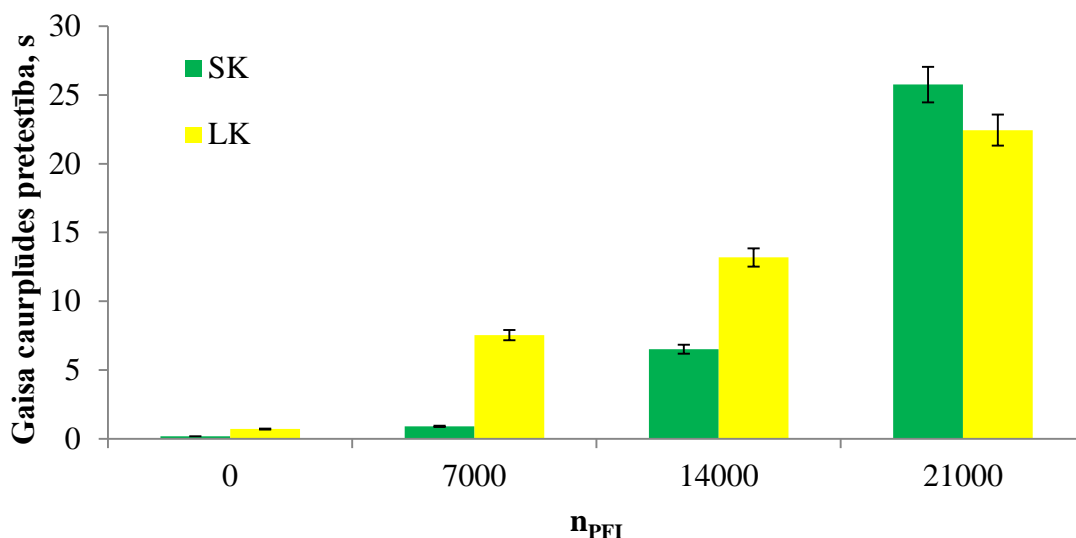
$$TG_B = 0.0002 n_{PFI} + 3.4 \quad (3.48.)$$

Iegūtie šķiedru atlējumu mehāniskās stiprības uzlabošanās rezultāti ir saskaņā ar citos pētījumos (Banawath et al., 2011; Bhardway et al., 2007; González et al., 2012; Gharehkhani et al., 2015) uzrādītajiem. Kā galvenais faktors produktu mehānisko īpašību uzlabošanai jāatzīmē promocijas darba 3.3.1. nodaļā aprakstītā šķiedru ārējā un iekšējā fibrillēšanās, kas būtiski uzlabo šķiedru saistīšanās spējas, kaut to var saukt arī par šķiedru bojājumiem (Joutsimo, 2004). Ārējā fibrillēšanās ir novērojama vizuāli, bet par iekšējo liecina ūdens noturības koeficienta palielināšanās (Gharehkhani et al., 2015). Fibrillētās jeb daļēji bojātās šķiedras veido ciešāku šķiedru tīklojumu, kas ļauj vienmērīgāk sadalīt pielikto mehāniskās iedarbības spēku, tāpēc tā saraušanai nepieciešama lielāka enerģija (Joutsimo, 2004).

Gaisa caurlaidība

Gaisa caurlaidības (GC) izmaiņas tika novērtētas, mērot atlējumu gaisa caurlaidības pretestību (GCP) saskaņā ar promocijas darba metodikas 2.2.1. nodaļā minēto standartmetodi. Metodes princips ir noteikta gaisa tilpuma caurplūdei caur parauga laukuma vienību nepieciešamā laika mērīšana. Mehāniskās apstrādes rezultātā

palielinoties šķiedru aktīvajai virsmai, kas tiešā veidā paaugstina to saistīšanās spēju, kā arī rodoties smalknei (sk. 3.3.1.nodaļu) un tai aizpildot vietu starp šķiedrām, mainās šķiedru produktu GCP. Promocijas darba pētījuma rezultātā iegūto datu statistiskais novērtējums apliecina, ka mehāniskā apstrāde nozīmīgi ietekmē ($p < 0.05$) GCP izmaiņas gan SK, gan LK šķiedru atlējumos. Abos gadījumos GCP būtiski palielinās, maļot šķiedras vismaz 14000 n_{PFI} . Vērojams, ka SK un LK šķiedru atlējumi atšķirīgi attīsta savas GCP izmaiņas atkarībā no n_{PFI} . SK šķiedru atlējumiem pēc 7000 n_{PFI} GCP pieaug par 407% ($p < 0.05$), LK – par 970% ($p < 0.05$), pēc 14000 n_{PFI} SK par 623% ($p < 0.05$) un LK par 75% ($p < 0.05$), bet pēc 21000 n_{PFI} SK par 295% ($p < 0.05$), bet LK par 70% ($p < 0.05$).



3.39.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu gaisa caurplūdes izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

Redzams (sk. 3.39.att.), ka sākotnēji līdz 14000 n_{PFI} LK atlējumu GCP uzrāda augstāku vērtību nekā SK atlējumi, tomēr, turpinot malšanu līdz 21000 n_{PFI} , SK šķiedru atlējumu GCP pārspēj LK šķiedru atlējumu rezultātu. Šķiedru ar dažādu malšanas pakāpi atlējumu GCP atšķirības skaidrojamas ar SK un LK koksnes šķiedru anatomisko īpašību atšķirībām, kā rezultātā tās mehāniskās iedarbības gaitā reaģē citādi, tādējādi attīstot atšķirīgas saistīšanās spējas.

99% no SK šķiedru atlējumu GCP izmaiņām pētītajā n_{PFI} izmaiņas intervālā var izskaidrot ar eksponenciālās regresijas modeli (sk. 3.49.), kamēr LK šķiedru gadījumā dotajā regresora izkliedes intervālā piemērots (98%) ir lineārās regresijas modelis (sk 3.50.).

$$GCP_{SK} = 0.18 e^{0.0002 n_{PFI}} \quad (3.49.)$$

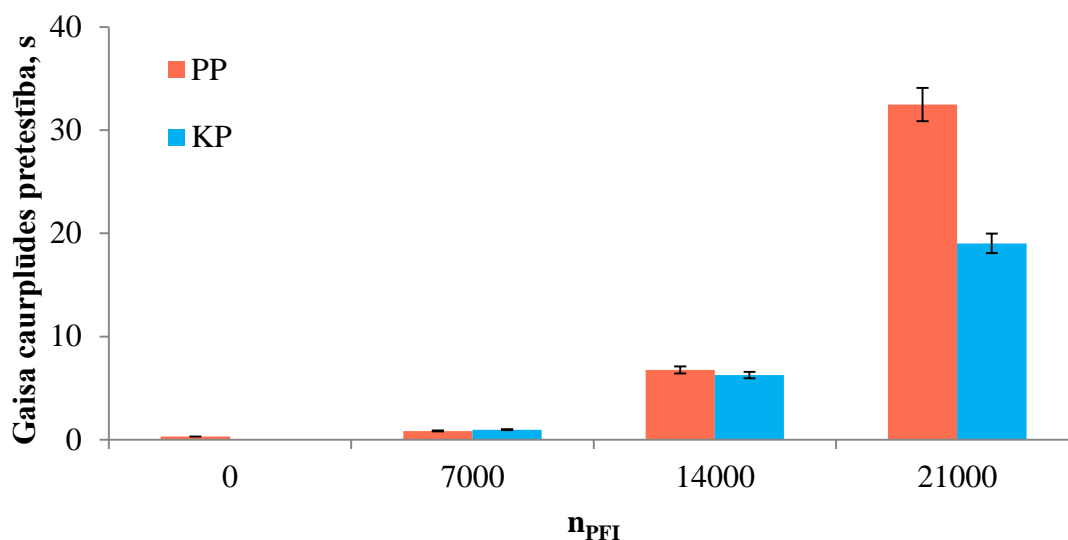
$$GCP_{LK} = 0.001 n_{PFI} + 0.3 \quad (3.50.)$$

Neskatoties uz augstajiem determinācijas koeficientiem, paredzams, ka šādas sakarības nesaglabāsies, ja n_{PFI} palielinās bezgalīgi. Sasniedzot GCP maksimumu, kas sakrītīs ar šķiedru saistīšanās spēju lielāko potenciālo vērtību, atlējumu sastāvā esošo šķiedru spēja saistīties mazināsies, tāpēc GCP arī samazināsies.

Materiāla GCP rezultātus var izmantot kā netiešu indikatoru produkta citu īpašību novērtēšanai – šķidrumu caurlaidībai, ūdens vai eļļu absorbcijas spējai, kā arī šķidrumu un gāzu filtrēšanas potenciālam. GC īpašību ietekmē gan atlējuma iekšējā struktūra, tātad šķiedru īpašības un to saistīšanas spēja, gan virsmas īpašības, kas arī tiešā veidā saistītas ar šķiedru īpašībām. Starp n_{PFI} un GCP pastāv cieša un būtiska ($p < 0.05$) korelācija: SK šķiedru atlējumiem Pīrsona korelācijas koeficients ir 0.83, bet LK šķiedru atlējumiem 0.77.

Apkopojot un salīdzinot abu priēžu sugu GCP izmaiņas, būtiskas atšķirības ($p < 0.05$) konstatētas tikai pēc 21000 n_{PFI} (sk. 3.40.att.) un nemaltām šķiedrām. Nemaltu Kp šķiedru atlējumiem GCP bija zem izmantotās metodes zemākās noteikšanas robežas un skaitlisks rezultāts nebija iegūstams. Tas liecina, ka mehāniski neapstrādātu Kp šķiedru saistīšanās spēja ir ļoti vāja, caurplūstošam gaisam pretestība ir ļoti zema.

Abu priēžu šķiedru atlējumu GCP būtiski pieauga ($p < 0.05$) līdz ar n_{PFI} palielināšanos. Pa n_{PFI} intervāliem procentuāli šis pieaugums ir 178%, 710% un 380% Pp šķiedru atlējumiem un 548% un 204% Kp atlējumiem.



3.40.att. Priēžu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu gaisa caurplūdes izmaiņas malšanas ietekmē:

PP – parastā priede; KP – Klinškalnu priede.

Pp un Kp atlējumu 98% GCP izmaiņu malšanas apgr. skaita intervālā 0...21000 n_{PFI} izskaidro eksponenciālās regresijas modelis (sk. 3.51 un 3.52.), tomēr Kp gadījumā arī lineārās regresijas modelis ir ar augstu determinācijas koeficientu 0.94.

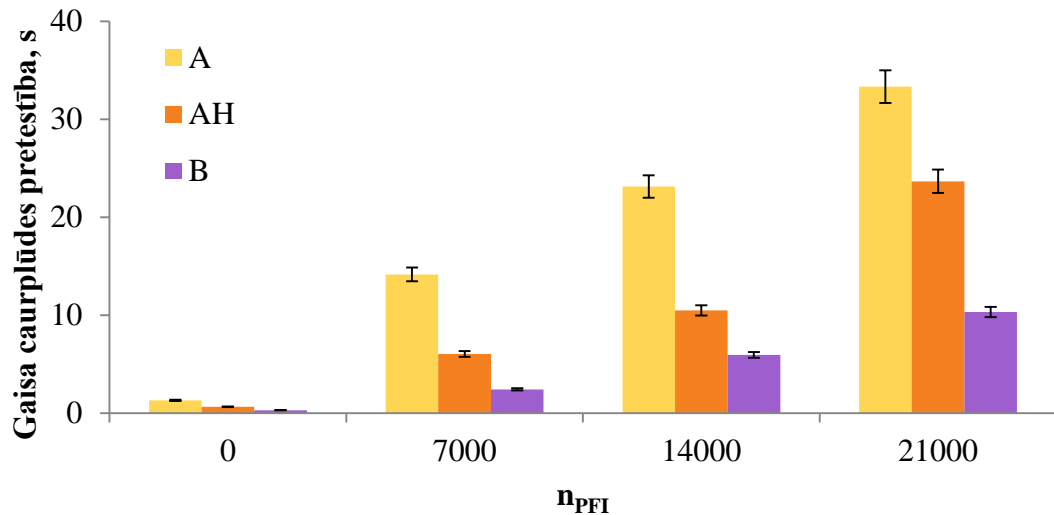
$$GCP_{Pp} = 0.24 e^{0.0002n_{PFI}} \quad (3.51.)$$

$$GCP_{Kp} = 0.25 e^{0.0002n_{PFI}} \quad (3.52.)$$

Tā kā priēžu šķiedru produktu mehāniskā stiprība pieaug būtiski jau pēc minimālas mehāniskas apstrādes (7000 n_{PFI}), bet GCP nepalielinās, šie produkti var tikt izmantoti filtrpapīru veidošanai (Liu et al., 2015), kuriem pie augstas gaisa caurlaidības nepieciešama arī augsta stiprība.

Apskatot LK šķiedru atlējumu GCP, redzams (sk. 3.41.att.), ka visu sugu rezultāti pieaug, palielinoties n_{PFI} . Nemaltā veidā un pie visām n_{PFI} vērtībām A šķiedru atlējumu

GCP ir būtiski ($p < 0.05$) augstāks par AH un arī B atlējumu rezultātiem. B atlējumu GCP ir būtiski ($p < 0.05$) mazāka par abu apšu atlējumu GCP visos gadījumos. Kā jau tika konstatēts, analizējot visu LK atlējumu vidējos GCP, piemērotākais regresijas modelis ir taisne. Atsevišķu sugu rezultātu analīze apstiprina šo apgalvojumu, ar lineāras regresijas modeli var izskaidrot 99% A (sk. 3.53.), 93% AH (sk. 3.54.) un 98% B (sk. 3.55.) atlējumu GCP izmaiņas pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā.



3.41.att. **Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu gaisa caurplūdes izmaiņas malšanas ietekmē:**

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

$$GCP_A = 0.0015 n_{PFI} + 2.2 \quad (3.53.)$$

$$GCP_{AH} = 0.0011 n_{PFI} - 0.8 \quad (3.54.)$$

$$GCP_B = 0.0005 n_{PFI} - 0.3 \quad (3.55.)$$

Iegūtie GC rezultāti ir saskaņā ar jau publicētiem pētījumiem (Lumiainen, 2000).

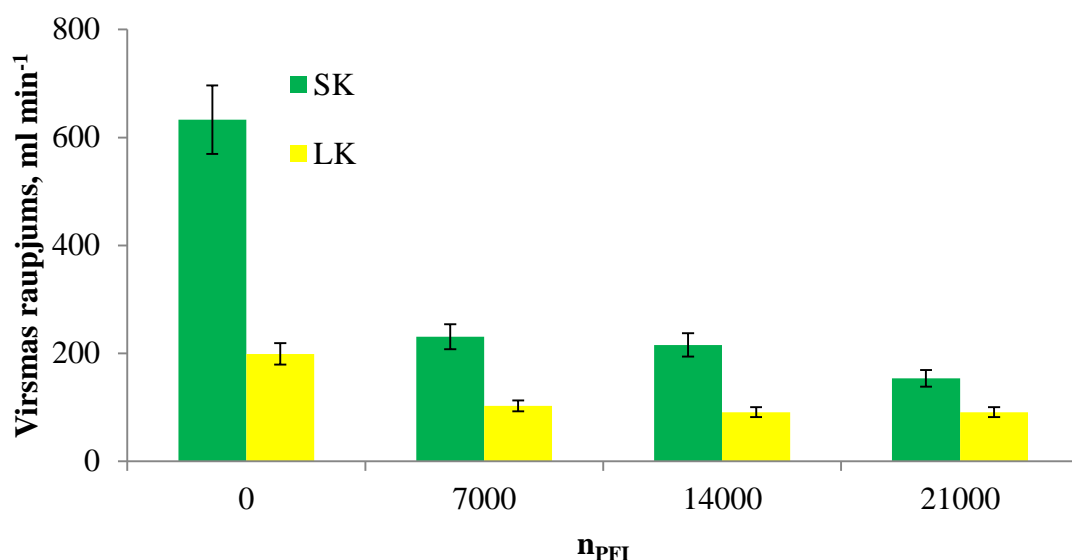
Virsmas īpašības

Šķiedru saistīšanās spējas nosaka atlējumu virsmas īpašības, jo šķiedrām cieši sasaistoties, veidojas veiksmīgāks tīklojums ne tikai produkta iekšpusē, bet arī uz tā virsmām. Kopīgas iezīmes konstatētas visu pētīto šķiedru atlējumu **virsmas raupjuma** (VR) izmaiņās atkarībā no n_{PFI} – tas samazinās, t.i., atlējumu virsma kļūst gludāka. Rezultāts tika iegūts netieši, nosakot gaisa tilpumu, kas noteiktā laika vienībā un pie specifiska spiediena starpības, caurplūst starp plakanu metāla diska, kas piespiesta atlējumam, virsmu un atlējuma virsmu tās virsmas nelīdzenumu dēļ. Jo lielāks caurplūdušā gaisa apjoms (ml), jo raupjāka virsma (ISO 8791-2, 2013).

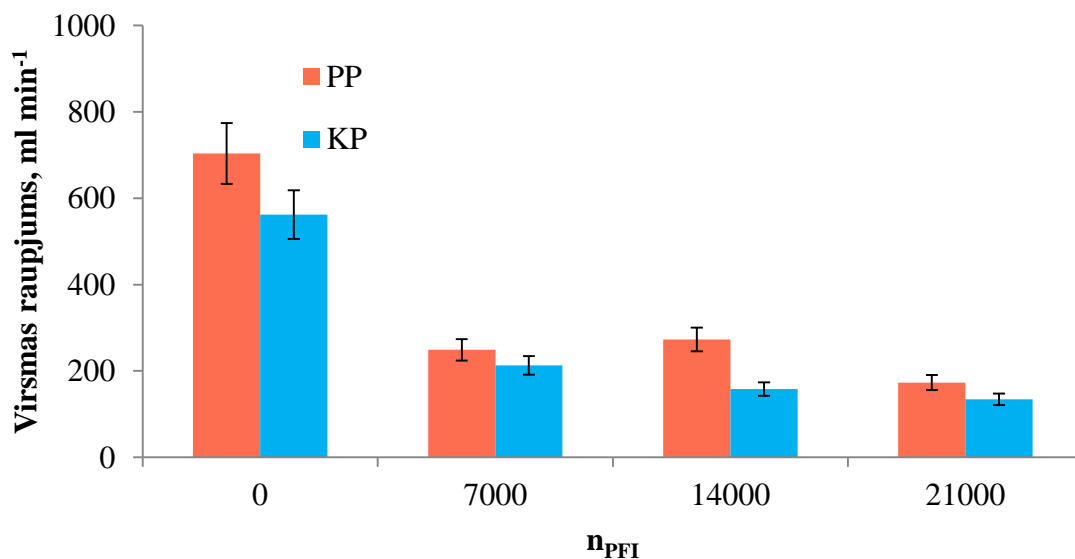
Starp SK un LK šķiedru atlējumu VR rezultātiem vērojamas būtiskas ($p < 0.05$) atšķirības kā nemaltu šķiedru gadījumā, tā arī pēc katra no mehāniskās apstrādes posmiem - SK atlējumu VR ir augstāks (sk. 3.42.a.att.). Rezultātu grafiskajā attēlojumā redzams, un arī datu statistiskā analīze liecina, ka gan SK, gan LK rezultātu būtisks ($p < 0.05$) lēcienveida samazinājums ir pēc 7000 n_{PFI} , bet, papildzinot mehānisko apstrādi, VR būtiski nemainās ($p > 0.05$). Automātiska regresijas modeļa izvēle kā visatbilstošāko malšanas ietekmē notikušo VR izmaiņu attēlošanai piedāvā pakāpes

funkciju gan SK (sk. 3.56.), gan LK (sk. 3.57.) ar determinācijas koeficientiem 0.93 un 0.99.

Salīdzinot abas priežu sugas, Kp šķiedru atlējumi ir būtiski ($p < 0.05$) gludāki visos gadījumos (sk. 3.42.b.att.). Pp šķiedru atlējumu VR statistiski būtiski ($p < 0.05$) mainās visos n_{PFI} izmaiņu intervālos un procentuāli tas ir -64%, 10% un -37%. Arī Kp šķiedru atlējumu VR izmaiņas ir būtiskas ($p < 0.05$) pēc visām n_{PFI} vērtībām un procentuālās izmaiņas ir -62%, -26% un -15%.



a



b

3.42.att. **Ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas raupjuma izmaiņas malšanas ietekmē:**

a - skujkoku un lapkoku salīdzinājums; b – priežu salīdzinājums; SK – skujkoki; LK – lapkoki.; PP – parastā priede; KP – Klinškalnu priede.

$$VR_{SK} = 388.4 n_{PFI}^{-0.072} \quad (3.56.)$$

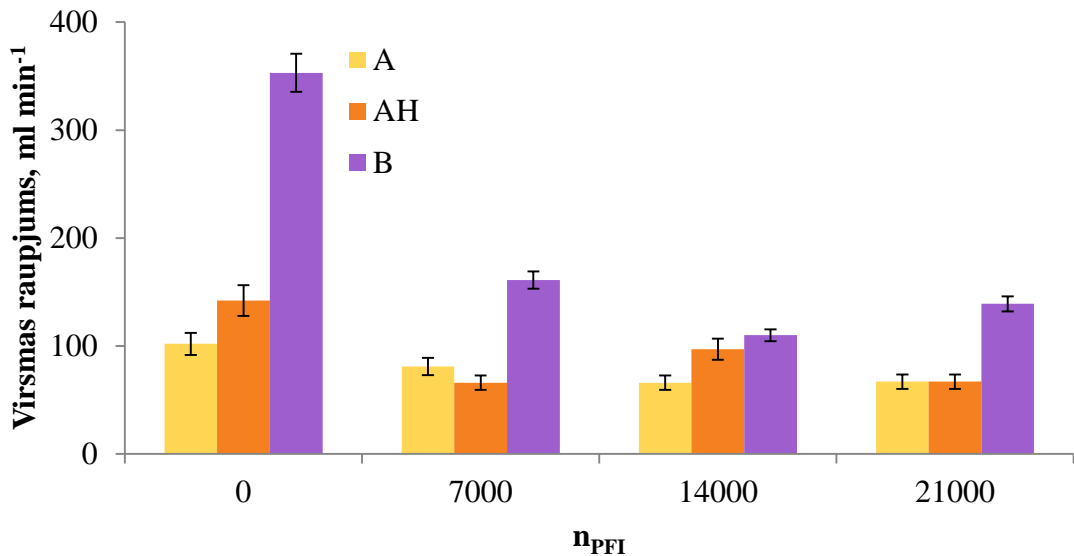
$$VR_{LK} = 145.6 n_{PFI}^{-0.046} \quad (3.57.)$$

91% Pp un 94% Kp atlējumu VR izmaiņu intervālā 0...21000 n_{PFI} var izskaidrot ar pakāpes funkcijas modeļa palīdzību, sk. attiecīgi 3.58. un 3.59.

$$VR_{Pp} = 438.4 n_{PFI}^{-0.07} \quad (3.58.)$$

$$VR_{Kp} = 337.1 n_{PFI}^{-0.076} \quad (3.59.)$$

LK šķiedru atlējumu VR rezultāti liecina, ka šīm šķiedrām ir lielāka iespēja atlējumā izkārtoties un sasaistīties nevienmērīgi un līdz ar iegūt produktu ar nevienmērīgām īpašībām (sk.3.43.att.).



3.43.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas raupjuma izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

Piemēram, AH šķiedru atlējumi malšanas intervālā 0...7000 n_{PFI} uzrāda būtisku ($p < 0.05$) VR samazināšanos, bet intervālā 7000...14000 n_{PFI} tas būtiski pieaug ar turpmāku samazinājumu līdz iepriekšējam līmenim, maļot 21000 n_{PFI}. Maz ticams, ka atlējumu virsmas raupjuma izmaiņas mehāniskās apstrādes ietekmē izskaidrotu kāds sarežģīts matemātisks modelis, iemesls rezultātu svārstībai drīzāk meklējams šķiedru nevienmērīgā izkārtojumā un līdz ar to – sasaistē. Trauku fragmenti šķiedru masā tiek minēti (Matsushita et al., 2008) kā viens no traucējošiem faktoriem tieši papīra produktu virsmas īpašību vienmērībai. Šāda rezultātu svārstība konstatēta visām pētītajām LK sugām, tāpēc datu apstrādes kā atbilstošākie piedāvātie regresijas modeļi (A - 3.60., AH – 3.61. un B – 3.62.) jāizvērtē kritiski.

$$VR_A = -1.9 \ln(n_{PFI}) + 89.2 \quad (3.60.)$$

$$VR_{AH} = -4.0 \ln(n_{PFI}) + 114.3 \quad (3.61.)$$

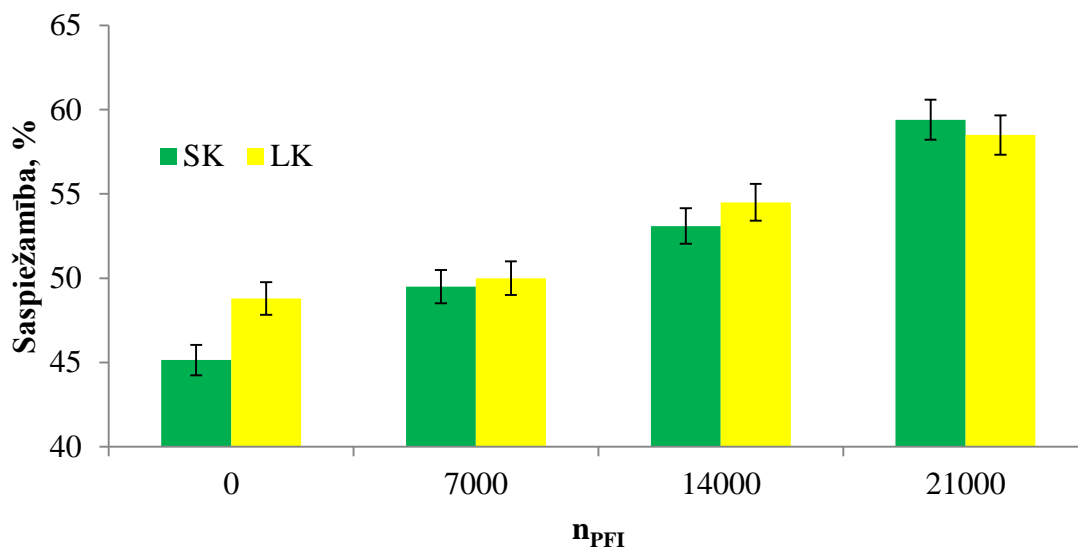
$$VR_B = -13.3 \ln(n_{PFI}) + 261.9 \quad (3.62.)$$

Ticamāk, ka LK atlējumu virsmas gludums pieaug līdz ar n_{PFI} palielināšanos, sasniedzot kādu maksimālu vērtību, pēc kuras nav iespējama šķiedru atlējuma pietiekama formēšanās un līdz ar to atkal pieaugs VR. Šķiedru produktu virsmas

gludumu iespaido tās pašas šķiedru īpašības, kas GC rādījumus – šķiedru savstarpējās saistīšanās ciešums un smalkne, kas aizpilda ‘tukšās’ vietas šķiedru tīklā. 3.3.1. nodaļā bija minēts, ka mehāniskā apstrāde izraisa šķiedru fibrillēšanos un smalknes daudzuma palielināšanos, līdz ar to produktu virsmas gluduma uzlabošanās ir loģiskas sekas šiem procesiem. Tipiskāko papīra veidu VR ir $80\text{...}140\text{ ml min}^{-1}$ avīžpapīram un $100\text{...}300\text{ ml min}^{-1}$ ikdienā lietojamam rastāmpapīram (Norīte u.c., 2004; Properties of paper, 2016). Promocijas darba pētījumā iegūtie rezultāti liecina, ka, lai iegūtu šādiem papīra veidiem nepieciešamo VR, gan SK, gan LK šķiedras nepieciešams mehāniski apstrādāt vismaz 7000 n_{PFI} .

Virsmas saspiežamība (VS), (angl. *compressability*) ir īpašība, kas raksturo VR samazinājumu (%) pielikta spiediena spēka rezultātā. Tas ir nozīmīgs parametrs papīra apdrukas īpašību prognozēšanā. Jo gludāka apdrukājamā virsma printera vai iespiedmašīnas drukas mehānisma kontaktvietā, jo vienmērīgāk uzklājas tinte un produktam ir kvalitatīvāka apdruka.

Gan SK, gan LK šķiedru atlējumu VS pieaug līdz ar mehāniskās apstrādes paildināšanos (sk. 3.44.att.). SK atlējumu VS būtiski ($p < 0.05$) pieaug visos n_{PFI} palielināšanās intervālos, izņemot 7000...14000 n_{PFI} , procentuāli pa posmiem tas ir 10%, 7% un 12%. LK atlējumu VS būtiski ($p < 0.05$) pieaug intervālos 0...7000 n_{PFI} un 0...21000 n_{PFI} , procentuāli pa malšanas laika posmiem tas ir 3%, 9% un 7%. Atlējumu VS rezultāti SK un LK savstarpēji neatšķiras ($p > 0.05$) tikai pēc 21000 n_{PFI} , pārējos gadījumos LK pārspēj ($p < 0.05$) SK. Ar lineāras regresijas modeli var izskaidrot 99% SK (sk. 3.63.) un 95% LK (sk. 3.64.) šķiedru atlējumu VS izmaiņas n_{PFI} izmaiņu intervālā. Prognozējams, ka bezgalīgi turpinot malšanu, šāda sakarība neturpināsies – VS pieaugums kļūs lēnāks, līdz tiks sasniegta maksimāla vērtība, pēc kuras atlējumu struktūras dēļ VS samazināsies.



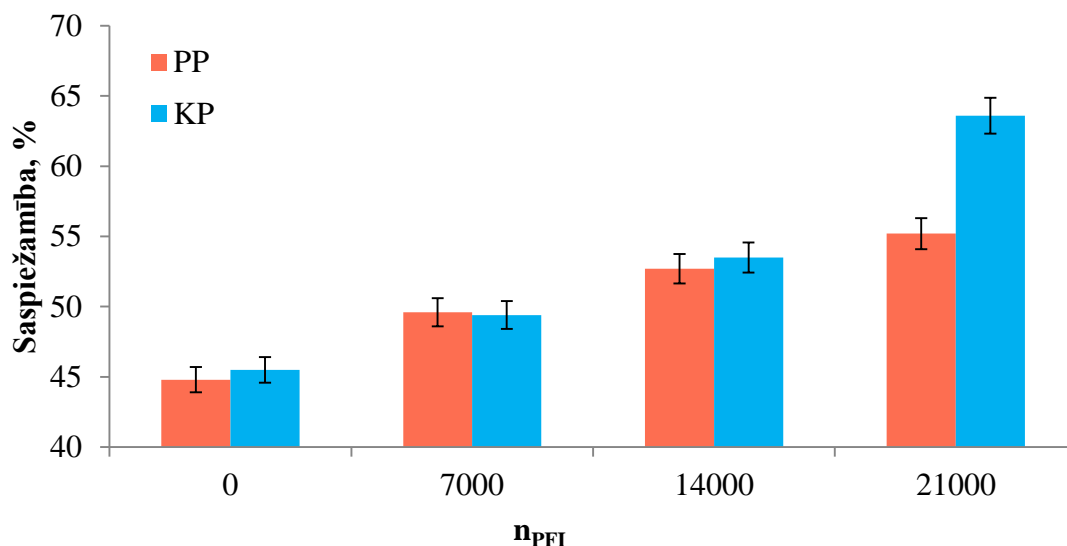
3.44.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas saspiežamības izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

$$VS_{SK} = 0.0007 n_{PFI} + 44.8 \quad (3.63.)$$

$$VS_{LK} = 0.0005 n_{PFI} + 47.9 \quad (3.64.)$$

Pp un Kp šķiedru atlējumu VS rezultāti neatšķiras ($p > 0.05$), izņemot rezultātu pēc 21000 n_{PFI} , kad Kp VS ir būtiski ($p < 0.05$) augstāka. Analizējot VS pieaugumu pa mehāniskās apstrādes posmiem, atklājas, ka Pp gadījumā rezultāti pieaug attiecīgi par 11%, 6% un 5% (visos $p < 0.05$), bet Kp par 9% ($p < 0.05$), 8% ($p > 0.05$) un 18% ($p < 0.05$). Priežu šķiedru atlējumu VS izmaiņas pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā 98% (Pp, sk. 3.65.) un 94% (Kp, sk. 3.66.) gadījumu izskaidro lineāras regresijas modelis (sk. 3.45.att.).



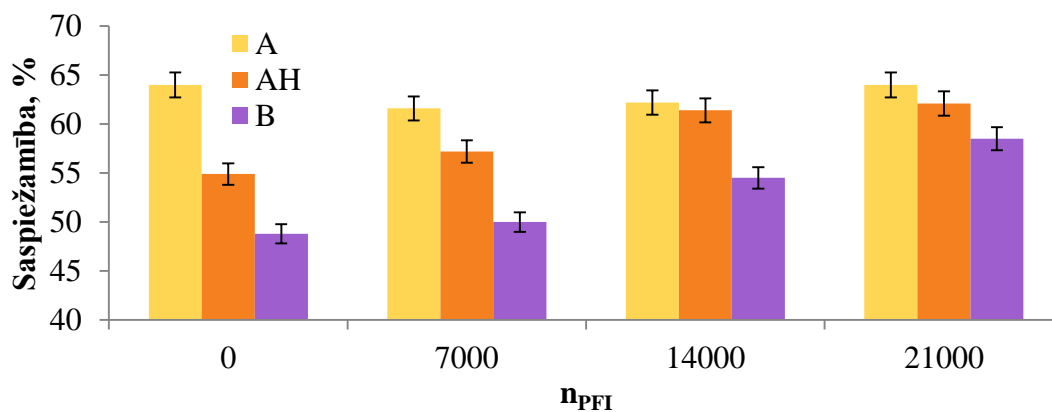
3.45.att. Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas saspiežamības izmaiņas malšanas ietekmē:

PP - parastā priede; KP – Klinškalnu priede.

$$VS_{Pp} = 0.0005 n_{PFI} + 45.4 \quad (3.65.)$$

$$VS_{Kp} = 0.0008 n_{PFI} + 44.2 \quad (3.66.)$$

Atsevišķu LK sugu šķiedru atlējumu VS skaitliskie rezultāti ir savstarpēji būtiski atšķirīgi ($p < 0.05$) nemaltu šķiedru posmā un pēc 7000 n_{PFI} – A tas ir visaugstākais, tad lejupējošā secībā seko AH un B (sk. 3.46.att.).



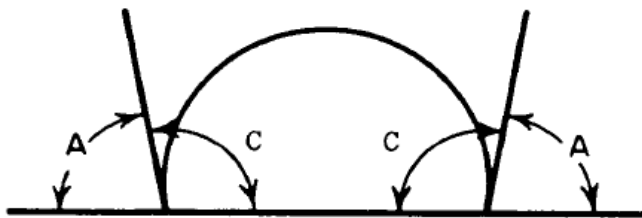
3.46.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu virsmas saspiežamības izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

Pēc 14000 un 21000 n_{PFI} rezultātu savstarpējās atšķirības kļūst nebūtiskas ($p > 0.05$) starp visām LK sugām, arī starp īpaši salīdzināmajām A un AH. A šķiedru atlējumu VS izmaiņas n_{PFI} intervālā 0...21000 nav būtiskas ($p > 0.05$). B atlējumu VS pakāpeniskajos malšanas posmos pieaug par 2% ($p < 0.05$), 9% ($p < 0.05$) un 7% ($p < 0.05$), bet AH atlējumu VS – par 4% ($p < 0.05$), 3% ($p < 0.05$) un 1% ($p > 0.05$).

VS ir tieši saistīta ar VR - jo gludāka produkta virsma, jo gludāks laukums būs spiediena punktā. Šo sakarību apliecina arī šo divu rezultātu būtiskā ($p < 0.05$) korelācija ar korelācijas koeficientu $r = 0.65$.

Ar šķiedru produktu VR tieši saistīts ir **atlējuma – ūdens kontaktleņķis jeb slapināšanas leņķis (SL)**. To nosaka ar uzsēdināta piliena metodi (saskaņā ar 2.2.1. nodaļā norādīto standartmetodi). Rezultātu iegūst, mērot ūdens piliena pieskares un atlējuma virsmas iekšējā leņķa (sk. 3.47.att.) izmaiņas 10 sekundes no piliena uzlikšanas brīža. Ūdens iesūkšanās procesā SL samazinās. Papīra loksnes virsma tās topogrāfiskās un ķīmiskās heterogenitātes dēļ ir tālu no ideālās (gludas un homogēnas), kāda nepieciešama pieskares jeb kontakta leņķa mērījumiem (Shen et al., 2000), turklāt šķiedru atlējumiem bez papildus pildvielām grūti noteikt slapināšanas leņķi ūdens straujās iesūkšanās dēļ, jo koksnes šķiedras ir hidrofils materiāls.



3.47.att. Šķiedru atlējuma slapināšanas leņķa noteikšana:

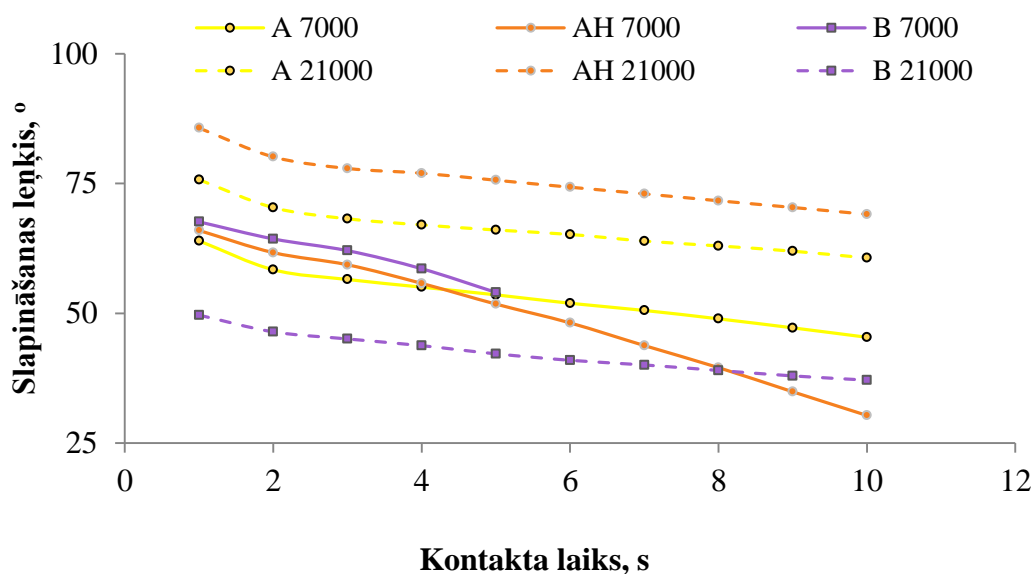
A – ūdens piliena – atlējuma ārējais leņķis; C – ūdens piliena - atlējuma iekšējais leņķis.

Jo sliktāk notiek slapināšana, jo lielāks nomērītais SL, kas savukārt nozīmē, ka atlējumam ir labākas ūdens atgrūšanas īpašības. Visi nolasītie SL rezultāti ir $< 90^\circ$, līdz ar to secināms, ka visu paraugu virsmas slapināšana notiek labi. No promocijas darba pētījumā testētajiem LK šķiedru atlējumiem vienā gadījumā (B šķiedras, 7000 n_{PFI}) ūdens iesūcās jau pēc 5 sekundēm, kas nozīmē, ka šī parauga ūdens atgrūšanas īpašības ir zemākas nekā citiem paraugiem, kuriem SL tika mērīts 10 s ilgi.

Salīdzinot pārējos testētos paraugus (sk. 3.48.att.), konstatēts, ka atlējumu virsmas spēja atgrūst ūdeni ir labāka, ja šķiedras ir mehāniski apstrādātas, turklāt – pēc 21000 n_{PFI} šķiedru atlējumi (A, AH) uzrāda augstāku SL nekā pēc 7000 n_{PFI} . B gadījumā 7000 n_{PFI} šķiedru paraugu 0...5 s SL rezultāts ir tuvs citu LK atlējumu rezultātam, bet 21000 n_{PFI} maltu šķiedru atlējuma SL ir būtiski zemāks nekā salīdzinājumiem. Vērojot SL samazinājumu laikā, secināms, ka visu paraugu, kuru SL tika noteikts 10 s, rezultāti samazinājums ir līdzīgs, izņemot AH 7000 n_{PFI} maltu šķiedru atlējums, kuram SL samazinās - t.i. ūdens iesūkšanās notiek - straujāk.

Šķiedru mehāniskās apstrādes laikā pieaug šķiedru virsmas enerģija (Gamelas et al., 2011), kas maina kontaktvirsmas atlējums – ūdens mijiedarbības raksturojumu un iespaido SL izmaiņas. Savukārt iesūkšanās ātrumu nosaka kapilāra (šķiedras) diametrs un virsmas spraigums. Analizējot iegūtos rezultātus, jāatzīst, ka iegūt atkārtojamus un reprezentatīvus SL rezultātus ir apgrūtināši papīra virsmas nevienmērības un higroskopiskuma dēļ, līdzīgs secinājums ir radies koksnes SL noteikšanas procesā (Rubina et al., 2009). Šī iemesla pēc SL un citu rezultātu starpā vērojama vāja korelācija - ar n_{PFI} $r = 0.12$ ($p > 0.05$), ar maluma grādu

$r = 0.3$ ($p > 0.05$), bet ciešāka ar VS $r = 0.63$ ($p < 0.05$), ar $-OH$ grupu daudzumu $r = -0.67$ ($p < 0.05$).



3.48.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu slapināšanas leņķa izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs; 7000 n_{PFI} ; 21000 n_{PFI} .

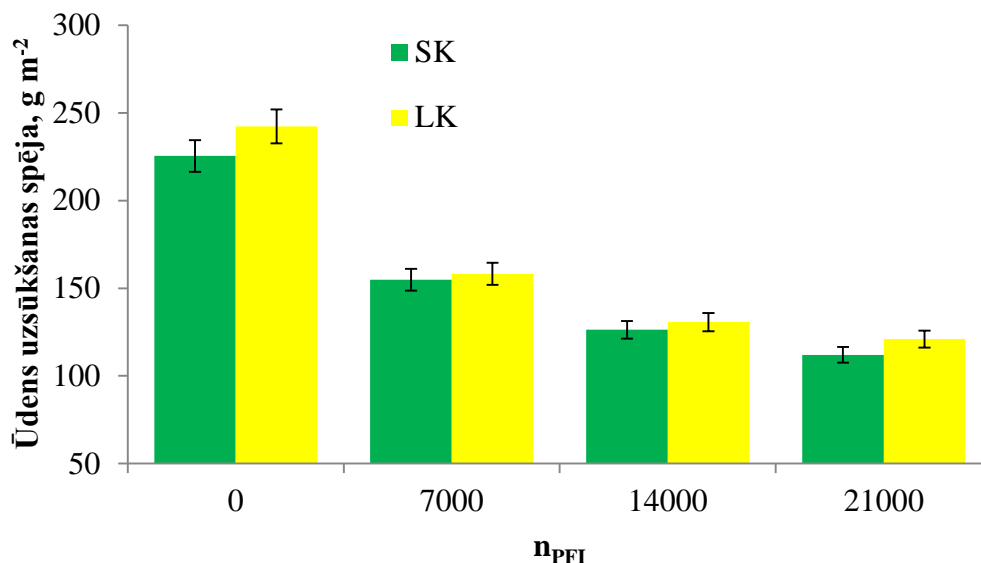
Šķiedru atlējumi augstā higroskopiskuma dēļ, nonākot saskarē ar ūdeni, uzsūc to. Šis process notiek gan virsmas slapināšanas un šķiedru izraisīto kapilāro spēku rezultātā, gan ūdens fizikāli ķīmiskās saistīšanās dēļ. Ūdens uzsūkšanas spēju (\bar{UUS}) nosaka ar COBB testa palīdzību, kurā ar īpašu iekārtu (sk. 3.49.att.) ierobežo laukumu uz parauga virsmas, tai uzlej ūdeni, iztur noteiktu laiku un pēc tam gravimetriski nosaka, cik daudz ūdens uz laukuma vienību atlējums uzsūcis, $g\ m^{-2}$.



3.49.att. Iekārta šķiedru atlējumu ūdens uzsūkšanas spējas noteikšanai.

Gan SK, gan LK šķiedru produkta ŪUS samazinās līdz ar šķiedru mehāniskās apstrādes pastiprināšanu (sk. 3.50.att.). Palielinoties šķiedru saistīšanās spējai, tās novietojas ciešāk viena pie otras, veidojot vairāk un stiprākas saites un sakārtotāku struktūru, kurā ūdens molekulu iekļūšana ir apgrūtināta. Pēc 7000 n_{PFI} SK šķiedru atlējumu ŪUS samazinās par 24%, LK – par 27% (abos gadījumos $p < 0.05$), pēc 14000 n_{PFI} - SK par 18% ($p < 0.05$), LK par 17% ($p > 0.05$), pēc 21000 n_{PFI} SK par 11%, LK par 7% (abos gadījumos $p > 0.05$).

SK un LK nemaltu šķiedru produktu ŪUS atšķiras nebūtiski ($p > 0.05$). Arī pēc 7000 un 14000 n_{PFI} atšķirības nav būtiskas, bet pēc 21000 n_{PFI} šķiedru mehāniskās apstrādes LK atlējumu vidējais ŪUS kļūst būtiski lielāks par SK atlējumu rezultātu.



3.50.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu ūdens uzsūkšanas spējas izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

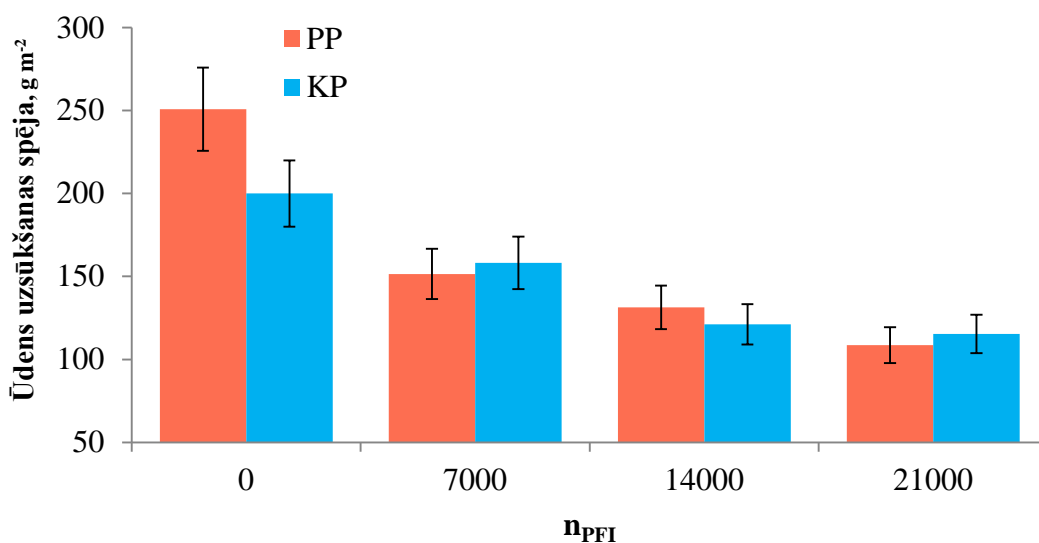
Statistiski piemērotākais regresijas modelis ŪUS izmaiņām malšanas apgr. skaita izkliedes intervālā ir logaritmiskā funkcija gan SK ($R^2 = 0.91$, sk. 3.67.), gan LK ($R^2 = 0.94$; sk. 3.68.) gadījumā.

$$\bar{U}US_{SK} = -5.1 \ln(n_{PFI}) + 179.2 \quad (3.67.)$$

$$\bar{U}US_{LK} = -5.7 \ln(n_{PFI}) + 190.5 \quad (3.68.)$$

Prognozējams, ka ŪUS samazināsies līdz brīdim, kad mehāniskās apstrādes ietekmē radušās pārmaiņas šķiedrās turpinās stiprināt šķiedru tīklu atlējumā, tomēr bez hidrofobitāti uzlabojošām piedevām papīrs nespēj kļūt ūdeni neuzsūcošs. Pēc sava maksimuma sasniegšanas, šķiedru saistīšanās spējas pasliktināsies, starpšķiedru tīkls sāks vājināties, līdz ar to ūdens molekulām būs atvieglota iespēja ‘iespraukties’, un ŪUS atkal palielināsies. ŪUS un n_{PFI} cieši korelē ($r = -0.8$; $p < 0.05$), vēl ciešāka korelācija ($r = -0.093$; $p < 0.05$) vērojama ar –OH grupu daudzuma rezultātu; ar SL vāja un nebūtiska korelācija ($r = -0.48$; $p > 0.05$), bet ar VR $r = 0.65$ ($p < 0.05$) un GCP $r = -0.61$ ($p < 0.05$). Cieša un būtiska korelācija konstatēta starp ŪUS un atlējumu fizikāli mehānisko īpašību rezultātiem, kas norāda šo savstarpēji atšķirīgo īpašību atkarību no šķiedru saistīšanās spējām.

Salīdzinot abu priežu sugu šķiedru atlējumu $\bar{U}S$ izmaiņas, redzams (sk. 3.51.att.), ka atšķirības pie visiem mehāniskās apstrādes posmiem nav būtiskas ($p > 0.05$). Jāatzīmē, ka mērījumiem bija liela rezultātu izkliede, iespējams, šķiedru izkārtojuma un saistīšanās nevienmērības dēļ. Pp šķiedru atlējumu $\bar{U}S$ būtiski ($p < 0.5$) samazinās, ja salīdzina nemaltu šķiedru rezultātu ar katru malšanas posma rezultātu (0...7000, 7000...14000 un 14000...21000 n_{PFI}), bet starp intervāliem 7000...14000 n_{PFI} un 14000...21000 n_{PFI} atšķirības nav būtiskas ($p > 0.05$). Tas ļauj secināt, ka, ja produkta $\bar{U}S$ pēc 7000 n_{PFI} šķiedru mehāniskās apstrādes ir apmierinošs, tad pagarināt līdz 21000 n_{PFI} šo laiku nav lietderīgi – būtiski izlabojumi nav paredzami. Kp gadījumā $\bar{U}S$ būtiski ($p < 0.05$) samazinās visos mehāniskās apstrādes posmos, izņemot 14000...21000 n_{PFI} , tātad, ja sasniegtais produkta rezultāts apmierina pēc 14000 n_{PFI} , tad turpināt to līdz 21000 n_{PFI} nav lietderīgi. 98% Pp (sk. 3.69.) un 97% Kp (sk. 3.70.) šķiedru atlējumu $\bar{U}S$ izmaiņu n_{PFI} izmaiņu intervālā var izskaidrot ar logaritmiskās funkcijas regresijas modeļa palīdzību.



3.51.att. Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu ūdens uzsūkšanas spējas izmaiņas malšanas ietekmē:

PP – parastā priede; KP – Klinškalnu priede.

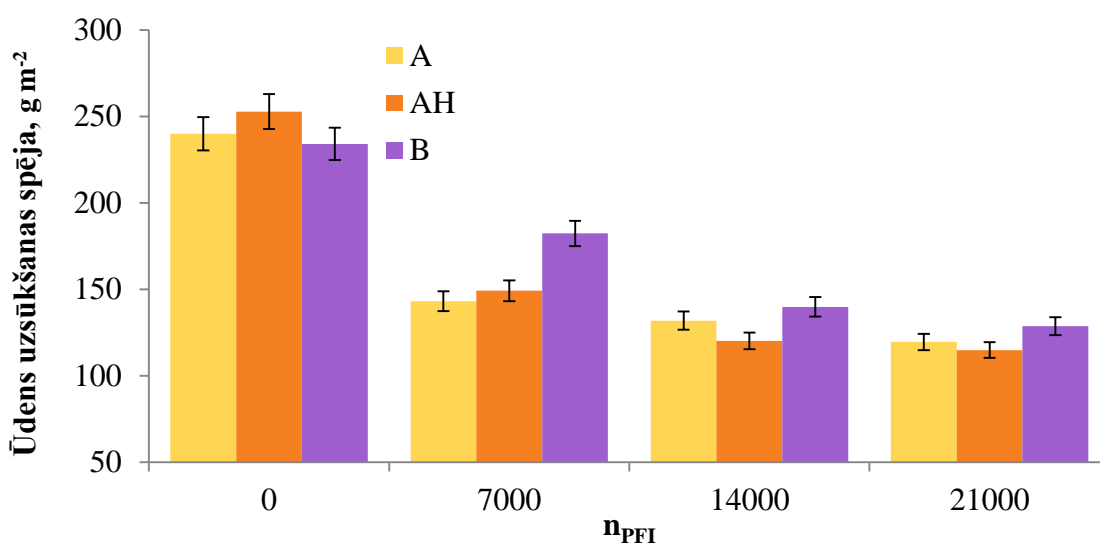
$$\bar{U}S_{Pp} = -6.5 \ln(n_{PFI}) + 191.8 \quad (3.69.)$$

$$\bar{U}S_{Kp} = -3.8 \ln(n_{PFI}) + 166.6 \quad (3.70.)$$

Mehāniskā apstrāde samazina visu LK sugu šķiedru atlējumu $\bar{U}S$. B atlējumu rezultāts būtiski samazinās ($p < 0.05$) visos pētītajos malšanas starposmos (-22%, -23% un -8%) A šķiedru gadījumā – tikai, salīdzinot nemaltu šķiedru un 7000 un 21000 n_{PFI} apstrādātu šķiedru atlējumus, kas nozīmē, ka, ja ir produkta $\bar{U}S$ pēc 7000 n_{PFI} mehāniskās apstrādes nav pietiekama, apstrāde turpināma vismaz līdz 21000 n_{PFI} . AH šķiedru atlējumi uzrāda būtiski zemāku ($p < 0.05$) $\bar{U}S$ tikai pēc 7000 un 21000 n_{PFI} .

Visu LK sugu atlējumi, kas veidoti no mehāniski neapstrādātām šķiedrām, uzrādīja nebūtiski ($p > 0.05$) atšķirīgus rezultātus (sk. 3.52.att.). Pēc 7000 n_{PFI} B šķiedru atlējumu $\bar{U}S$ ir būtiski augstāka ($p < 0.05$) par A un AH atlējumu rezultātiem, turklāt pēdējie savstarpēji neatšķiras ($p > 0.05$), tāda pati situācija ir pēc 21000 n_{PFI} mehāniskās apstrādes, bet starposmā – pēc 14000 n_{PFI} – būtisku atšķirību LK sugu atlējumu starpā

nav. LK šķiedru atlējumu $\bar{U}US$ izmaiņas n_{PFI} izkliedes intervālā var izskaidrot ar logaritmiskās funkcijas regresijas modeļa palīdzību: $R^2 = 0.93$ (A, sk. 3.71.), $R^2 = 0.96$ (AH, sk. 3.72.) un $R^2 = 0.98$ (B, sk. 3.73.).



3.52.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu ūdens uzsūkšanas spējas izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

$$\bar{U}US_A = -5.8 \ln(n_{PFI}) + 186.6 \quad (3.71.)$$

$$\bar{U}US_{AH} = -6.7 \ln(n_{PFI}) + 191.6 \quad (3.72.)$$

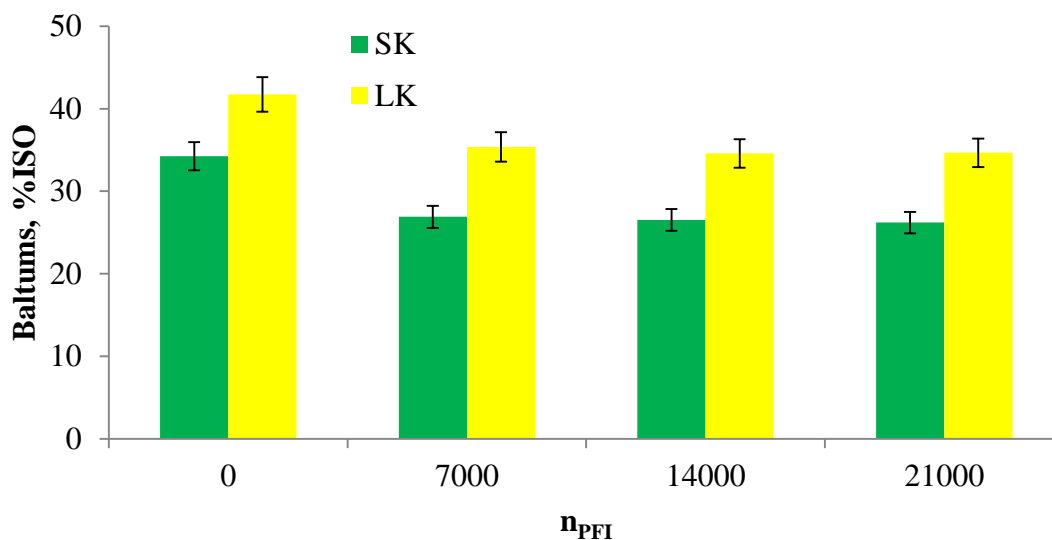
$$\bar{U}US_B = -4.6 \ln(n_{PFI}) + 193.3 \quad (3.73.)$$

Lai arī šķiedru saistīšanās spējas mehāniskās apstrādes ietekmē būtiski uzlabojas, iegūtie atlējumu $\bar{U}US$ rezultāti nesasniedz biroja papīra nepieciešamās vērtības 22...26 g m⁻² (Properties of paper, 2016) pat pēc 21000 PFI apgr. šķiedru mehāniskās apstrādes. Tas nozīmē, ka bez piedevu pievienošanas nevar panākt pietiekami augstu hidrofobitāti.

Optiskās īpašības

Kā minēts nodaļas sākumā, pēc šķiedru mehāniskās apstrādes uzsākšanas un turpināšanas tika novērotas atlējumu vizuālā izskata izmaiņas. Pēc šķiedru mehāniskās apstrādes gan SK, gan LK atlējumi izskatās tumšāki, to pierāda gan ISO 2470-1 baltuma (sk. 3.53.att.), gan gaismas izkliedes koeficienta (GIK) (sk. 3.54.att.) rezultātu samazināšanās malšanas ietekmē. Optisko īpašību rezultāti cieši korelē ar n_{PFI} – gan LK, gan SK gadījumos korelācijas koeficienti ir 0.7...0.9 intervālā un visos gadījumos būtiski ($p < 0.05$).

Atlējumu baltums būtiski ($p < 0.05$) pazeminās tikai pēc 7000 n_{PFI} šķiedru mehāniskās apstrādes gan SK (-21%), gan LK (-15%), bet malšanas turpināšana atlējumu baltumu nemaina. LK šķiedru produkti ir būtiski ($p < 0.05$) baltāki par SK produktiem. 84% SK (sk. 3.74.) un 85% LK (sk. 3.75.) šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas mehāniskās apstrādes intervālā 0...21000 n_{PFI} var izskaidrot ar logaritmiskās funkcijas modeļiem.

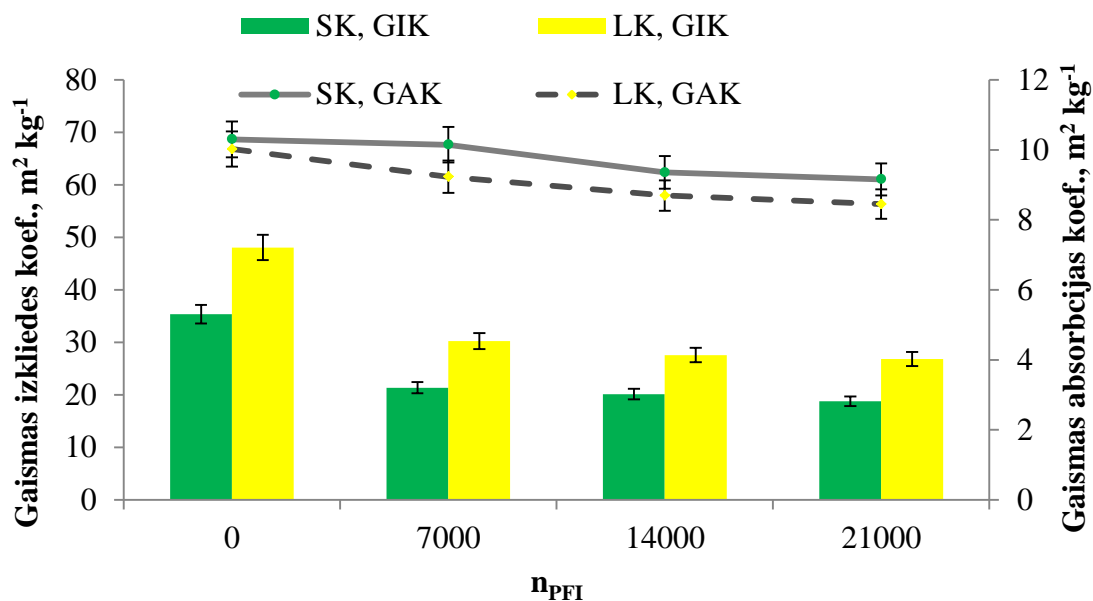


3.53.att. Skujkoku un lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki.

$$\text{Balt}_{\text{SK}} = -0.4 \ln(n_{\text{PFI}}) + 30.5 \quad (3.74.)$$

$$\text{Balt}_{\text{LK}} = -0.4 \ln(n_{\text{PFI}}) + 38.4 \quad (3.75.)$$



3.54.att. Lapkoku un skujkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu optisko īpašību izmaiņas malšanas ietekmē:

SK – skujkoki; LK – lapkoki; GIK – gaismas izkliedes koeficients; GAK – gaismas absorbcijas koeficients.

Konstatēts, ka LK šķiedru produktu GIK ir augstāks gan sākotnēji, gan pēc šķiedru mehāniskās apstrādes, toties gaismas absorbcijas koeficients (GAK) sākotnēji neatšķiras, bet pēc mehāniskās apstrādes uzsākšanas un turpināšanas SK šķiedru

atlējumiem tas kļūst būtiski ($p < 0.05$) lielāks. SK šķiedru produktu GIK strauji (par ~40%) sarūk pēc 7000 n_{PFI} mehāniskās apstrādes un pētītajā n_{PFI} izmaiņu intervālā vairāk nemainās; GAK samazinās pakāpeniski – izmaiņas kļūst būtiskas tikai pēc 14000 n_{PFI} . LK produktu GIK un GAK izmaiņas ir līdzīgas – ir straujš un būtisks ($p < 0.05$) rezultāta samazinājums pēc 7000 n_{PFI} šķiedru mehāniskās apstrādes, bet tālāk rezultāts paliek nemainīgs. Šķiedru produktu GIK un GAK rezultāti uzrāda ciešu un būtisku korelāciju LK gadījumā $r = 0.77$ un skujkoku gadījumā $r = 0.70$ (abos gadījumos $p < 0.05$).

99% GIK izmaiņu n_{PFI} izmaiņu intervālā 0...21000 var izskaidrot ar logaritmiskās funkcijas modeli gan SK (sk. 3.76.), gan LK (sk. 3.77.) šķiedru gadījumos, bet 92% no SK (sk. 3.78.) un 94% no LK (sk. 3.79.) šķiedru produktu GAK izmaiņām n_{PFI} izmaiņu intervālā skaidro lineārās regresijas modelis.

$$GIK_{SK} = -0.8 \ln(n_{PFI}) + 27.8 \quad (3.76.)$$

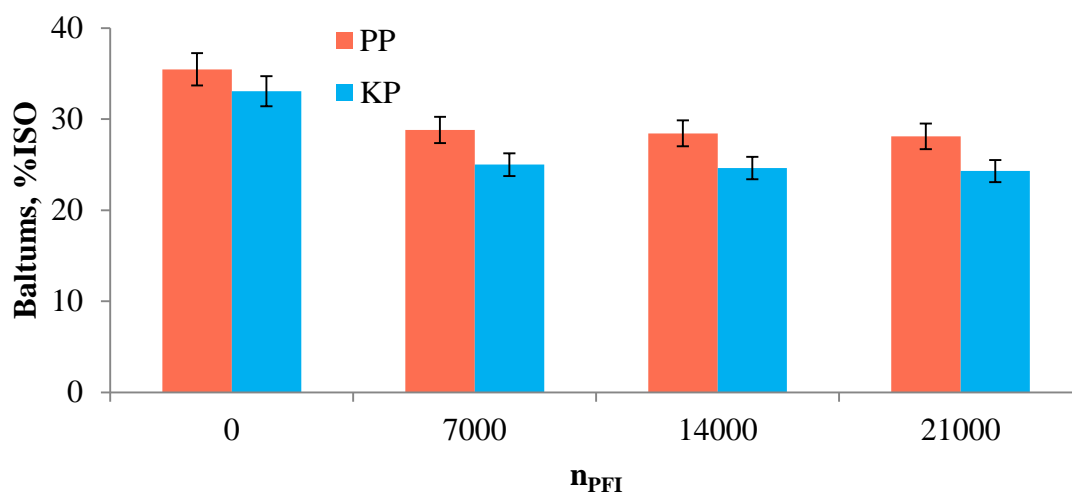
$$GIK_{LK} = -1.1 \ln(n_{PFI}) + 38.3 \quad (3.77.)$$

$$GAK_{SK} = -0.4 n_{PFI} + 10.8 \quad (3.78.)$$

$$GAK_{LK} = -0.5 n_{PFI} + 10.4 \quad (3.79.)$$

Pēc 7000...21000 PFI apgr n_{PFI} . šķiedru mehāniskās apstrādes Pp atlējumi ir būtiski baltāki par Kp atlējumiem (sk. 3.55.att.), bet nemaltu šķiedru produktu starpā nav būtiskas atšķirības.

Priežu šķiedru produktu GIK un GAK izmaiņu tendence sakrīt ar 3.54.att. redzamo SK vidējo rezultātu grafisko attēlojumu, ar piebildi, ka Kp produktu GIK ir lielāks nemaltu šķiedru gadījumā, bet pēc visiem mehāniskās apstrādes laika posmiem kļūst būtiski zemāks par Pp produktu rezultātu. GAK rezultātos būtiska starpība vērojama tikai 21000 n_{PFI} , kad tas ir augstāks Kp produktiem.

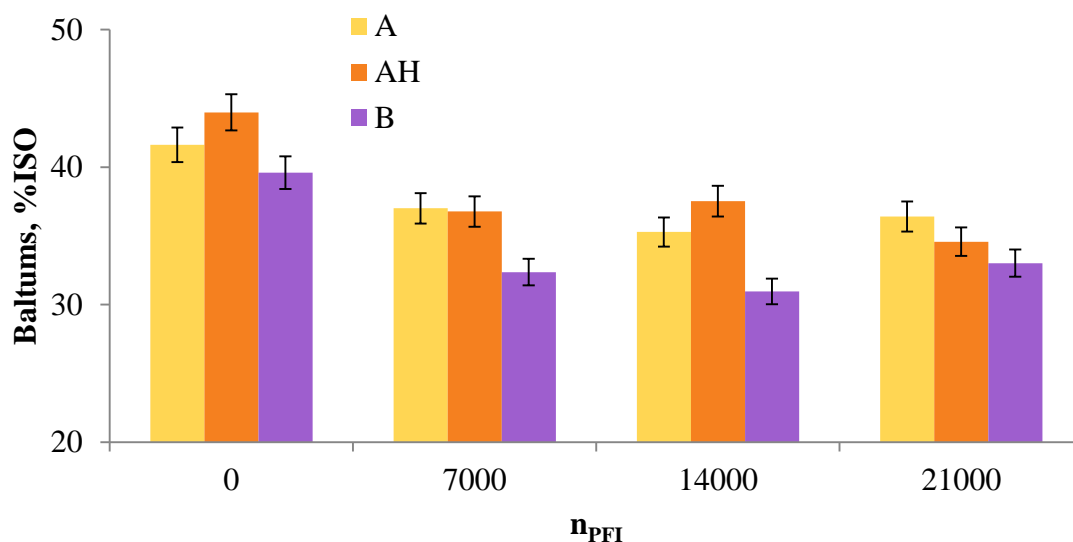


3.55.att. Priežu ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas malšanas ietekmē:

PP – parastā priede; KP – Klinškalnu priede.

Salīdzinot LK sugu šķiedru produktu optiskās īpašības, redzams, ka viszemākais baltums ir B šķiedru atlējumiem (sk. 3.56.att.). A un AH rezultātu atšķirība svārstās, atkarībā no mehāniskās apstrādes ilguma, tomēr nav būtiska nevienā no posmiem.

B šķiedru produktu GIK ir zemāks par apšu produktu gan nemaltu šķiedru gadījumā, gan visu pētīto malšanas posmu gadījumos, bet GAK ir būtiski zemāks nemaltām šķiedrām un pēc 21000 n_{PFI}. Apšu rezultāti savstarpēji būtiski neatšķiras. LK šķiedru produktu optisko īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes rezultātā skaidro jau iepriekš apskatītais LK vidējo vērtību grafiskais attēlojums (sk. 3.53.att. un 3.54.att.).



3.56.att. Lapkoku ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas malšanas ietekmē:

A – apse; AH – apšu hibrīds; B – bērzs.

Saskaņā ar Pauler (2012) grāmatā norādīto informāciju, šķiedru produktu GIK samazinās līdz ar šķiedru brīvās (kontaktā ar citu šķiedru neesošas) virsmas samazināšanos, bet GAK atkarīgs no šķiedras krāsas, kas savukārt ir visu tās fizikālo un ķīmisko īpašību rezultāts. Tā kā 3.3.1. nodaļā novērotās šķiedru īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes iedarbībā nosaka, ka šķiedru potenciālā kontaktovirsmas un līdz ar to saistīšanās spēju potenciāls palielinās, iegūtie optisko īpašību izmaiņu rezultāti ir loģiskas sekas šim procesam.

Gan vizuāli nosakāms, gan iegūtie rezultāti uzrāda, piemēram, biroja papīram nepietiekamu baltumu, kas ir 80...90 ISO% (Properties of paper, 2016). Promocijas darba pētījumā novērots, ka nemaltu šķiedru atlējumu baltums ir 30...40 ISO%, bet pēc šķiedru mehāniskās apstrādes samazinās. Pētījumā iegūto šķiedru produktu potenciālais pielietojums var būt nozarē, kurā tā augsts optiskais baltums nav būtisks nosacījums.

Apakšnodaļas secinājumi

Mehāniskās apstrādes jeb malšanas ietekmē uzlabojas šķiedru saistīšanās spējas, par ko liecina 3.3.2. nodaļā aprakstītās iegūto šķiedru atlējumu īpašību izmaiņas. Pētīto parametru izmaiņu virziens (uzlabošanās – pasliktināšanās) un intensitāte ir atšķirīga, bet visos gadījumos novērojama korelācija ar šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanu.

Fizikāli mehāniskās īpašības

Šķiedru mehāniskās apstrādes ietekmē uzlabojas gan SK, gan LK šķiedru produktu fizikāli mehāniskās īpašības. Pētījumi uzrāda, ka, lai sasniegtu biroja papīram nepieciešamās īpašības, šķiedras nepieciešams malt 7000...14000 n_{PFI}.

Visu Pp un Kp atlējumu fizikāli mehānisko īpašību salīdzinājumu vieno tendence, ka Kp ar zemāku rezultātu nemaltu šķiedru gadījumā izvirzās vadībā pēc mehāniskās apstrādes. Tas liecina, ka pēc mehāniskās apstrādes uzsākšanas Kp šķiedru saistīšanās potenciāls attīstās straujāk, kaut arī to sākotnējā saistīšanās spēja ir zemāka.

A un AH produktu mehāniskā stiprība malšanas ietekmē pieaug saskaņā ar lineārās regresijas modeli, bet atšķirības abu sugu starpā ir nebūtiskas.

Gaisa caurlaidība

Šķiedru mehāniskās apstrādes ietekmē palielinās produktu gaisa caurlaidības pretestība. SK šķiedru produktu GCP izmaiņas izskaidro eksponenciālās regresijas modelis, bet LK šķiedru gadījumā piemērojamāks ir lineārās regresijas modelis.

Sākotnēji abu priežu šķiedru produktu GCP neatšķiras, bet pēc 21000 n_{PFI} Kp GCP ir lielāka nekā Pp. Priežu šķiedru produkti var tikt rekomendēti tādu produktu ražošanai, kam pie augstas gaisa caurlaidības nepieciešama arī augsta stiprība.

Apses šķiedru produktiem ir zemāka gaisa caurlaidība gan nemaltu šķiedru gadījumā, gan pēc mehāniskās apstrādes veikšanas.

Virsmas īpašības

Lai iegūtu pietiekamu VR, gan SK, gan LK šķiedras nepieciešams mehāniski apstrādāt vismaz 7000 n_{PFI} , bet, veicot šķiedru mehānisku apstrādi 21000 n_{PFI} , SK produktu virsmas gludums pieaug par 75%, LK – par 54%.

Salīdzinot abas priežu sugas, Kp šķiedru atlējumi ir būtiski gludāki pēc visiem pētītajiem mehāniskās apstrādes posmiem

A un AH šķiedru atlējumu VR samazinās nevienmērīgi, turklāt abām sugām līdzīgi.

Pp un Kp šķiedru atlējumu VS rezultāti neatšķiras, izņemot pēc 21000 n_{PFI} apstrādes, kad Kp šķiedru produktu VS ir būtiski augstāka.

Ūdens uzsūcamība

Pieaugot šķiedru mehāniskās apstrādes laikam, samazinās gan SK, gan LK šķiedru atlējumu ŪUS, tomēr tā nav pietiekama, un bez piedevu pievienošanas nevar panākt pietiekami augstu produkta hidrofobitāti.

Priežu sugu šķiedru atlējumu ŪUS izmaiņas šķiedru malšanas rezultātā ir līdzīgas, rezultāti nav būtiski atšķirīgi.

A un AH šķiedru atlējumu ŪUS izmaiņas malšanas ietekmē ir vienāda, turklāt zemāka, nekā B šķiedru atlējuma rezultāts.

Optiskās īpašības

Gan SK, gan LK atlējumi pēc šķiedru malšanas izskatās tumšāki, to pierāda gan baltuma, gan gaismas izkliedes koeficienta rezultātu samazināšanās. Pēc 7000..21000 n_{PFI} Pp šķiedru atlējumi ir būtiski baltāki par Kp šķiedru atlējumiem, bet nemaltu šķiedru produktu starpā nav būtiskas atšķirības

A un AH šķiedru atlējumu optisko īpašību rezultātu atšķirības svārstās, atkarībā no n_{PFI} , tomēr tās nav būtiskas nevienā no posmiem. Apšu šķiedru atlējumi kopumā ir baltāki par B šķiedru atlējumiem.

Neviens no pētītajiem šķiedru atlējumiem neuzrāda biroja papīram nepieciešamo baltumu. Lai to paaugstinātu, nepieciešama šķiedru balināšana.

3.4. Piedevu lietošanas ietekme

Piedevu lietošana ir otrs promocijas darba pētījumā izvēlētais koksnes šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanas virziens. Izvērtējot piedevas izvēli, tam tika izvirzīti šādi kritēriji:

- spēja ķīmiski vai citā veidā saistīties ar koksnes šķiedru;
- spēja uzlabot šķiedru savstarpējo saistīšanos;
- izcelsme, priekšroku dodot no koksnes vai arī citas biomasas iegūstamām vielām;
- pašieguves iespēja, pēc iespējas izmantojot vielas, kas iegūstamas pētījuma laikā laboratorijas apstākļos;
- Latvijas Republikā ražota viela, ja pašieguve nav iespējama.

Ņemot vērā koksnes šķiedru produktu nozares pieredzi, zinātniskos pētījumus un LV Koksnes ķīmijas institūta Celulozes laboratorijas iespējas, kā piedevas tika izvēlētas:

- no AH koksnes izdalītas celulozes nanodaļiņas;
- Latvijā ražota kartupeļu ciete.

3.4.1. Celulozes nanodaļiņu ietekme

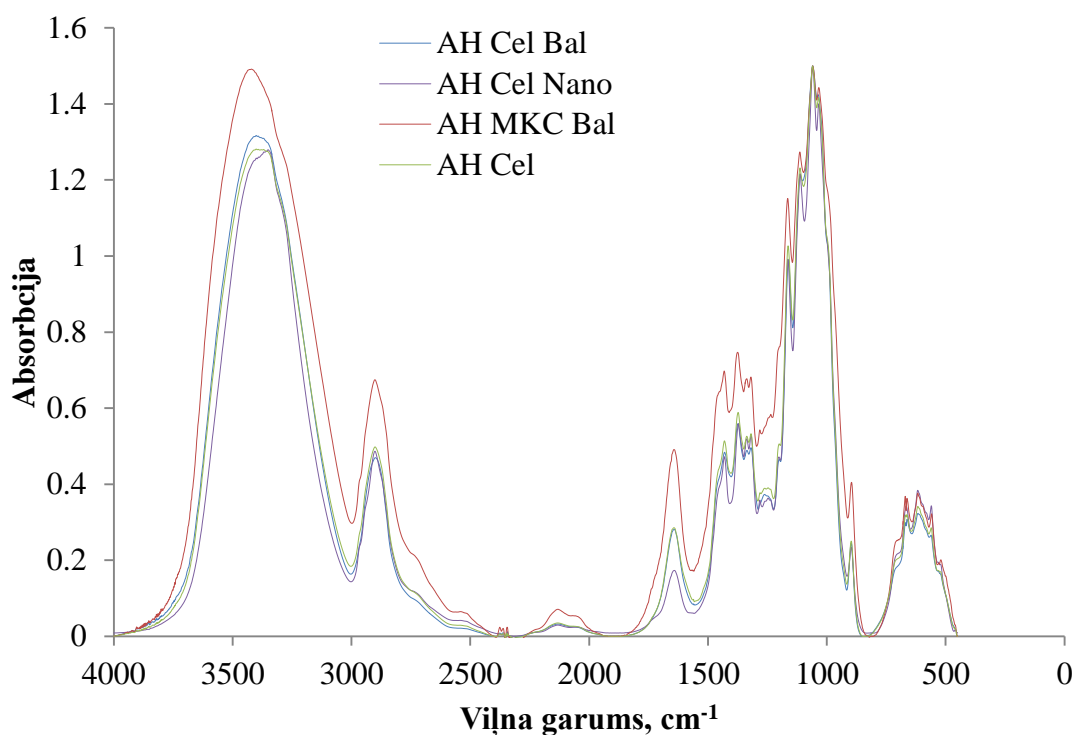
Iegūšanas process un raksturojums

Promocijas darba pētījumā izmantotās CND tika iegūtas no Koksnes ķīmijas institūta Celulozes laboratorijā no AH koksnes pēc 2.2.1. nodaļā izklāstītās metodes ar jonu šķidrums $BmimHSO_4$. Izejviela, starpprodukti un galaprodukts tika testēts, lai kontrolētu iegūto daļiņu raksturlielumus.

Analizētie paraugi (no AH izdalīta celuloze – balināta celuloze – MKC – CND) celulozes šķiedru apstrādes procesā veido loģisku ķēdi – katrs nākošais ir turpinājums iepriekšējam, šķiedra tiek pakļauta apstrādes apstākļiem un mainās tās īpašības, izmēri. Tas vērojams arī savstarpēji salīdzinot paraugu FTIR spektroskopijas rezultātus (sk. 3.57.att.).

Visu četru paraugu spektri ir līdzīgi, raksturīgie absorbcijas maksimumi ir pie vieniem un tiem pašiem viļņu garumiem. Tomēr MKC gadījumā absorbcijas vērtības pie attiecīgajiem viļņu garumiem ir augstākas, kas apstiprina to, ka analizējamām daļiņām ir lielāka mehāniskās apstrādes pakāpe un tās ir izmēros mazākas (Schwanninger et al., 2004, Faix, Böttcher, 1992). Tas ir loģiski sagaidāms rezultāts, jo MKC daļiņas pakļautas divkārtīgai un spēcīgākai apstrādei bumbu dzirnavās – iegūstot MKC un pēc tam sagatavojot paraugu FT-IR analīzei. Pēc šīs analogijas arī celulozes nanodaļiņām vajadzētu uzrādīt augstākas absorbcijas vērtības, tomēr tas tās uzrāda izejvielai līdzīgus rezultātus, iespējams, strukturālo pārmaiņu dēļ, kas notikušas mijiedarbībā ar jonu šķidrumu.

Izmantojot absorbcijas skaitliskās vērtības pie dažādiem viļņu garumiem, iespējams aprēķināt relatīvo celulozes kristāliskumu. Autori piedāvā dažādas aprēķinu metodes: A1430/A895, A1372/A2900 (Avolio et al., 2012) un A1427/A895 (Kataoka, Kondo, 1998). Iegūtie rezultāti liecina (sk. 3.3. tabulu), ka nanodaļiņu iegūšanas procesā – balināšana, smalcināšana – celulozes kristāliskums nedaudz samazinās, bet pēc apstrādes ar jonu šķidrumu un transformācijas nanodaļiņu veidā, iegūtā galaprodukta kristāliskums ir līdzvērtīgs izejas šķiedru celulozes rezultātam.



3.57.att. **Apses hibrīdu koksnes ķīmiski izdalītu šķiedru (AH Cel), balinātu koksnes šķiedru (AH Cel Bal), mikrokristāliskās celulozes (MKC) un ar jonu šķidrums metodi iegūtu celulozes nanodaļiņu (AH Cel Nano) FTIR spektri.**

Analizējot iegūtos spektrus, jāņem vērā, ka tie nav tīras celulozes paraugi un satur piemaisījumus: nebalinātā celuloze satur ~1.5% lignīna, balinātā mazāk. Tomēr šajā gadījumā nav lignīna aromātiskai struktūrai raksturīgo absorbcijas maksimumu pie viļņu garumiem 1515...1505 cm^{-1} (Adel et al., 2010; Dang et al., 2007; Faix, 1992) un 1605...1593 cm^{-1} (Faix, 1992). Ir novērojams absorbcijas kāpums pie 1436...1430 cm^{-1} , literatūrā atrodama informācija par identificētām lignīna struktūrām sulfātcelulozē pie 1430...1422 cm^{-1} (Faix, 1992), bet tā kā literatūrā minēta FTIR spektroskopijas savienojuma noteikšanas robeža ir 2% (Sherman Hsu, 1997), tad var secināt, ka minēto absorbcijas kāpumu rada citas paraugā esošas struktūras daļas, nevis lignīna atlikums.

3.3.tabula

Apšu hibrīdu (*Populus tremuloides* Michx. X *Populus tremula* L.) celulozes nanodaļiņu un to izejvielu kristāliskuma salīdzinājums

Kristāliskuma aprēķins	Celulozes šķiedras	Celulozes šķiedras, balinātas	MK C	Celulozes nanodaļiņas
A 1430/A 895	2.11	2.03	1.72	2.11
A 1372/A 2900	1.18	1.19	1.10	1.18
A 1427/A 895	2.08	2.02	1.68	2.08

Nebalinātas sulfātcelulozes spektrā identificējams absorbcijas pieaugums pie 1246 cm^{-1} un balinātas – pie 1272...1257 cm^{-1} . Tie atbilst hekso-uronskābju ķīmiskai struktūrai piederošajām R-O-R saitēm, literatūrā (Hoang et al., 2005) -1270...1230 cm^{-1} . Hekso-uronskābes rodas sulfātcelulozes iegūšanas procesā no hemicelulozēm. MKC spektrā šajā viļņu garuma apgabalā izteikts absorbcijas maksimums neparādās, kas

liecina, ka termokatalītiskās apstrādes laikā šīs saites tiek sagrautas un līdz ar to arī galaproduktā – nanodaļiņās – to nav.

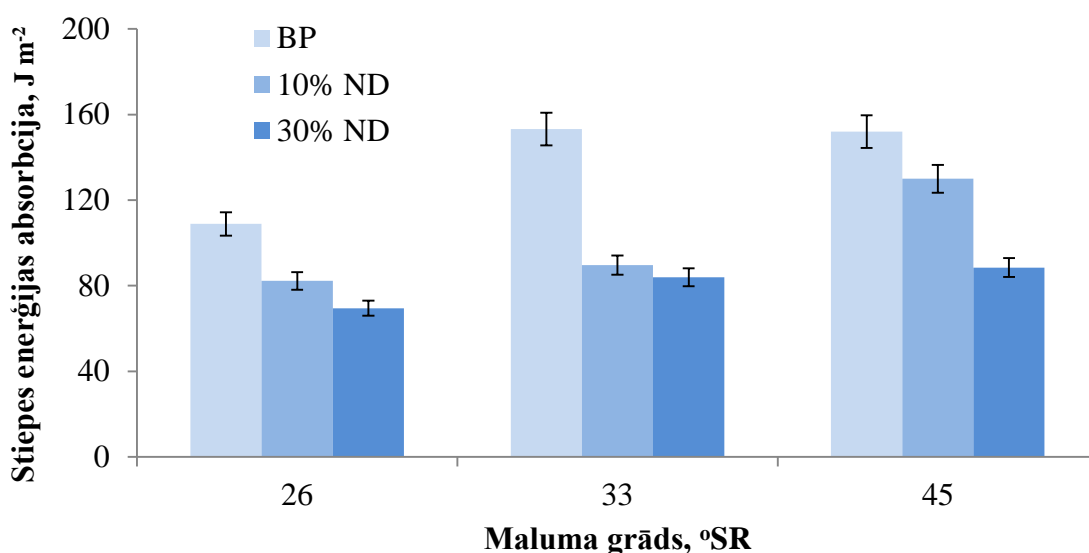
Iegūto celulozes daļiņu vidējais izmērs ir 439 ± 8 nm, virsmas lādiņš jeb ζ potenciāls -20.7 ± 0.18 mV.

Ietekme uz šķiedru saistīšanās spējām

Promocijas darba ietvaros veiktie mērījumi liecina, ka no AH šķiedrām ar jonu šķidrums palīdzību iegūto CND pievienošana mehāniski apstrādātām jeb fibrillētām šķiedrām samazina to īpatnējo virsmu, kas ir pretrunā ar zinātniskajā literatūrā atrodamo informāciju (sk. 1.3.2. nodaļu) un prognozēto rezultātu. Piemēram, 21000 n_{PFI} mehāniski apstrādātu B šķiedru īpatnējā virsma samazinās no 2.5 līdz 2.3 $m^2 g^{-1}$, ja tām pievieno 30% CND. Skaidrojums meklējams iegūto daļiņu īpašībās, kā arī daļiņu un šķiedru saistīšanās mehānisma īpatnībās. Jonu šķidruma metode CND iegūšanai ir relatīvi jauna, promocijas darba pētījums tika balstīts uz 2011.gadā publicētu metodi (Man et al., 2011), neko nemainot dotajā metodikā. Zināms, ka celulozes daļiņu iegūšanas procesam ir nozīmīga ietekme uz īpašībām (Gardner et al. 2008), tomēr iegūto daļiņu raksturlielumi nebūtiski atšķiras no ar citām metodēm iegūtu CND raksturojuma (Rozenberga et al., 2016), tādēļ arī tika pieņemts lēmums veikt promocijas darba pētījumus, lietojot tieši šo piedevu.

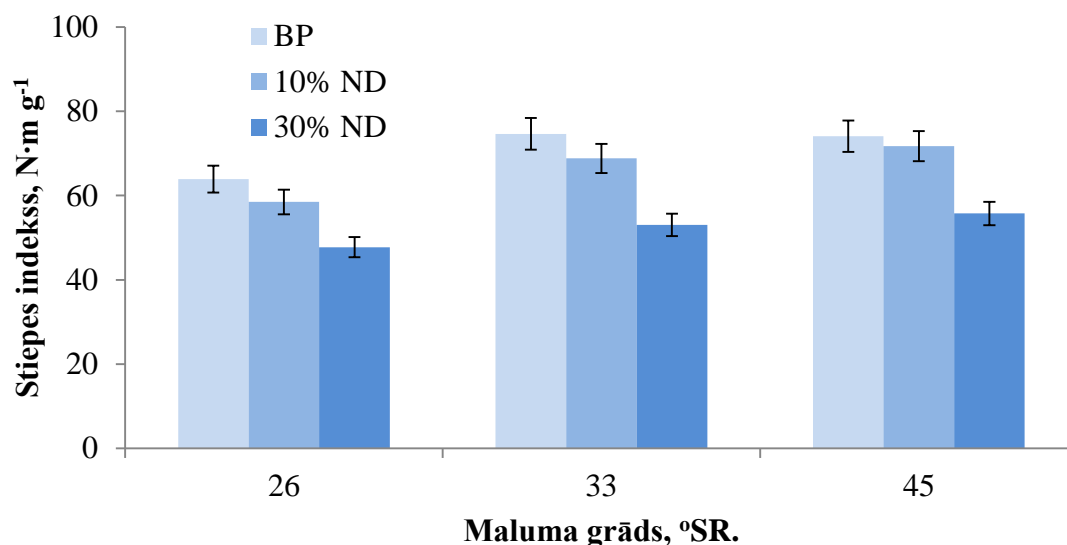
CND piedevas ietekmes uz šķiedru saistīšanas spēju izvērtēšanai tika izmantotas ķīmiski izdalītas B šķiedras pēc dažādas pakāpes mehāniskās apstrādes (0...21000 n_{PFI}). Tā kā pētījumā izmantotas vienas sugas šķiedras, rezultātu labākas uztveramības dēļ mehāniskās apstrādes pakāpe tika izteikta Šopera- Rīglera grādos.

Jau pirmie šķiedru atlējumu mehāniskās izturības testi parādīja, ka ar jonu šķidrums iegūto CND pievienošana šķiedrām samazina to saistīšanās spējas un līdz ar to mehāniskās īpašības, turklāt – jo lielāks piedevas apjoms, jo zemāka stiepes enerģijas absorbcija (sk. 3.58.att.) un indekss (sk.3.59.att.), caurspiešanas indekss (sk.3.60.att.) un trūkšanas garums (sk.3.61.att.).

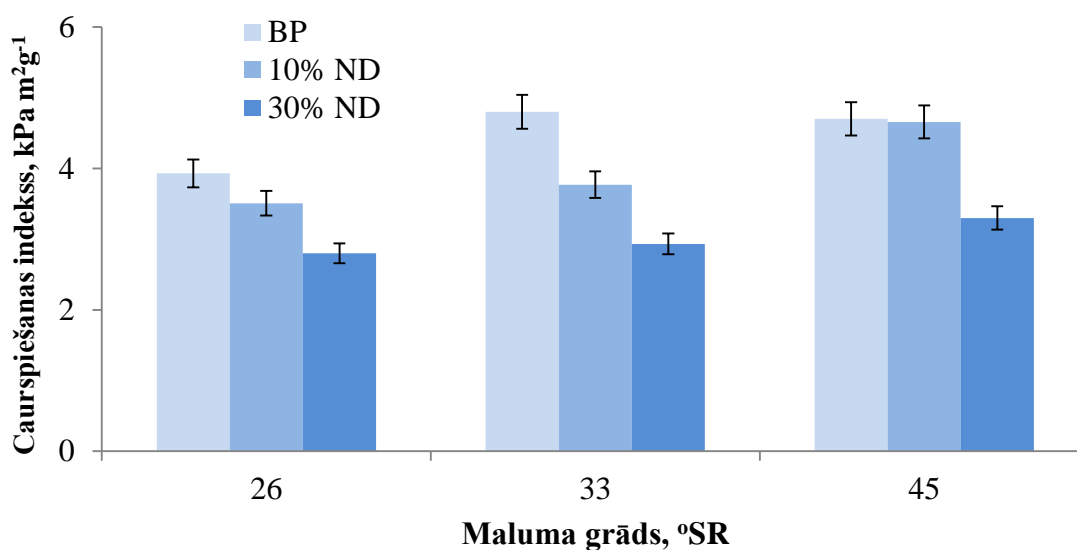


3.58.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorbcijas izmaiņas celulozes nanodaļiņu piedevas ietekmē:

BP – bez piedevām; ND – nanodaļiņas.



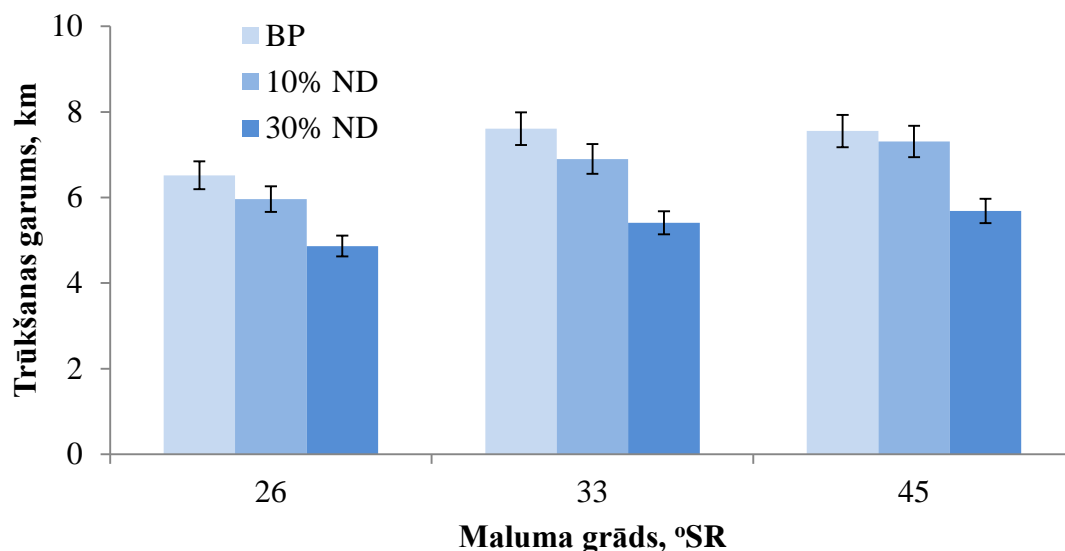
3.59.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu stiepes indeksa izmaiņas celulozes nanodaļiņu piedevas ietekmē: BP – bez piedevām; ND – nanodaļiņas.



3.60.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa izmaiņas celulozes nanodaļiņu piedevas ietekmē:

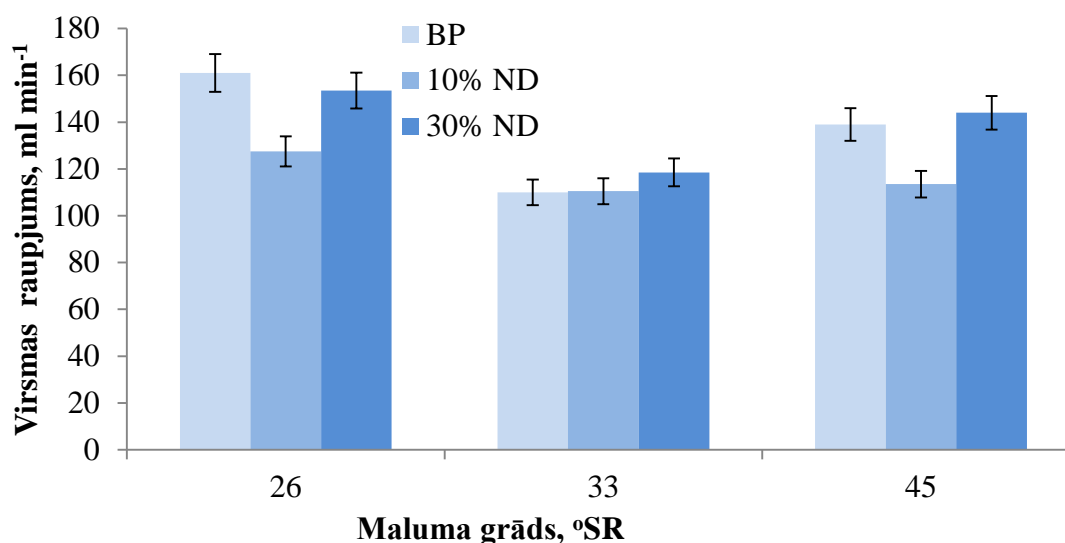
BP – bez piedevām; ND – nanodaļiņas.

Šķiedru atlējumu virsmas īpašības nosaka ne tikai piedevas spēja mainīt starpšķiedru saišu stiprumu, bet arī daļiņu spēju fiziski aizpildīt tukšās vietas starp šķiedrām, jo tad pie produktu presēšanas veidojas gludāka virsma. Rezultāti uzrāda par 19...20% zemākas VR vērtības, ja šķiedrām ar maluma grādu 26°SR un 45°SR pievieno 10% NCD, bet, palielinot NCD piedevas apjomu līdz 30%, atlējumu VR ir tāds pats, kā paraugam bez piedevām (sk. 3.62.att.).



3.61.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu trūkšanas garuma izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas:

BP – bez piedevām; ND – nanodaļiņas.



3.62.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu virsmas raupjuma izmaiņas atkarībā no celulozes nanodaļiņu piedevas:

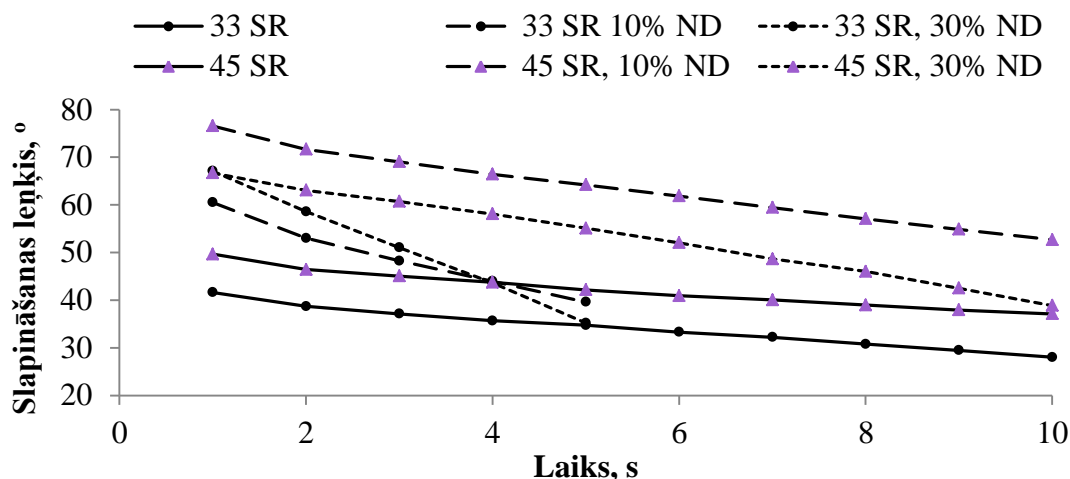
BP – bez piedevām; ND – nanodaļiņas.

Tas ir pretrunā ar pētījumiem (Eriksen et al., 2008; González et al., 2012), kuros pierādīts, ka nanofibrillēta celuloze uzlabo šķiedru atlējumu mehānisko izturību gan nemaltu, gan maltu šķiedru gadījumā. Promocijas darba pētījumā šķiedru atlējumu mehāniskās izturības pazemināšanos izraisa šķiedru saistīšanās spēju vājināšanās, kas savukārt sniedz informāciju par šķiedru un izvēlēto CND mijiedarbību. Tā kā šķiedras ir mehāniski apstrādātas, tad saskaņā ar 3.2.1. nodaļu – to potenciāls H saišu veidošanā ir paaugstināts, bet, iespējams, ka tās izveidojas tieši starp šķiedru un CND, tādā veidā samazinot šķiedras aktīvo virsmu saišu veidošanai ar citām šķiedrām. Ap šķiedru veidojas sliktas saistības slānis, un ir skaidrs, ka ar šādu metodi iegūtu CND

pievienošana mehāniski apstrādātām šķiedrām ne tikai neuzlabo, bet pat vājina to saistīšanās spējas un tātad arī atlējumu mehānisko izturību. Analizējot iegūtos rezultātus un meklējot skaidrojumu citu pētnieku rezultātos, rodas hipotēze, ka apstrādes ar jonu šķidrumu laikā MKC nav pilnvērtīgi transformējusies par CND, tāpēc daļēji darbojas kā MKC, kuras 5...20% piedeva nemaina šķiedru atlējumu mehāniskās īpašības, bet tās pasliktina, ja pievienota šķiedrām vairāk kā 20% (Vīķele, 2011). Acīmredzot celulozes daļiņu iegūšanas metodika nav pilnīga, daļa materiāla paliek MKC formā, un tikai daļa transformējas CND, tomēr ne tik liela, lai uzlabotu šķiedru saistīšanās spējas un atlējumu īpašības, kā tas sagaidāms (Vīķele, 2011). Datu statistiskā izpēte atklāj, ka faktoru (n_{PFI} un piedevas daudzums) mijiedarbībai nav būtiskas ietekmes uz šķiedru atlējumu mehānisko īpašību izmaiņām ($p > 0.05$), bet, apskatot tos dalīti, CND piedevas daudzumam ir būtiska ($p < 0.05$), bet negatīva ietekme uz visām apskatītajām mehāniskās izturības īpašībām.

Izskaidrojums meklējams secinājumā par celulozes mikroizmēru daļiņu nepilnīgu pāriešanu CND formā. Neliels piedevas daudzums uzlabo atlējuma gludumu, jo savu izmēru dēļ gan CND, gan iespējamais MKC atlikums saistās ar šķiedrām, un nesaistījušās daļiņas aizpilda brīvās vietas, uzlabojot produkta gludumu. Palielinot piedevas daudzumu produktā, daļiņas nevienmērīgi izkārtoties starp šķiedrām, palielina izmērīto VR. Kā vēl viens VR palielinošs faktors jāmin MKC daļiņu īpašība veidot agregātus jeb savstarpēji savienoties (Vīķele, 2011). Šī parādība arī var būt par iemeslu VR pieaugumam, ja piedeva ir lielākā koncentrācijā. CND piedeva būtiski nemaina šķiedrām ar maluma grādu $26^{\circ}SR$ veidota atlējuma VR. Acīmredzot šajā gadījumā celulozes daļiņu piedevas un mehāniskās apstrādes laikā radušies faktori kompensē viens otru vai celulozes daļiņu nevienmērīgā izkārtojuma uz virsmas dēļ nav noteiktais rezultāts nav reprezentatīvs.

CND piedevas ietekmi uz šķiedru atlējumu virsmas īpašībām atklāj arī slapināšanas leņķa izmaiņas (sk. 3.63.att.).



3.63.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu slapināšanas leņķa izmaiņas celulozes nanodaļiņu piedevas ietekmē:

B – bērza šķiedras; SR – maluma grāds; ND - celulozes nanodaļiņu piedeva.

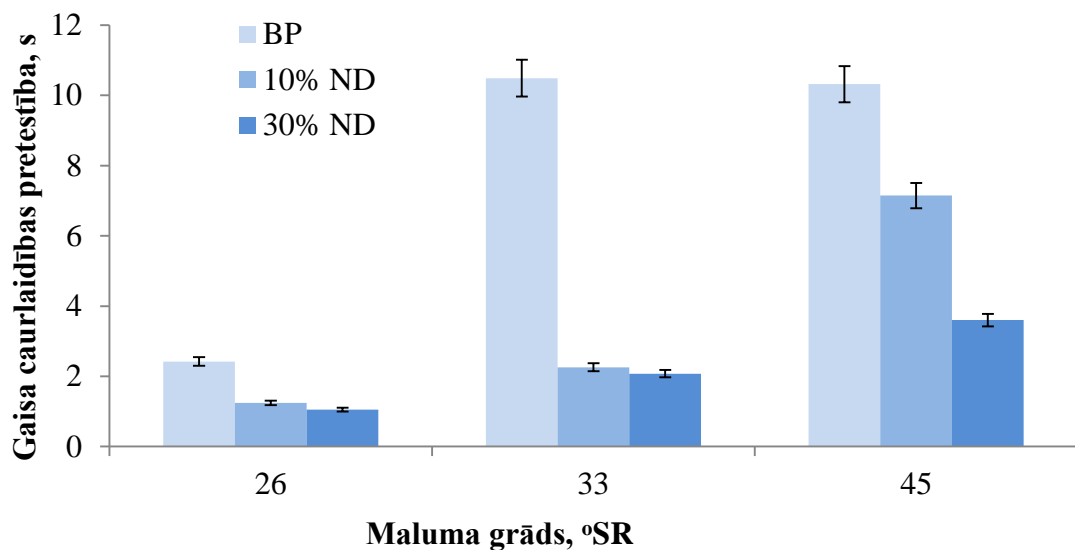
Ja no šķiedrām ar $33^{\circ}SR$ maluma grādu gatavota atlējuma kompozīcijai pievieno 30% CND piedevu, tad slapināšanas leņķis piliena uzlikšanas jeb sākotnējā rezultāta nolasīšanas brīdī pieaug no 40° līdz 70° , kas nozīmē, ka slapināšana notiek sliktāk.

Tomēr paraugiem ar piedevu slapināšanas leņķis strauji samazinās pirmajās 5 sekundēs un nav nolasāms ilgākā laika periodā piliena iesūkšanās dēļ. Līdzīga tendence novērojama paraugiem, kas gatavoti no šķiedrām ar 45°SR maluma grādu - piedevu lietošanu gadījumos sākotnējā slapināšanas leņķa vērtība ir augstāka nekā paraugam bez piedevām, bet novērojama straujāka tā samazināšanās mērījumu nolasīšanas pirmo 10 sekunžu laikā.

Tas izskaidrojams ar iepriekš minēto parādību, kad piedevas daļiņas veido saites ar šķiedru aktīvo brīvo virsmu, daļēji bloķējot to starpšķiedru saišu veidošanai, līdz ar to starp šķiedrām ir brīva vieta, tukšumi, ko arī var aizpildīt ievadītās daļiņas, bet nepilnīgi un nevienmērīgi. Ūdens pilienam, nonākot kontaktā ar atlējuma virsmu, sākotnēji nolasītais kontaktleņķis ir lielāks, bet, atrodot tukšumus šķiedru tīkla struktūrā, ūdens ļoti strauji iesūcas. Šķiedru malšanas ietekmes un CND piedevas daudzuma mijiedarbībai ir būtiska ietekme ($p < 0.05$) uz atlējumu virsmas īpašību izmaiņu, tāpat ka atsevišķi katrs no faktoriem ir būtisks ($p < 0.05$).

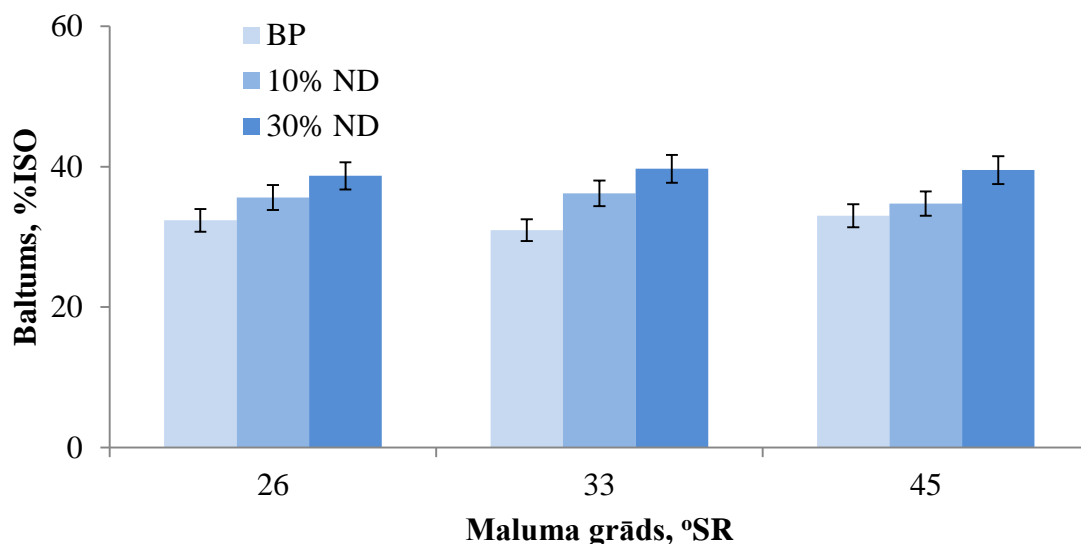
Hipotēzi par daļiņu traucējošo ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām un cieša starpšķiedru tīkla veidošanos apstiprina arī GCP būtiskā samazināšanās, pievienojot CND (sk. 3.64.att.).

Analizējot CND piedevas ietekmi uz atlējumu optiskajam īpašībām, novērojams neliels baltuma pieaugums (sk. 3.65.att.), jo CND tika gatavotas no balinātas izejvielas, bet produkta optiskās īpašības ir atkarīgas no katras tajā iesaistītās daļiņas īpašībām (Pauler, 2012).



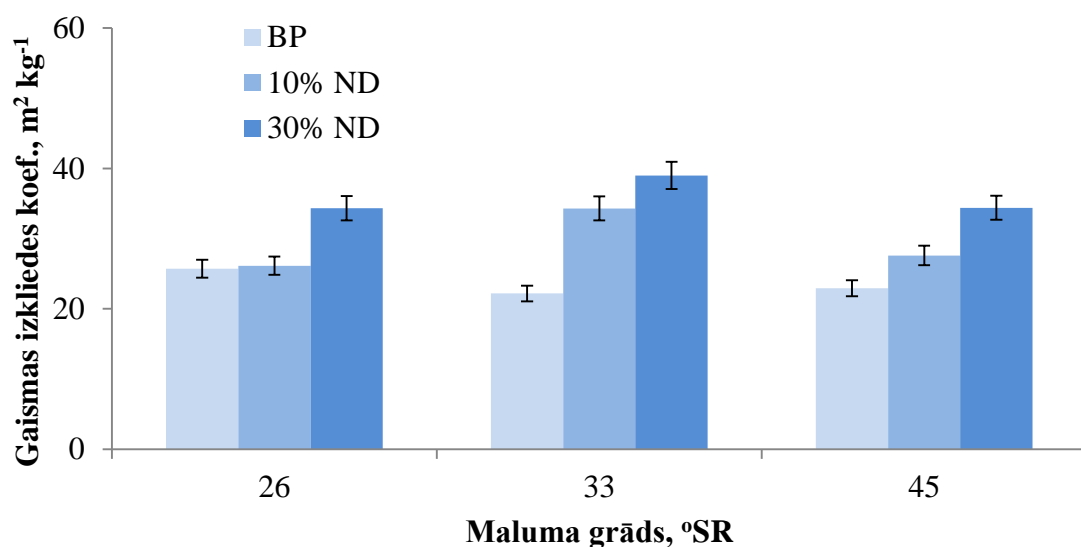
3.64.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu gaisa caurlaidības izmaiņas celulozes nanodaļiņu piedevas ietekmē:

BP – bez piedevām; ND – nanodaļiņas.



3.65.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas celulozes nanodaļiņu piedevas ietekmē: BP – bez piedevām; ND – nanodaļiņas.

Kā minēts 3.3.2. nodaļā, palielinot šķiedru mehāniskās apstrādes n_{PFI} , atlējuma gaismas izkliedes koeficients samazinās, jo uzlabojas šķiedru saistīšanās spējas un veidojas ciešs šķiedru tīkls, tāpēc mazāka daļa no šķiedru virsmas var atstarot gaismu. Ir pierādīts, ka virsmas nehomogenitāte un atsevišķu daļiņu klātbūtne ir priekšnosacījums gaismas izkļedei (Van de Hulst, 1981), tāpēc šķiedru atlējuma GIK paaugstināšanās (sk. 3.66.att.) liecina par nesaistījušos daļiņu klātbūtni tajā.



3.66.att. No bērza koksnes ar ķīmisko metodi izdalītu un mehāniski apstrādātu šķiedru atlējumu gaismas izkliedes koeficienta izmaiņas celulozes nanodaļiņu piedevas ietekmē:

BP – bez piedevām; ND – nanodaļiņas.

Tas ir saskaņā ar izvirzīto hipotēzi par to, ka ievadītās piedevas daļiņas gan saistās ar šķiedrām, gan ir atlējumā nesaistīti, iespējams, agregātu formā. Gan CND piedevas

daudzums kā faktors, gan mijiedarbībā ar mehāniskās apstrādes laiku dod statistiski būtisku ($p < 0.05$) ietekmi uz šķiedru atlējumu GIK izmaiņām.

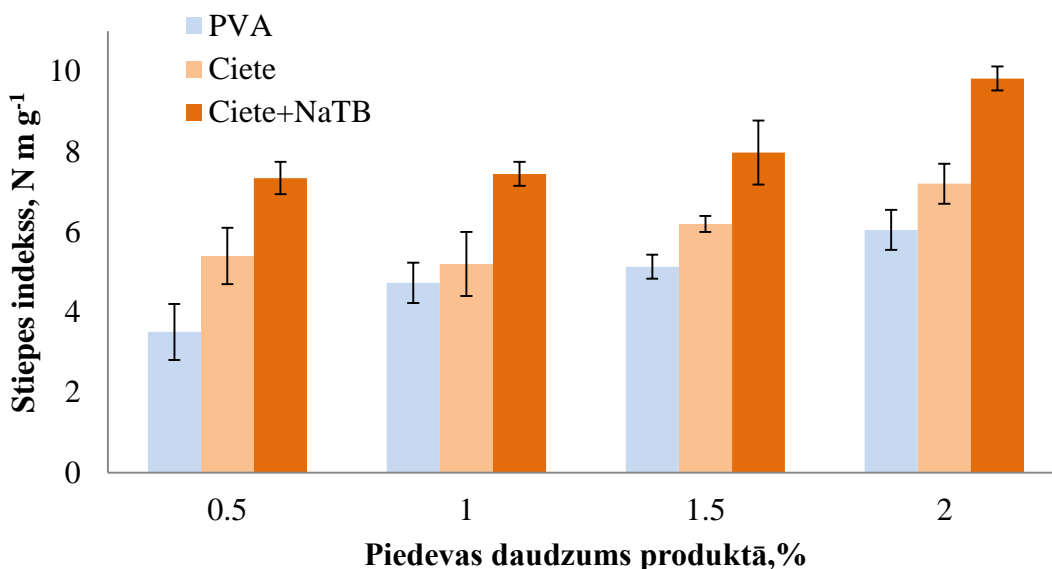
3.4.2. Cietes ietekme

Šķiedru saistīšanās spēju izpēte atlējumos

Cietes ietekmes uz šķiedru saistīšanās spēju pētīšanai kā testējamais šķiedru pamatprodukts tika izvēlēts B šķiedru plātnes modelis. Bet, lai modelētu paredzamos uzlabojumus un īpašību izmaiņas, priekšmēģinājumos piedeva tika pievienota LK šķiedru atlējumiem no ķīmiski un mehāniski izdalītām šķiedrām, noteiktas to īpašību izmaiņas, kā rezultātā tika novērtētas šķiedru saistīšanās spēju izmaiņas. Kā salīdzināmā saistviela tika lietota polivinilacetāta līme (PVA), jo tā ir gan ražošanā, gan sadzīvē visplašāk pielietota līme šķiedru produktu – papīra, kartona – līmēšanai.

Plānojot šķiedru plātņu modeļa izveidi, tika pievērsta uzmanība arī citām šai šķiedru produktu grupai nepieciešamajām īpašībām, piemēram, siltumvadītspējai un ugunsizturībai. Kā potenciālie antipirēni tika izvēlēti nātrijs tetraborāts (NaTB) un borskābe (BS), tāpēc tie tika pievienoti cietei arī šķiedru atlējumos, lai izvērtētu piedevu kompozīcijas ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām.

Rezultātu statistiskā apstrāde apstiprina, ka gan piedevas veidam, gan daudzumam ir būtiska ($p < 0.05$) ietekme uz šķiedru produktu StI pieaugumu, tātad šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanu. Šķiedru atlējumi ar cieti kā saistvielu uzrāda augstākus StI rezultātus nekā atlējumi ar PVA piedevu, bet kompozīcija ciete+NaTB paaugstina StI būtiski ($p < 0.05$) vairāk, nekā ciete un PVA (sk. 3.67.att.). Tātad, pievienojot NaTB šķiedru produktam, prognozējama ne tikai labāka ugunsizturība, bet arī augstāka šķiedru spēja saistīties, ja kā saistviela lietota ciete.

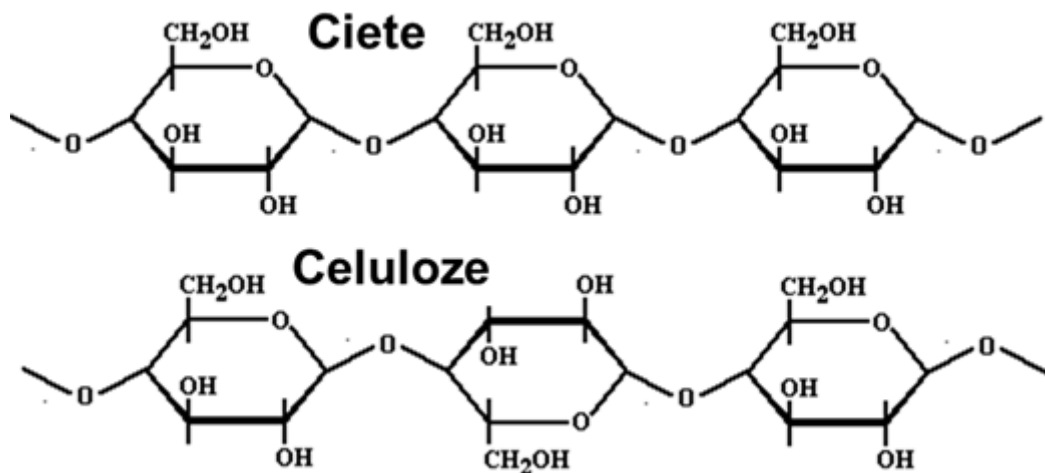


3.67.att. Lapkoku šķiedru atlējumu stiepes indeksa izmaiņas, atkarībā no piedevas veida un tās koncentrācijas:

PVA – polivinilacetāts; NaTB – nātrijs tetraborāts.

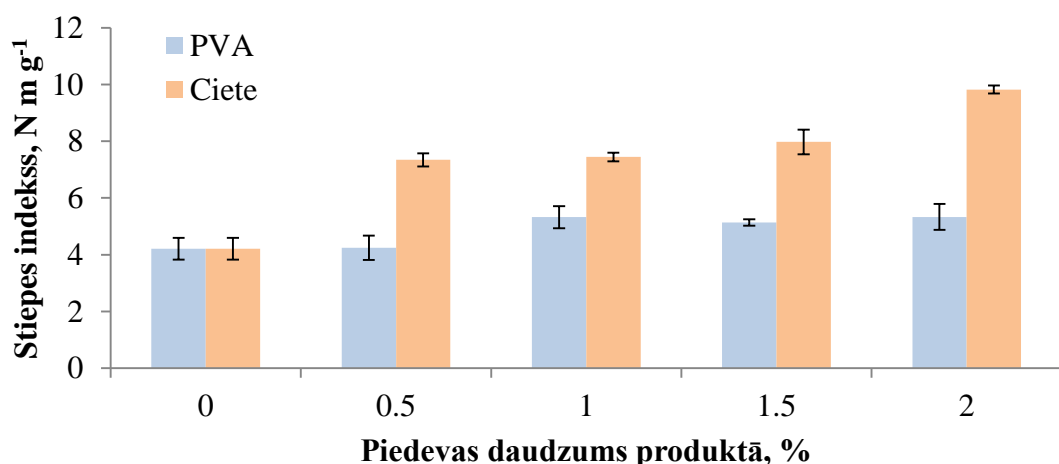
Šķiedru produktu mehāniskā izturība paaugstinās, jo kompozīcijā ciete+NaTB notiek reakcija starp vienu no D-glikozes hidroksilgrupām ar vienu no trīs NaTB reakcijas centriem, veidojas šķērssaites un iekšmolekulārās H saites, kas izraisa cietes

esterifikāciju (Staroszczyk, 2009). Vienlaikus veidojas H saites starp cietes un celulozes molekulām (Hubbe, 2006) līdzīgās struktūras (sk. 3.68.att.) dēļ un nav izslēgtas saites starp celulozi un NaTB, kā rezultātā tiek radītas vēl stiprākas starpšķiedru saites.



3.68.att. Ciete un celuloze.

Atlējumu gatavošanai no mehāniski izdalītām šķiedrām tika izmantota arī tā pati izejviela, no kuras plānots veidot šķiedru plātņu modeli – finiera ražošanas atlikumu – serdeņu šķeldu TMM šķiedras, turklāt produkti tika veidoti ar lielāku gramāžu ($110 \pm 2 \text{ g m}^{-2}$, standarta gadījumā tā ir 75 g m^{-2}), lai gūtu apstiprinājumu, ka saistvielu ietekme uz šķiedru saistīšanās spējām ir vienlīdz būtiska gan plānākiem, gan biežākiem produktiem. Jāatzīmē, ka no mehāniski neapstrādātām TMM šķiedrām nav iespējams veidot mehāniski izturīgus atlējumus. Lai iegūtu paraugu, kam saskaņā ar standartprasībām būtu iespējams izmērīt, piemēram, stiepes indeksu, bija nepieciešama šķiedru malšana, kas arī tika veikta 15 minūtes JOKRO tipa dzirnavās ar ātrumu 2.5 apr. s^{-1} , panākot TMM šķiedru maluma grāda paaugstināšanos līdz 17°SR . Bērza serdes TMM šķiedru atlējumi ar cietes piedevu uzrādīja augstākus stiepes indeksa rezultātus, nekā atlējumi ar PVA piedevu (sk. 3.69.att.), turklāt – jo lielāka piedevu koncentrācija paraugā, jo būtiskāk cieti saturošu paraugu mehāniskā stiprība pārspēj PVA saturošu paraugu rezultātus.



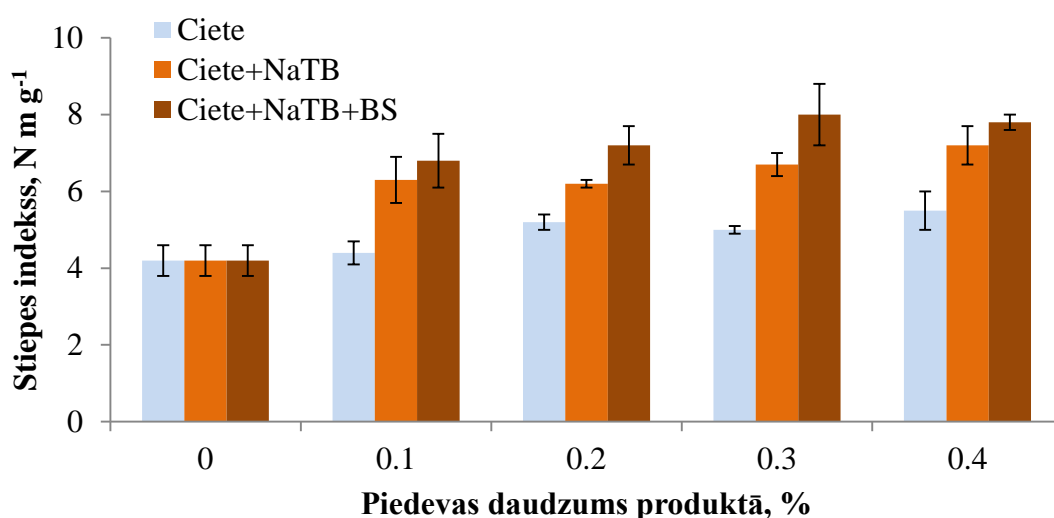
3.69.att. Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru atlējumu stiepes indeksa atkarība no piedevas veida un koncentrācijas:

PVA – polivinilacetāts.

Stiepes indeksa pieauguma un cietes daudzuma starpā vērojama cieša, lineāra sakarība ar determinācijas koeficientu 0.86 (sk. 3.80.)

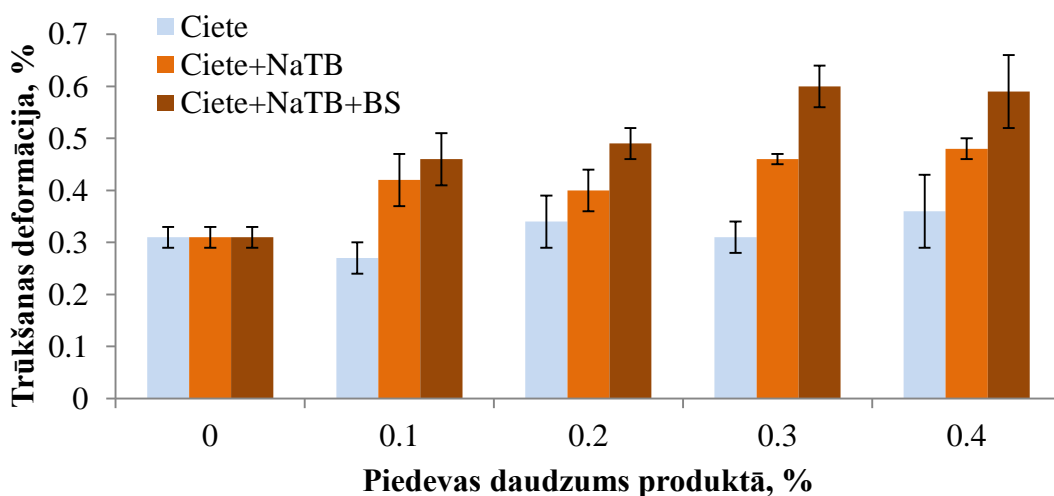
$$StI = 1.1859 CP + 3.801 \quad (3.80.)$$

Citos pētījumos (Vainio, Paulapuro, 2007) izmēģināta šķiedru mehāniskās apstrādes un cietes piedevas (optimālākā – 2%) kombinācija, kā rezultātā būtiski pieaug papīra mehāniskā izturība. Promocijas darba pētījuma rezultāti liecina, ka mehāniskās izturības paaugstināšanos iniciē arī minimāls piedevu daudzums 0.1...0.4% no šķiedru masas, īpaši, ja tiek pievienots NaTB un/vai BS (sk. 3.70.att.). Ja piedevu kompozīcijai pievieno ne tikai NaTB, bet arī BS, atlējumu mehāniskās īpašības pieaug vēl nedaudz, nebūtiski ($p > 0.05$) StI gadījumā, bet būtiski ($p < 0.05$) trūkšanas deformācijas gadījumā (sk. 3.71.att.).



3.70.att. Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru atlējumu stiepes indeksa atkarība no piedevas veida un koncentrācijas:

NaTB – nātrija tetraborāts; BS – borskābe.



3.71.att. Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru atlējumu trūkšanas deformācijas atkarība no piedevas veida un koncentrācijas:

:NaTB – nātrija tetraborāts; BS – borskābe.

TMM šķiedru atlējumu StI iespējams palielināt par 31%, pievienojot 0.4% cieti; par 71%, ja piedevu kompozīcija sastāv no cietes un NaTB un par 85%, ja kompozīcijai pievieno BS. Šādai atlējuma kompozīcijai boru saturošie savienojumi piešķir paaugstinātas ugunsizturības īpašības (LeVan, Tran, 1990). Iespējama ugunsizturīgāku, mehāniski izturīgu šķiedru produktu veidošana.

Šķiedru saistīšanās spēju izpēte plātnēs

Ar mērķi izvērtēt cietes ietekmi uz šķiedru saistīšanās spēju ne tikai plānos, presētos produktos, bet arī daudzdimensionālākos, biezākos, promocijas darba pētījumā pēc 2.2.2. nodaļā aprakstītās metodes tika gatavoti un analizēti maza blīvuma šķiedru plātņu modeļi (sk.3.72.att.).



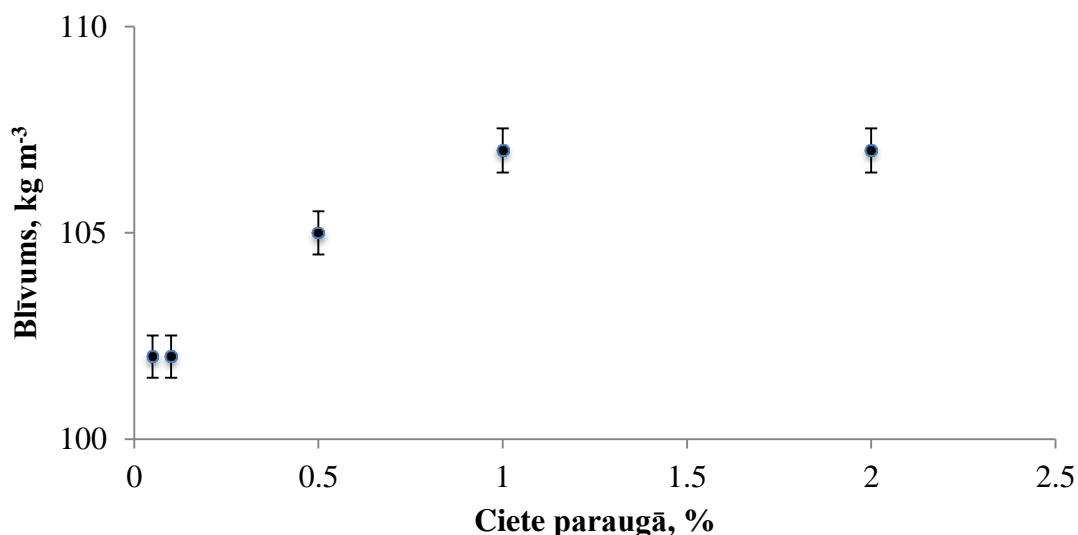
3.72.att. Koksnes šķiedru plātnes modelis, veidots no finiera ražošanas blakusproduktu (Bērza koksnes serdeņi) termomehāniskā procesā iegūtām šķiedrām.

Šķiedru plātņu modeļi veidoti no B koksnes TMM šķiedrām. Šķiedru izejviela - finiera ražošanas atlikumi – serdeņi. Plātņu modeļa veidošanai izvēlēts mitrais paņēmiens, kas plātņu žāvēšanas dēļ ir ļoti energoietilpīgs. Tomēr jāņem vērā, ka mehāniskās šķiedru izdalīšanas no koksnes notiek ūdens klātbūtnē, iegūtā šķiedru masa atrodas ūdens vidē, un, lai veiktu plātņu sausās formēšanas procesu, žāvēšanas posms jebkurā gadījumā būtu nepieciešams. Šķiedru saistīšanās plātņu modeļos ūdens klātbūtne veicina, jo ūdens kapilārie spēki samazina attālumu starp šķiedrām, veidojas ūdeņraža saites, notiek šķiedru savīšanās, sapīšanās. Izmērcēšanas laikā masai pievieno cieti papildus saišu veidošanai ar mērķi panākt plātņu modeļu formas noturības uzlabojumus sausā stāvoklī, kā arī novērst gatava produkta šķiedru nobirumu un putekļošanu. Kā antipirēns pievienots NaTB un atsevišķos gadījumos – arī BS, šo vielu kombinācija tiek norādīta kā piemērota pretdegšanas īpašību uzlabošanai (Hurtado et al., 2016; Tettey et al., 2014). Lai arī izveidotie un testētie paraugi ir koksnes šķiedru plātņu modeļi ar potenciālu būt par siltumizolācijas produktiem, tie tika apskatīti kā šķiedru savstarpējās saistīšanās pētīšanas matrica, nevis kā produkta prototips. Šī iemesla pēc īpašību izvērtēšanai tika pielietotas metodes, nav kas ražošanā un tirgū esošo produktu standartprasību nodrošināšanai atbilstošas, bet tajā pašā laikā

ļauj novērtēt piedevu ietekmi uz šķiedru plātnes modeļa īpašībām (arī siltumizolācijas un ugunsdrošības kontekstā).

Blīvums

Pie nemainīgiem iegūšanas un presēšanas apstākļiem, cietes pievienošanas rezultātā nedaudz palielinās šķiedru plātnes modeļa blīvums (sk. 3.73.att.). Palielinot cietes piedevas daudzumu 0.05...2%, blīvums pieaug par ~5% un 95% no blīvuma un cietes piedevas daudzuma sakarībām izskaidro logaritmiskās regresijas modelis.



3.73.att. Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru plātnes modeļa blīvums atkarībā no pievienotā cietes daudzuma.

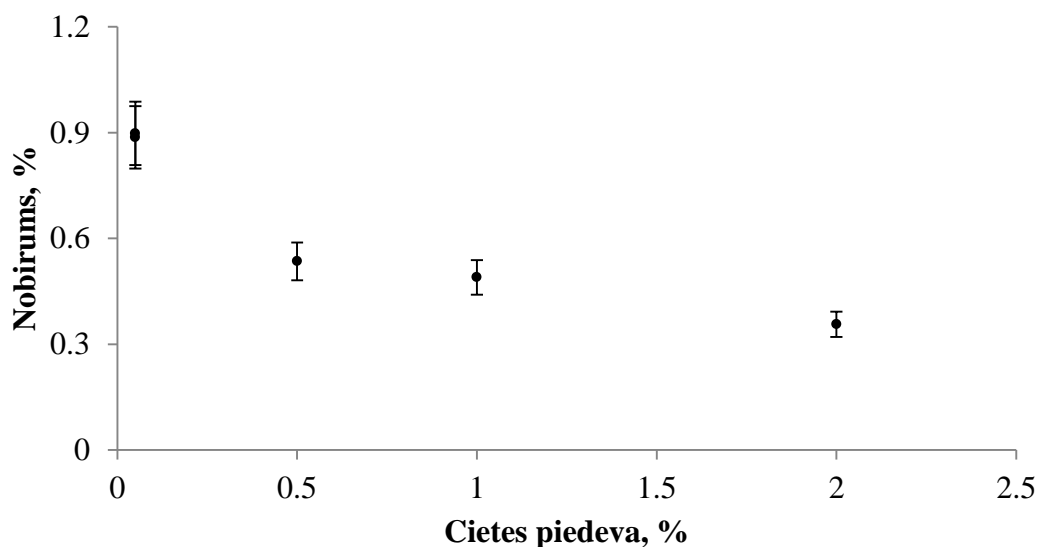
Blīvuma palielināšanās pamatā ir gan parauga masas tiešs pieaugums uz piedevas masas rēķina, gan cietes izraisīta smalko daļiņu aizture, kas citā gadījumā būtu izskalotas no šķiedru matricas ūdens nosūkšanas posmā. Tas nozīmē, ka cietes pievienošana plātnes formēšanas posmā uzlabo šķiedru un smalknes saistīšanās spējas un tādējādi samazina šķiedru smalknes zudumus. TMM šķiedru gadījumā smalknes daudzums ir 29.5% (sk. 3.2.1.nodaļu) un to piesaistīšana produktam, nepaslīkstinot īpašības, ir ieguvums gan no notekūdeņu tīrības, gan izejvielas lietderīgas izmantošanas viedokļa. Ja plātnes modelis ar 0.05% un 0.1% cietes piedevu satur papildus 20% NaTB, tā blīvums palielinās līdz $107 \pm 1 \text{ kg m}^{-3}$. Līdzīgs blīvuma pieaugums līdz $108 \pm 1 \text{ kg m}^{-3}$ vērojams, ja plātnes modelim ar 0.1% cietes piedevu pievienots BS un NaTB maisījums (7% un 13% attiecīgi), tomēr šie blīvuma rezultāta pieaugumi nav statistiski būtiski ($p > 0.05$). Tātad gan cietes, gan papildus piedevu pievienošana pētījumā lietotajās koncentrācijās šķiedru plātnes blīvumu būtiski nepaaugstina. To apstiprina arī rezultātu statistiskais izvērtējums, kas uzrāda, ka piedevai kā faktoram nav būtiskas ietekmes ($p > 0.05$), tajā pašā laikā korelācija starp cietes piedevas daudzumu un plātnes blīvumu ir cieša un būtiska $r = 0.7$ ($p < 0.05$).

Nobirums

Lai atbildētu uz galveno mērķa jautājumu – vai un kā ciete ietekme šķiedru saistīšanās spēju produktā? – tika izstrādāta metodika nobiruma testam (sk. 2.2.2. nodaļu), kas nosaka plātnes modeli veidojošo šķiedru savstarpējās saistības spēju. Tests imitē siltumizolācijas plātnes dzīves ciklu līdz iestrādnei būvkonstrukcijā – transportēšanu, pārnēsāšanu. Plātnes modeļa paraugs tiek kratīts/mētāts 3D virzienos,

imitējot visas iespējamās kustības, kas rodas, automašīnai ar kravu braucot pa nelīdzenu brauktuvi. Parauga kratīšanas ilgums izvēlēts, ņemot vērā Latvijas valsts transporta sistēmu un vidējo attālumu starp lielākajām pilsētām¹. Mehāniskās iedarbības dēļ paraugā rodas masas zudumi, kas reālos apstākļos būtu no plātnes atdalījušās šķiedras, šķiedru daļiņas.

Šķiedru plātņu modeļiem ar lielāku cietes daudzumu nobirums ir mazāks, nekā paraugiem ar mazu cietes daudzumu (sk. 3.74.att.), tas ir tiešs pierādījums šķiedru saistīšanas spēju pieaugumam. 99% no šķiedru nobiruma izmaiņām cietes daudzuma izmaiņu intervālā 0...2.5% sakrīt ar logaritmiskas regresijas modeļa (sk. 3.81.) piedāvātajām sakarībām.



3.74.att. **Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru plātnes modeļa nobirums atkarībā no pievienotā cietes daudzuma.**

$$N = -0.1 \ln(CP) + 0.5 \text{ [%]} \quad (3.81.)$$

Palielinot cietes piedevu 0.05...0.5%, nobirums samazinās par 44% ($p < 0.05$), turpinot palielināt piedevu 1...2%, nobirums samazinās vēl par 27% ($p > 0.05$, tātad nebūtiski). Skaitliskos rezultātus apliecina arī praktiskie novērojumi darba gaitā – paraugi ar minimālu cietes piedevu putēja ievērojami mazāk, nekā paraugi bez saistvielas. Samazinot šķiedru plātnes nobirumu, var ietekmēt reālā produkta kvalitāti, atvieglot transportēšanu un iestrādi būvkonstrukcijās. Samērojot piedevas izmaksas un iegūto efektu, secināts, ka optimālais cietes piedevas daudzums produktā ir 0.1...0.5%. Datu apstrāde liecina par cietes piedevas kā būtiska faktora ($p < 0.05$) uz nobirumu ietekmi, kā arī šos divus faktoros vieno cieša un būtiska korelācija $r = 0.86$ ($p < 0.05$).

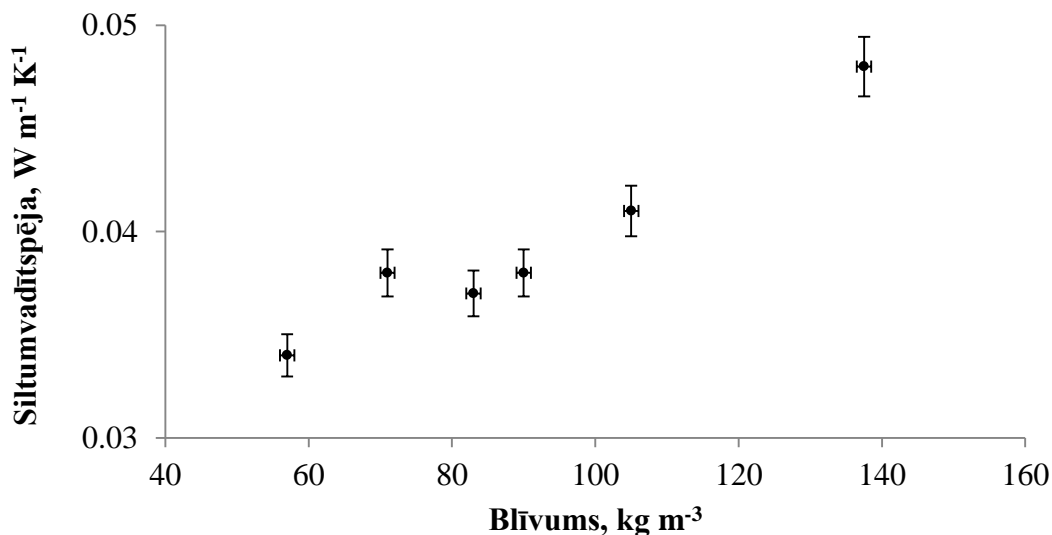
Siltumvadītspēja

Ir zināms, ka materiāla siltumvadītspēju ietekmē materiāla veids, mitrums un blīvums (Abdou et al., 2013). Visi promocijas darbā pētītie plātņu modeļi veidoti no B koksnes TMM šķiedrām, pirms testēšanas kondicionēti vienādos apstākļos, tādēļ vienīgais to siltumvadītspēju (λ) ietekmējošais parametrs ir blīvums (sk. 3.75.att.),

¹ Avots: <http://www.aroundlatvia.lv/lv/dblt2.html>; [skatīts 06.02.2016.]

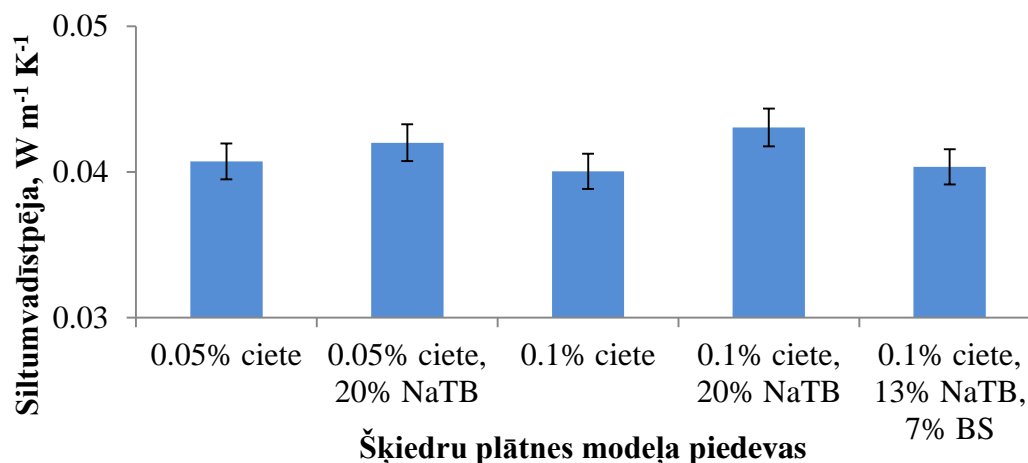
kuram palielinoties līdz 140 kg m^{-3} , pieaug arī λ saskaņā ar lineāras sakarības modeli (sk. 3.82.; $R^2 = 0.94$).

$$\lambda = 0.0002 \rho + 0.0243 \quad (3.82.)$$



3.75.att. Bērza koksnes serdeņu termomehāniskā procesā iegūtu šķiedru plātnes modeļa siltumvadītspējas atkarība no blīvuma.

Secinājums par to, ka piedevu lietošana neatstāj būtisku ietekmi uz modeļa blīvumu, ļauj prognozēt, ka nebūtiski tiks ietekmēta arī siltumvadītspēja. Rezultāti liecina, ka, cietes piedevai nepārsniedzot 0.1% un pārējo piedevu kopsumma nav lielāka par 20%, šķiedru plātnes siltumvadītspēja būtiski nemainās (sk. 3.76.att.), paliekot robežās $0.040 \dots 0.043 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, kas ir pietiekami, lai materiāls varētu tikt uzskatīts par izolējošu (Hurtado et al., 2016; Asdrubali et al., 2015; Wegerer et al., 2015), kā arī ir līdzvērtīga tirgū pieejamo koksnes šķiedru plātņu siltumizolācijas īpašībām, kas apskatītas promocijas darba 1.3.2. nodaļas 1.2.tabulā.



3.76.att. Bērza šķiedru plātņu siltumvadītspējas atkarība no piedevu daudzuma un veida:

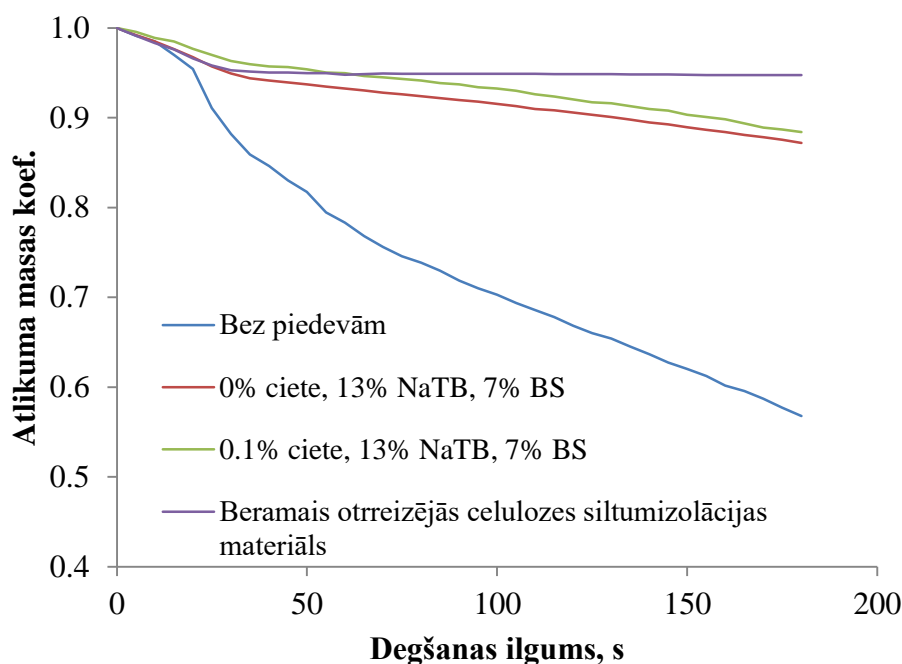
NaTB – nātrija tetraborāts; BS – borskābe.

Iegūto skaitlisko vērtību statistiskais izvērtējums liecina, ka cietes piedevai kā faktoram tomēr ir ietekme ($p < 0.5$) uz plātnes siltumvadītspēju, kā arī šie faktori savstarpēji cieši korelē ($r = 0.94$; $p < 0.05$).

Ugunsreakcija

Koksne visur pasaulē tiek izmantots kā kurināmais, līdz ar to nav šaubu, ka koksnes šķiedra ir ļoti uzliesmojošs un degošs materiāls. Ja šķiedru materiālu izmantošanas mērķis ir iestrāde būvkonstrukcijā, tad ugunsreakcija ir jāuzlabo vismaz līdz tādām līmenim, ka konkrētais materiāls nav ugunsgrēka iniciācijas vieta uzliesmošanas gadījumā. Ugunsreakcijas noteikšanā kā salīdzināmais paraugs tika izmantots tirgū pieejamais beramais otrreizējo celulozes šķiedru siltumizolācijas materiāls. Ugunsreakcijas noteikšanai tika lietota laboratorijā izstrādāta metode (sk. 2.2.2. nodaļu), kura balstās uz parauga gravimetrisku izvērtējumu tā degšanas procesā.

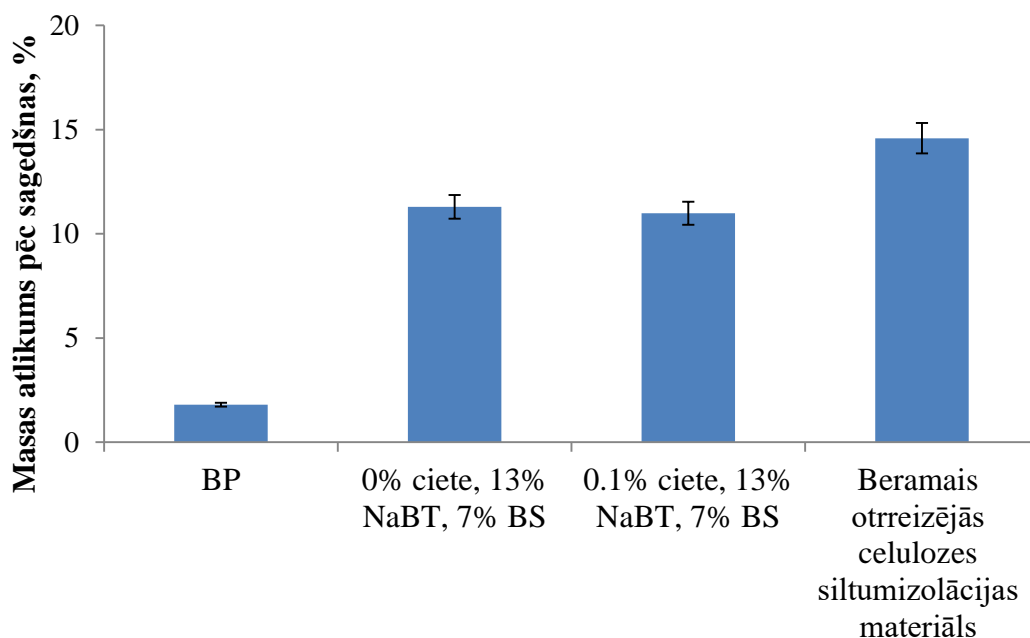
Šķiedru plātnes modeļa paraugs bez piedevām aizdegās liesmas pielikšanas brīdī, dega ar liesmu, strauji zaudējot masu (sk. 3.77.att), turpināja degt un gruzdēt līdz masas atlikumam 2% (sk. 3.78.att).



3.77. att. Bērza šķiedru plātnes modeļa un beramā otrreizējās celulozes siltumizolācijas materiāla atlikuma masas koeficienta izmaiņas degšanas laikā: NaTB – nātrija tetraborāts; BS – borskābe.

Pievienojot NaTB un BS, degšana ar liesmu netiek novērota ne tiešas liesmas iedarbībā, ne tālākas gruzdēšanas laikā. NaTB un BS zināmi kā koksnes ugunsizturības uzlabotāji, tie neļauj degt ar atklātu liesmu un pat slāpē to, jo savas relatīvi zemās kušanas temperatūras (743°C NaTB un 171°C BS) dēļ kūst un veido plēvveida kārtu uz tā materiāla virsmas, kurā ir iestrādāti vai kuram uzklāti. Tā ir barjera deggāzēm, kas augstas temperatūras iedarbības rezultātā izdalās no koksnes materiāliem. NaTB vairāk iedarbojas uz liesmas ierobežošanu, bet var veicināt gruzdēšanu, turpretī BS ierobežo gruzdēšanu, tāpēc šos antipirēnus parasti izmanto kopā (LeVan, Tran, 1990).

Pēc antipirēnu pievienošanas šķiedru masai, parauga masas zudums (sk. 3.78.att.) ir daudz lēnāks un masas atlikums pēc gruzdēšanas ~11%, kas izskaidrojams ar neorganiskas izcelsmes piedevu klātbūtni. Salīdzinot rezultātus ar beramo siltumizolācijas materiālu, redzams, ka plātnes modelim ar 20% pretdegšans piedevām praktiski līdzvērtīgas īpašības gan degšanas sākumposmā, gan kopējā masas zuduma aspektos.



3.78.att. Bērza šķiedru plātnes modeļa un beramā otrreizējās celulozes siltumizolācijas materiāla masas atlikums pēc ugunsizturības testa:

NaTB – nātrija tetraborāts; BS – borskābe.

Apkopojot KŠP pētījumā iegūtos rezultātus, secināms, ka no B koksnes atlikumiem ir iespējams izdalīt šķiedras, kuru saistīšanās spējas ir pietiekamas šķiedru plātņu formēšanai, bet, pievienojot cietes piedevu, saistīšanās spējas tiek uzlabotas. Tas ir veids, kā ne tikai iegūt pieprasītu siltumizolācijas produktu, bet arī uzlabot kokrūpniecības atlikumu izmantošanu ekonomiski ienesīgākā veidā. Šobrīd lielākā daļa kokrūpniecības atlikumu tiek izmantoti enerģijas iegūšanai (Barisa et al., 2013), bet to izmantošanas pievienoto vērtību iespējams paaugstināt, ražojot citus produktus, turklāt arī īpašības uzlabojošas piedevas izvēloties no vietējas izcelsmes dabīgu produktu klāsta.

Apakšnodaļas secinājumi

Celulozes nanodaļiņas

No AH šķiedrām ar jonu šķidrums palīdzību iegūto celulozes pievienošana mehāniski apstrādātām jeb fibrillētām šķiedrām samazina to īpatnējo virsmu, tātad to saistīšanās spējas, turklāt – jo lielāks piedevas apjoms, jo zemāki rezultāti.

Neliels piedevas daudzums uzlabo atlējuma gludumu, jo savu izmēru dēļ gan CND, gan iespējama MKC atlikums saistās ar šķiedrām, un nesaistījušās daļiņas aizpilda brīvās vietas, uzlabojot produkta gludumu. Palielinot piedevas daudzumu produktā, daļiņas nevienmērīgi izkārtoties starp šķiedrām, palielina šķiedru produktu VR. Līdzīgu iemeslu pēc uzlabojas šķiedru produktu gaisa caurplūdes īpašības.

Secināts, ka notiek gan piedevas daļiņu saistīšanās ar šķiedrām, gan tās atrodas atlējumā nesaistītā, iespējams, agregātu formā.

Ciete

TMM šķiedru saistīšanās spējas atlējumos palielinās par 31%, pievienojot 0.4% cieti; par 71%, ja piedevu kompozīcija sastāv no cietes un NaBT un par 85%, ja kompozīcijai pievieno BS. Cietes piedeva 0.1...0.5 % apjomā uzlabo TMM šķiedru saistīšanās spējas arī šķiedru plātnē, par 44% samazinās šķiedru plātņu putekļošanās un uzlabojas šķiedru smalknes piesaiste plātnē, kas ir svarīgi no TMM nefrakcionētas masas pilnīgas izmantošanas viedokļa.

Šķiedru plātņu ar cietes piedevām siltumvadītspējas koeficients ir $0.040...0.043 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, kas ir pietiekami, lai materiāls varētu tikt uzskaitīts par izolējošu. Pievienojot NaTB un BS, šķiedru plātnes ugunsreakcija uzlabojas līdz beramā otrreizējas celulozes siltumizolācijas materiāla līmenim. Šķiedru iegūšana no kokrūpniecības blakusproduktiem ir veids, kā izmantot tos ekonomiski ienesīgākā veidā. Šobrīd lielākā daļa kokrūpniecības atlikumu tiek izmantoti enerģijas iegūšanai, bet to izmantošanas pievienoto vērtību iespējams paaugstināt, ražojot citus produktus, turklāt arī īpašības uzlabojošas piedevas izvēloties no vietējas izcelsmes dabīgu produktu klāsta.

3.5. Pētījumu rezultātu kopsavilkums

Balstoties uz 3.1. – 3.4. nodaļā apkopotajiem pētījumu rezultātiem, var secināt:

Šķiedras koksne

A un AH koksne ir līdzīga pēc struktūras un uzbūves - trauku summārais laukums attiecībā pret koksnes laukumu 23.2...24.7%, trauka vidējais diametrs 61...62.3 μm un laukums 3348...3517 μm^2 . Morfoloģisko mērījumu līdzība abu apšu sugu starpā ļauj prognozēt līdzīgas izdalītu šķiedru saistīšanās spēju īpašības, kas šajā gadījumā ir AH priekšrocība, jo tā ir produktīvāka pieauguma ziņā. Tomēr bija nepieciešams salīdzināt abu sugu šķiedru saistīšanās spēju īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes laikā.

Salīdzinot Pp un Kp struktūru, konstatētas abām sugām kopīgas atšķirības agrīno un vēlīno šķiedru struktūrā, kā arī šķiedru diametra un sienas biezuma pieaugums virzienā no serdes uz mizu. Vidēji Kp šķiedras ir ar 3% mazāku diametru un par 5% biezākām sienām, bet Pp šķiedras lumena diametrs ir par 5 % lielāks nekā Kp. Paredzams Kp šķiedru labākas saistīšanās spēja, salīdzinot ar Pp.

No koksnes izdalītas šķiedras

Šķiedru izdalīšanas metodes veids būtiski ietekmē izdalīto šķiedru īpašības. Ar mehāniskām metodēm no B koksnes serdeņiem izdalīta šķiedru masa nav homogēna izmēru ziņā, tā satur daudz smalknes – 22.7% KTM un 29.5% TMM gadījumos, tomēr lielāko masas daļu sastāda frakcija ar izmēriem 0.5...2 mm. Izmantojot šo masu šķiedru produktu veidošanai, jāparedz vai nu mehāniski izdalīto šķiedru frakcionēšana pirms lietošanas un katras iegūtās frakcijas izvērtēta novirzīšana cita galaprodukta iegūšanai vai arī jāizmanto metodes un tehnoloģijas, kas paredz visu daļiņu iesaisti, bet ar nosacījumu, ka tas nepasliktina produkta īpašības.

Koka sugai kā faktoram ir būtiska ietekme ķīmisko metodi izdalīto šķiedru izmēru, smalknes daudzumu, formu un lignīna saturu. Koksnes bioloģisko atšķirību dēļ SK šķiedras ir garākas par LK šķiedrām. No aplūkotām LK sugām garākās šķiedras ir B. Konstatētas atšķirības šķiedru īpašību ziņā starp īpaši salīdzināmajām priežu un apšu sugām, kas apstiprināja tālāka pētījuma nepieciešamību, lai izzinātu to atšķirības šķiedru mehāniskās apstrādes procesā un saistīšanās spēju uzlabošanas iespējas. Ar

ķīmisko metodi izdalīto šķiedru virsmas īpašības (gludums, nebojātība) liecina, ka, lai iegūtu augstākus saistīšanās spējas rādītājus, nepieciešams palielināt šķiedru virsmas laukumu. Tā kā 3.1. un 3.2.2. nodaļā apskatītie LK rezultāti liecina par nebūtiskām atšķirībām A un AH struktūras un šķiedru īpašību starpā, sagaidāms, ka trauku fragmentu klātbūtne abos gadījumos radīs vienādas izmaiņas saistīšanās spēju raksturojošajās īpašībās.

Mehāniskas priekšapstrādes ietekme

Šķiedru īpašības

Mehāniski apstrādātām šķiedrām vizuāli var vērot pakāpenisku P-S₁ slāņu atdalīšanos un fibrillēšanos. Ja ārējā fibrillēšanās ir novērojama vizuāli, tad par iekšējo liecina ūdens noturības koeficienta palielināšanās. Būtiski mainās gan lapkoku, gan skujkoku šķiedru forma, bet kā šķiedru īpašību maiņas paņēmieni malšana efektīvāk iedarbojas uz SK šķiedrām. Pēc 21000 n_{PFI} malšanas smalknes daudzums SK šķiedrās divkārtšojas, bet LK šķiedru masā pieaug par 23%. SK šķiedru vidējais garums pēc 21000 n_{PFI} malšanas samazinās par 13%, bet LK šķiedru vidējais garums tikai par 6%. Šķiedru platums abos gadījumos samazinās nebūtiski. Šķiedras fibrillēšanās un smalknes rašanās rezultātā palielinās tās īpatnējā (aktīvā) virsma, bet starp mehāniskās apstrādes iedarbības kvantitatīvajiem parametriem un –OH grupu daudzumu paraugā noteiktais korelācijas koeficients ir 0.99. LK šķiedru maluma grāda rezultātu pieaugumu skaidro lineārās regresijas modelis, bet SK šķiedras uz mehānisko iedarbību respondē citādi – maluma grāds pētāmajā apgabalā pieaug eksponenciālā formā: LK gadījumā nepieciešams mazāks enerģijas patēriņš, lai iniciētu šķiedru formas, virsmas un struktūras izmaiņas.

Turpinot savstarpēji salīdzināt priežu sugu šķiedru izmaiņas, konstatēts, ka Pp šķiedrām piemīt īpašības, kas liecina par to vieglāku apstrādājamību un potenciāli mazāku enerģētisko ieguldījumu, lai panāktu šķiedru – tāpat arī to produktu - īpašību maiņu. Arī abu apšu sugu šķiedras atšķirīgi reaģē uz mehānisko apstrādi, A šķiedras uzrāda augstāku maluma grādu pie vienādas malšanas intensitātes, tāpat tām nepieciešams mazāka mehāniskā apstrāde, lai sasniegtu optimālu maluma pakāpi.

Lai iegūtu pietiekošu šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanai, pētīto sugu šķiedras nepieciešams malt 7000...14000 n_{PFI} jeb enerģijas patēriņu 2311...4778 kWh uz 1 tonnu šķiedru masas.

Šķiedru saistīšanās spēju novērtējums to produktos

Mehāniskās apstrādes jeb malšanas ietekmē uzlabojas šķiedru saistīšanās spējas, par ko liecina 3.3.2. nodaļā aprakstītās iegūto šķiedru atlējumu īpašību izmaiņas. Pētīto parametru izmaiņu virziens (uzlabošanās – pasliktināšanās) un intensitāte ir atšķirīga, bet visos gadījumos novērojama loģiska un skaitliska korelācija ar šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanu.

Fizikāli mehāniskās īpašības

Šķiedru mehāniskās apstrādes ietekmē uzlabojas gan SK, gan LK šķiedru produktu fizikāli mehāniskās īpašības. Pētījumi uzrāda, ka, lai sasniegtu biroja papīram nepieciešamās īpašības, šķiedras nepieciešams malt 7000...14000 n_{PFI}.

Visu Pp un Kp atlējumu fizikāli mehānisko īpašību salīdzināšanas daļu vieno tendence, ka Kp ar zemāku rezultātu nemaltu šķiedru gadījumā izvīzās vadībā pēc mehāniskās apstrādes. Tas liecina, ka pēc mehāniskās apstrādes uzsākšanas Kp šķiedru saistīšanās potenciāls attīstās straujāk, kaut arī to sākotnējā saistīšanās spēja ir zemāka.

A un AH produktu mehāniskā stiprība malšanas ietekmē pieaug saskaņā ar lineārās regresijas modeli, bet atšķirības abu sugu starpā ir nebūtiskas.

Gaisa caurlaidība

Šķiedru mehāniskās apstrādes ietekmē palielinās produktu gaisa caurlaidības pretestība. SK šķiedru produktu GCP izmaiņas izskaidro eksponenciālās regresijas modelis, bet LK šķiedru gadījumā piemērojamāks ir lineārās regresijas modelis.

Sākotnēji abu priežu šķiedru produktu GCP neatšķiras, bet pēc 21000 n_{PFI} šķiedru malšanas Kp GCP ir lielāka nekā Pp. Priežu šķiedru produkti var tikt rekomendēti tādu produktu ražošanai, kam pie augstas gaisa caurlaidības nepieciešama arī augsta stiprība.

Apses šķiedru produktiem ir zemāka gaisa caurlaidība gan nemaltu šķiedru gadījumā, gan pēc mehāniskās apstrādes veikšanas.

Virsmas īpašības

Lai iegūtu pietiekamu VR, gan SK, gan LK šķiedras nepieciešams mehāniski apstrādāt vismaz 7000 n_{PFI}, bet, veicot šķiedru mehānisku apstrādi 21000 n_{PFI}, SK produktu virsmas gludums pieaug par 75%, LK – par 54%.

Salīdzinot abas priežu sugas, Kp šķiedru atlējumi ir būtiski gludāki pēc visiem pētītajiem mehāniskās apstrādes posmiem

A un AH šķiedru atlējumu VR samazinās nevienmērīgi, turklāt abām sugām līdzīgi.

Pp un Kp šķiedru atlējumu VS rezultāti neatšķiras, izņemot pēc 21000 n_{PFI} apstrādes, kad Kp šķiedru produktu VS ir būtiski augstāka.

Ūdens uzsūcamība

Pieaugot šķiedru mehāniskai apstrādei, samazinās gan SK, gan LK šķiedru atlējumu ŪUS, tomēr tā nav pietiekama, un bez piedevu pievienošanas nevar panākt pietiekami augstu hidrofobitāti.

Priežu sugu šķiedru atlējumu ŪUS izmaiņas šķiedru malšanas rezultātā ir līdzīgas, rezultāti nav būtiski atšķirīgi.

A un AH šķiedru atlējumu ŪUS izmaiņas malšanas ietekmē ir vienāda, turklāt zemāka, nekā B šķiedru atlējuma rezultāts.

Optiskās īpašības

Gan SK, gan LK atlējumi pēc šķiedru malšanas izskatās tumšāki, to pierāda gan baltuma, gan gaismas izkliedes koeficienta rezultātu samazināšanās.

Pēc 7000..21000 n_{PFI} šķiedru mehāniskās apstrādes Pp šķiedru atlējumi ir būtiski baltāki par Kp šķiedru atlējumiem, bet nemaltu šķiedru produktu starpā nav būtiskas atšķirības

A un AH šķiedru atlējumu optisko īpašību rezultātu atšķirības svārstās, atkarībā no n_{PFI}, tomēr tās nav būtiskas nevienā no posmiem. Apšu šķiedru atlējumi kopumā ir baltāki par B šķiedru atlējumiem.

Neviens no pētītajiem šķiedru atlējumiem neuzrāda biroja papīram nepieciešamo baltumu. Lai to paaugstinātu, nepieciešama šķiedru balināšana.

Piedevu lietošanas ietekme

Celulozes nanodaļiņu piedeva

No AH šķiedrām ar jonu šķidrums palīdzību iegūto celulozes pievienošana mehāniski apstrādātām jeb fibrillētām šķiedrām samazina to īpatnējo virsmu, tātad to saistīšanās spējas, turklāt – jo lielāks piedevas apjoms, jo zemāki rezultāti.

Neliels piedevas daudzums uzlabo atlējuma gludumu, jo savu izmēru dēļ gan CND, gan iespējama MKC atlikums saistās ar šķiedrām, un nesaistījušās daļiņas aizpilda brīvās vietas, uzlabojot produkta gludumu. Palielinot piedevas daudzumu produktā, daļiņas nevienmērīgi izkārtoties starp šķiedrām, palielina šķiedru produktu VR. Līdzīgu iemeslu pēc uzlabojas šķiedru produktu gaisa caurplūdes īpašības.

Secināts, ka ievadītās piedevas daļiņas gan saistās ar šķiedrām, gan ir atlējumā nesaistīti, iespējams, agregātu formā.

Cietes piedeva

TMM šķiedru saistīšanās spējas atlējumos palielinās par 31%, pievienojot 0.4% cieti; par 71%, ja piedevu kompozīcija sastāv no cietes un NaTB un par 85%, ja kompozīcijai pievieno BS. Cietes piedeva 0.1...0.5 % apjomā uzlabo TMM šķiedru saistīšanās spējas arī šķiedru plātnē, par 44% samazinās šķiedru plātņu putekļošanās un uzlabojas šķiedru smalknes piesaiste plātnē, kas ir svarīgi no TMM nefrakcionētas masas pilnīgas izmantošanas viedokļa.

Šķiedru plātņu ar cietes piedevām siltumvadītspējas koeficients ir 0.040...0.043 W m⁻¹ K⁻¹, kas ir pietiekami, lai materiāls varētu tikt uzskaitīts par izolējošu. Pievienojot NaTB un BS, šķiedru plātnes ugunsreakcija uzlabojas līdz beramā otreizējas celulozes siltumizolācijas materiāla līmenim. Šķiedru iegūšana no kokrūpniecības blakusproduktiem ir veids, kā izmantot tos ekonomiski ienesīgākā veidā. Šobrīd lielākā daļa kokrūpniecības atlikumu tiek izmantoti enerģijas iegūšanai, bet to izmantošanas pievienoto vērtību iespējams paaugstināt, ražojot citus produktus, turklāt arī īpašības uzlabošanas piedevas izvēloties no vietējas izcelsmes dabīgu produktu klāsta.

Apkopojot visas iegūto pētījumu rezultātus un no tiem izrietošos secinājumus, ir skaidrs, ka promocijas darba sākumā izvirzītā hipotēze - no Latvijā augušas koksnes izdalītu šķiedru saistīšanās spējas iespējams uzlabot, pielietojot šķiedru mehānisku priekšapstrādi un/vai pievienojot no koksnes un citiem dabīgas izcelsmes resursiem iegūtas piedevas - ir guvusi apstiprinājumu.

4.SECINĀJUMI

Promocijas darba ietvaros ar mehānisko un ķīmiskās metožu palīdzību no 5 Latvijā augošu koku sugu - parastās priedes (*Pinus sylvestris* L.), introducētās Klinškalnu priedes (*Pinus contorta* Dougl. var. *Latifolia* Engelm), bērza (*Betula pendula* Roth.), parastās apses (*Populus tremula* L.) un Latvijā selekcionētā apšu hibrīda (*Populus tremuloides* Michx. X *Populus tremula* L.) koksnes saskaņā ar darba mērķi un darba uzdevumiem tika izdalītas šķiedras, noteikta mehāniskās apstrādes un piedevu lietošanas ietekme uz to saistīšanās spējām. Šī mērķa sasniegšanai, tika veidoti šķiedru produkti – šķiedru atlējumi un šķiedru plātnes. Kā piedevas tika izmantotas no apšu hibrīdu koksnes ar jonu šķidrums metodes palīdzību iegūtas celulozes nanodaļiņas un Latvijā ražota kartupeļu ciete.

Pamatojoties uz veiktajiem pētījumiem saskaņā ar darba mērķi un uzdevumiem, secināts:

1. izdalīšanas metode un koka suga būtiski ietekmē izdalīto šķiedru frakcionālās, ķīmiskās un virsmas īpašības, no kurām savukārt ir atkarīgas to saistīšanās spējas;
2. ar ķīmisko metodi izdalītām šķiedrām ir relatīvi gluda virsma, kas paredz nepieciešamību pēc to mehāniskas priekšapstrādes saistīšanās spēju uzlabošanai;
3. no bērza koksnes serdeņiem ar mehāniskajām metodēm izdalīto šķiedru lielā smalknes satura (22.7% KTTMM un 29.5% TMM) dēļ jāparedz vai nu frakcionēšana pirms lietošanas vai jāuzlabo šķiedru saistīšanās spējas smalknes piesaistei masā;
4. šķiedru mehāniskās apstrādes ietekmē būtiski ($p < 0.05$) uzlabojas par šķiedru saistīšanos atbildīgās īpašības: šķiedru aktīvā virsma, -OH grupu daudzums, smalknes daudzums masā;
5. salīdzinot priežu sugas, mehāniskās apstrādes ietekme efektīvāk uzlabo introducētās Klinškalnu priedes šķiedru saistīšanās spējas;
6. apses šķiedrām nepieciešams īsāks mehāniskās apstrādes laiks nekā apšu hibrīda šķiedrām, lai sasniegtu vienādas šķiedru saistīšanās spējas;
7. šķiedru mehāniskā apstrāde (malšana): būtiski ($p < 0.05$) paaugstina šķiedru produktu mehāniskās īpašības (parastā priede<Klinškalnu priede; apse=apšu hibrīds); samazina gaisa caurlaidību (parastā priede>Klinškalnu priede; apse<apšu hibrīds); palielina virsmas gludumu (parastā priede<Klinškalnu priede; apse=apšu hibrīds); samazina ūdens uzsūcamību (parastā priede=Klinškalnu priede; apse=apšu hibrīds); samazina baltumu un gaismas izkliedi (parastā priede>Klinškalnu priede; apse=apšu hibrīds);
8. no apses hibrīdu koksnes ar jonu šķidrums metodi iegūtās celulozes nanodaļiņas pasliktina šķiedru saistīšanās spējas;
9. cietes piedeva 0.1...0.5 % apjomā būtiski ($p < 0.05$) uzlabo TMM šķiedru saistīšanās spējas gan šķiedru atlējumos, gan plātnēs: par 44% samazinās šķiedru plātnes putekļošanās un uzlabojas šķiedru smalknes piesaiste.

Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem un izdarītajiem secinājumiem, var apgalvot, ka promocijas darba mērķis ir sasniegts, un izvirzītā hipotēze - no Latvijā augošas koksnes izdalītu šķiedru saistīšanās spējas uzlabojas, pielietojot šķiedru mehānisku priekšapstrādi un/vai pievienojot no koksnes un citiem dabīgas izcelsmes resursiem iegūtas piedevas – ir apstiprinājies.

5. REKOMENDĀCIJAS

1. Šķiedru iegūšanai ieteicams izmantot produktīvu koku sugu - Klinškalnu priedes vai apšu hibrīdu klonu - koksni.
2. Optimizēt koksnes šķiedru mehāniskas apstrādes laiku, ņemot vērā koksnes sugu un potenciālā produkta vēlamās īpašības.
3. Kokrūpniecības atlikumus ieteicams izmantot augstas pievienotās vērtības - kokšķiedru plātņu - ražošanā ar mitro paņēmieni uzreiz pēc sašķiedrošanas
4. Ieteicamais cietes piedevas daudzums TMM šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanai un smalknes piesaistei šķiedru plātnē ir 0.1...0.5 %.

IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Ai J., Tschirner U. (2010) Fiber length and pulping characteristics of switchgrass, alfalfa stems, hybrid poplar and willow biomasses. *Bioresource Technology*, No. 101, p. 215-221.
2. Abdou A., Budaiwi I. (2013) The variation of thermal conductivity of fibrous insulation materials under different levels of moisture content. *Construction and Building Materials*, No. 43, p. 533–544.
3. Adel A.M., Abd El-Wahab Z.H., Ibrahim A.A., Al-Shemy M. T. (2010) Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource Technology*, No. 101, p. 4446-4455.
4. Akhtar M., Scott G.M., Swaney R.E., Shipley D.F. (2000) Biomechanical pulping: a mill-scale evaluation. *Resources, Conservation and Recycling*, No. 28 (3-4), p. 241–252.
5. Alén R. (2007) Introduction to papermaking. **In:** *Papermaking Chemistry*. Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy. Alén R. (ed.) 239 p.
6. Ashori A., Nereida C.N., Faria M., Hamzeh Y. (2013) Effect of chitosan and cationic starch on the surface chemistry properties of bagasse paper. *International Journal of Biological Macromolecules*, No. 58, p. 343 – 348.
7. Asdrubali F, D'Alessandro F., Schiavoni, S. (2015) A review of unconventional sustainable building insulation materials. *Sustainable Materials and Technologies*, No.4, p.1-17.
8. Avolio R., Bonadies I., Capitani D., Ericco M.E., Gentile G., Avella M. (2012) A multitechnique approach to asses the effect of ball milling on cellulose, *Carbohydrate Polymers*, 87, 265-273.
9. Banavath H. N., Bhardwaj N.K., Ray A.K. (2011) A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps. *Bioresource Technology*, No.102(6), p. 4544-4551.
10. Barisa A., Cimdina G., Romagnoli F., Blumberga D. (2013) Potential for bioenergy development in Latvia: future trend analysis. *Agronomy Research*, No.11(2), p.275–282.
11. Berggren R., Molin U., Berthold F., Lennholm H., Lindstrom M. (2003) Alkaline degradation of birch and spruce: influence of degradation conditions on molecular mass distributions and fibre strength. *Carbohydrate Polymers*, No.51, p. 255–264.
12. Bhardwaj N.K., Hoang V., Nguyen K.L. (2007) A comparative study of the effect of refining on physical and electrokinetic properties of various cellulosic fibres. *Bioresource Technology*, No.9 (8), p. 1647–1654.
13. Biermann J. (1996) *Handbook of pulping and papermaking* (2nd ed.). California: Academic Press, 754 p.
14. Biziks V. (2011) Lapkoku koksnes īpašību uzlabošana ar termiskās apstrādes paņēmienu. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga.:RTU, 33 lpp.
15. (de) Borst K., Bader T.K. (2014) Structure–function relationships in hardwood – Insight from micromechanical modelling. *Journal of Theoretical Biology*, No.345, p. 78–91.
16. Brinchi L., Cotana F., Fortunati E., Kenny J.M. (2013) Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, No.94, p.154–169.

17. Brodin F.W., Theliander H. (2013) A comparison of softwood and birch kraft pulp fibers as raw materials for production of TEMPO-oxidized pulp, MFC and superabsorbent foam. *Cellulose*, No.20, p.2825–2838.
18. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.J. (1928) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Am. Chem. Soc.*, No.60, p.309-319.
19. Buchert J., Tenkanen M., Kantelinen A., Viikari L. (1994) Application of xylanases in the pulp and paper industry. *Bioresource Technology*, No.50(1), p.65-72.
20. Campbell W.B. (1959) The Mechanism of Bonding. *Tappi Journal*, No. 42(12), p.999-1001.
21. Carrasco G.C. (2011) Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Research Letters*, No.6(417) [Tiešsaiste]. [Skatīts 14.02.2016.]. Pieejams: <http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/417>
22. Chazeau L., Terech P., Cavallé J. Y. (1999) A Small-Angle Scattering Study of Cellulose Whiskers in Aqueous Suspensions. *Macromolecules*, No.32, p. 1872–1875.
23. Chen Y., Sarkanen S. (2003) Macromolecular lignin replication: A mechanistic working hypothesis. *Phytochemistry Reviews*, No. 2, p. 235-255.
24. Chen Y., Wan J., Zhang X., Ma Y., Wang Y. (2012) Effect of beating on recycled properties of unbleached eucalyptus cellulose fiber. *Carbohydrate Polymers*, No.8(1), p. 730-736.
25. Cratty C. (2016) The artistic possibilities of cellulosic fibers. *Bioresources*, No.11(2), p. 2968-2971.
26. Cui L., Meddeb-Mouelhi F., Laframboise F., Beauregard M. (2015) Effect of commercial cellulases and refining on kraft pulp properties: Correlations between treatment impacts and enzymatic activity components. *Carbohydrate Polymers*, No.115, p. 193–199.
27. Dang V.Q., Bhardwaj N.K., Hoang V., Nguyen K.L. (2007) Determination of lignin content in high-yield kraft pulps using photoacoustic rapid scan Fourier transform infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, No. 68(3), p.489-494.
28. Donaldson L.A. (2001) Lignification and lignin topochemistry: an ultrastructural view. *Phytochemistry*, No.57, p. 859-873.
29. Eriksen O., Syverud K., Gregersen O. (2008) The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, No.23 (3), p. 299-304.
30. Faessel M., Delisee C., Bos F., Castera P. (2005) 3D Modelling of random cellulosic fibrous networks based on X-ray tomography and image analysis. *Composites Science and Technology*, No.65, p. 1931–1940.
31. Faix O., Böttcher J. H. (1992) The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, Np.50 , p.221 -226.
32. Faix O. (1992) Fourier transform infrared spectroscopy. **In:** Methods in lignin chemistry. Springer-Verlag, Heidelberg. Lin S.Y., Dence C.W. (eds.) p. 83–109.
33. Fengel D., Wegener G. (2003) *Wood - chemistry, ultrastructure, reaction*. Berlin: Walter de Gruyter. 613 p.

34. Ferrer A., Quintana E., Filpponen I., Solala I., Vidal T., Rodríguez A., Laine J., Rojas O.J. (2012) Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. *Cellulose*, No.19, p. 2179–2193.
35. Francis R.C., Hanna R.B., Shin S.J., Brown A.F., Riemenschneider D.E. (2006) Papermaking characteristics of three *Populus* clones grown in the north-central United States. *Biomass Bioenergy*, No.30, p.803-808.
36. Fukazawa K., Imagawa H. (1983) Ultraviolet and fluorescence microscopic studies of lignin. **In:** *Proceedings of International symposium on wood and pulping chemistry*. Japanese Technical Association of the Pulp and Paper Industry 1(2), p.14-19.
37. Gamelas J., Santos J., Ferreira P.J. (2011) Surface energetics of Common Pulps I and II by Inverse Gas Chromatography. **In:** *Fine structure of papermaking fibres, the final report of COST Action E54*. COST Office 2011. Ander P., Bauer W., Heinemann S., Kallio P., Passas R., Treimanis A. (eds), p. 39-50.
38. Gardner D.J., Oporto G.S., Millsa R., Samirb A.S.A. (2008) Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology*, No.22, p. 545–567.
39. Garmaroody E.R., Resalati H., Fardim P., Hosseini S.Z., Rahnama K., Saraeeyan A.R., Mirshokraee S A. (2011) The effects of fungi pre-treatment of poplar chips on the kraft fiber properties. *Bioresource Technology*, No.102 (5), p. 4165-4170.
40. Garmaroody E.R., Resalati H., Fardim P. (2012) Modification of kraft pulp fibers by fungal pre-treatment of Iranian hornbeam chips. *International Biodeterioration & Biodegradation*, No.70, p.20-26.
41. Ghaffar S.H., Fan M. (2014) Lignin in straw and its applications as an adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, No.48, p.92 - 101.
42. Gharekhani S., Sadeghinezhad E., Kazi S.N., Yarmand H., Badarudin A., Safaei M.R., Zubir M.N.M. (2015) Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. *Carbohydrate Polymers*, No.115, p. 785–803.
43. González I., Boufi S., Pélach M.A., Alcalà M., Vilaseca F., Mutjé P. (2012) Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources*, No.7(4), p.5167-5180..
44. González K., Retegi A., González A., Eceiza A., Gabilondo N. (2015) Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, No.117, p.83-90.
45. Goring D.A.I., Timell T.E. (1962) Molecular weight of native celluloses. *Tappi*, No.45, p.454-460.
46. Grinfelds U., Skute M., Treimanis A. (2004) The properties of aspen and pine fibres as a result of different tree growth conditions. **In:** *Proceedings of 8th European Workshop on lignocellulosics and pulp*, Riga, Latvia, August 22-25, p. 365-367.
47. Grinfelds U., Skute M., Treimanis A. (2005) The properties of aspen and pine wood fibres as a result of different tree growth conditions. **In:** *Proceedings of the International Scientific Conference*, Jelgava, Latvia, 27-28 May, p. 68-71.
48. Grīnfelds U. (2012) Latvijas koku sugu piemērotība sulfātcelulozes ražošanai. Promocijas darbs, LLU, Jelgava, 117 lpp.

49. Gustafsson J., Lehto J. H., Tienvieri T., Ciovica L., Peltonen J. (2003) Surface characteristics of thermomechanical pulps; the influence of defibration temperature and refining. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* No.225, p. 95-104.
50. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. (2010) Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, No.110, p. 3479–3500.
51. Halvarsson S., Edlund H., Norgren M. (2008) Properties of medium-density fibreboard (MDF) based on wheat straw and melamine modified urea formaldehyde (UMF) resin. *Industrial Crops&Products*, No.28(1), p.37–46.
52. Halvarsson S., Edlund H., Norgren M. (2009) Manufacture of non-resin wheat straw fibreboards. *Industrial crops and products*, No.29, p.437–445.
53. Havimo M., Rikala J., Sirviö J., Sipi M. (2009) Tracheid cross-sectional dimensions in Scots pine (*Pinus sylvestris*) – distributions and comparison with Norway spruce (*Picea abies*). *Silva Fenn.*, No. 43 (4), p. 681–688.
54. He W., Wang M., Jin X., Song X. (2016) Cationization of Corncob Holocellulose as a Paper Strengthening Agent. *Bioresources*, No. 11(1), p. 1296-1306.
55. Hietala M., Mathew A.P., Oksman K. (2013) Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. *European Polymer Journal*, No.49 (4), p.950-956.
56. Hoang V., Nishi K., Bhardwaj N.K., Kien L., Nguyen A. (2005) FTIR method for determining the content of hexeneuronic acid (hexA) and Kappa number of a high-yield kraft pulp. *Carbohydrate Polymers*, No.61, p 5–9.
57. Hubbe M.A. (2006) Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – a review. *Bioresources*, No. 1(2), p.281-318.
58. Hubbe M.A., Pawlak, J.J., Koukoulou, A.A. (2008) Papers appearance: a review. *Bioresources*. No.3(2), p.627-665.
59. Huo D., Fang G., Yang Q., Han S., Deng Y., Shen K., Lin Y. (2013) Enhancement of eucalypt chips' enzymolysis efficiency by a combination method of alkali impregnation and refining pretreatment. *Bioresource Technology*, No.150, p. 73–78.
60. Hurtado P.L., Rouilly A., Vandenbossche V., Raynaud C. (2016) A review on the properties of cellulose fibre insulation. *Building and Environment*, No.96, p.170–177.
61. Irbe I., Sable I., Treimanis A., Jansons A., Grinfelds U. (2013) Variation in the tracheid dimensions of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and lodgepole pine (*Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm) trees grown in Latvia. *Baltic Forestry*, No.19(1), p. 120-127.
62. ISO 302 (2012) Pulps - Determination of Kappa number
63. ISO 2470-1 (2009) Paper, board and pulps - Measurement of diffuse blue reflectance factor - Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness)
64. ISO 5636-3 (2013) Paper and board - Determination of air permeance (medium range) -Part 3: Bendtsen method
65. ISO 8791-2 (2013) Paper and board - Determination of roughness/smoothness (air leak methods) - Part 2: Bendtsen method
66. ISO 9416 (2009) Paper - Determination of light scattering and absorption coefficients (using Kubelka-Munk theory)
67. ISO 16065-2 (2014) Pulps-Determination of fibre length by automated optical analysis-Part 2: Unpolarized light method
68. ISO 23714 (2014) Pulps -- Determination of water retention value (WRV)

69. Jansons Ā., Baumanis I., Sisenis L. (2009) Results of *Pinus contorta* Dougl. var *latifolia* Engelm. Provenance test in Latvia. **In:** *Book of abstracts of 5th international conference Research and Conservation of Biological Diversity in Baltic Region*, April 22 – 24, Daugavpils, Latvia, p. 58.
70. Jansons A., Sisenis L., Jansone L., Rieksts-Riekstins R. (2009a) Introduced coniferous trees for short-rotation biomass production plantations: case study of lodgepole pine (*Pinus contorta* Dougl. var *latifolia* Engelm.) in Latvia. **In:** *Book of abstracts of 3rd international conference Environmental Science and Education in Latvia and Europe*, October 23, LCESE, Riga, Latvia, pp. 39-40.
71. Joutsimo O. (2004) *Effect of mechanical treatment on softwood kraft fibre properties*: doctoral thesis. Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 57 pp.
72. Kangas H., Kleen M. (2004) Surface chemical and morphological properties of mechanical pulp fines. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, No.19(2), p. 191-199.
73. Kangas H., Pöhler T., Heikkurinen A., Kleen, M. (2004) Development of the mechanical pulp fibre surface as a function of refining energy. *Journal of Pulp and Paper Science*, No.30 (11), p. 298-306.
74. Kangas H., Suurnäkki A., Kleen, M. (2007) Modification of the surface chemistry of TMP with enzymes. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, No.22 (4), p. 415-423.
75. Kappel L., Hirn U., Bauer W., Schennach R. (2009) A novel method for the determination of bonded area of individual fiber-fiber bonds. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, No.24 (2), p.199-205.
76. Karnis A. (1994) The Mechanism of Fibre Development in Mechanical Pulping. *J. Pulp Pap. Sci.*, No.20, p.280-288.
77. Kataoka Y., Kondo T. (1998) FT-IR Microscopic Analysis of Changing Cellulose Crystalline Structure during Wood Cell Wall Formation. *Macromolecules*, No.31, p.760-764.
78. Keijsers E.R.P., Yılmaz G., van Dam J.E.G. (2013) The cellulose resource matrix. *Carbohydrate Polymers*, No.93 (1), p. 9-21.
79. Kibblewhite R.P., Bawden A.D. (1991) Fibre and fibre wall response to refining in softwood and hardwood kraft pulps. **In:** *Conference Current and future Technologies of refining*, December, United Kingdom, p.1-35.
80. Kinlock A.J. (1980) The science of adhesion part I: surface and interfacial aspects. *J. Mater. Sci.*, No.15, p. 2141-2166.
81. Kleen M., Kangas H., Laine, C. (2003) Chemical characterization of mechanical pulp fines and fiber surface layers. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, No.18 (4), p. 361- 368.
82. Kleen M., Räsänen H., Ohra-aho T., Laine C. (2001) Surface Chemistry of TMP Fibers and Fines. **In:** *Proceedings of Eleventh International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Nice, France, June, p. 255-258.
83. Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A. (2005) Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, No.44, p.3358 –3393.
84. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindstrom T., Ankerfors M., Gray D., Dorris A. (2011) Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie Int. Ed*, No.50 (24), p. 5438–5466.

85. Koljonen K., Osterberg M., Kleen M., Fuhrmann A., Stenius P. (2004) Precipitation of lignin and extractives on kraft pulp: effect on surface chemistry, surface morphology and paper strength. *Cellulose*, No.11, p.209–224.
86. Laka M., Chernyavskaya S. (2007) Obtaining microcrystalline cellulose from softwood and hardwood pulps. *BioResources*, No.2(3), p.583-589.
87. Lam E., Male K.B., Chong J.H., Leung A.C.W., Luong J.H.T (2012) Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose. *Trends in Biotechnology*, No.30 (5), p. 283-290.
88. Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. (2012) Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, No.90, p. 735–764.
89. Le Moigne N., Jardeby K., Navard P. (2010) Structural changes and alkaline solubility of wood cellulose fibers after enzymatic peeling treatment. *Carbohydrate Polymers*, No.79 (2), p. 325-332.
90. LeVan S.L., Tran H.C. (1990) The role of boron in flame-retardant treatments. **In:** *Proceedings of 1st International conference on wood protection with diffusible preservatives*, November 28–30, Nashville, TN. Madison, WI, Forest Products Research Society, Hamel M, (ed), No.47355, p.39-41.
91. Li X., Li Y., Zhong Z., Wang D., Ratto J.A., Sheng K., Sun X.S. (2009) Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein adhesive. *Bioresource Technology*, No.100, p. 3556–3562.
92. Liu Y., Li K., (2007) Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, No.27, p.59 - 67.
93. Liu Y., Wang H., Yu G., Yu Q., Li B., Mu X. (2014) A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. *Carbohydrate Polymers*, No.110, p. 415–422.
94. Liu W., Yang L., Lv X. (2015) High Permeability Filter Paper Prepared from Pulp Fiber Treated in NaOH/Urea/Thiourea System at Low Temperature. *Bioresources*, No.10(3), p.5620-5632.
95. Lecourt M., Sigoillot J.C., Petit-Conila M. (2010) Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality. *Process Biochemistry*, No.45, p.1274–1278.
96. Lumiainen J. (2000) Refining of chemical pulp. **In:** *Papermaking science and technology, papermaking. Part 1: stock preparation and wet end*. Jyväskylä: Gummerus Printing. Oy F., Paulapuro H. (Eds.), p.87–121.
97. Luukko K., Laine J., Pere, J. (1999) Chemical Characterization of Different Mechanical Pulp Fines. *Appita*, No.52, p.126-131.
98. LVS EN 204 (2002) Termoplastiskā līme kokam, izņemot būvniecību – Klasifikācija. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 8 lpp.
99. LVS EN ISO 534 (2012) Papīrs un kartons. Lokšņu biezuma, blīvuma un īpatnējā tilpuma noteikšana. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 13 lpp.
100. LVS EN ISO 536 (2012) Papīrs un kartons. Masas noteikšana uz laukuma vienību. Rīga: VSIA Latvijas standarts.
101. LVS EN ISO 638 (2009) Papīrs, kartons un celuloze. Sausnes satura noteikšana. Metode ar žāvēšanu krāsnī. Rīga, VISA Latvijas standarts.

102. LVS EN ISO 1924-2 (2009) Papīrs un kartons. Stiepes īpašību noteikšana. 2. daļa: Stiepšanas metode ar pastāvīgu pagarināšanās ātrumu (20 mm/min). Rīga: VSIA Latvijas standarts, 6 lpp.
103. LVS EN ISO 2758 (2014) Papīrs. Pārraušanas spēka noteikšana. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 12 lpp.
104. LVS EN ISO 5263-1 (2005) Celuloze - Sadalīšanās mitrumā laboratorijas apstākļos - 1.daļa: Ķīmiskās celulozes sadalīšanās. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 6 lpp.
105. LVS EN ISO 5264-2 (2011) Celuloze. Rafinēšana laboratorijas apstākļos. 2. daļa: Valcēšanas metode. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 11 lpp.
106. LVS EN ISO 5267-1 (2003) Celuloze - Drenāžas spējas noteikšana - 1.daļa: Šopera-Riglera metode. Rīga: VSIA Latvijas standarts.
107. LVS EN ISO 5269-2 (2005) Celuloze - Fizikālai testēšanai laboratorijā paredzētu lokšņu gatavošana - 2.daļa: Repida-Ketena metode. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 8 lpp.
108. LVS EN ISO 2758 (2014) Papīrs. Pārraušanas spēka noteikšana. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 12 lpp.
109. LVS EN ISO 5263-1 (2005) Celuloze - Sadalīšanās mitrumā laboratorijas apstākļos - 1.daļa: Ķīmiskās celulozes sadalīšanās. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 6 lpp.
110. LVS ISO 3310-1 (2005) Pārbaudes sieti - Tehniskās prasības un testēšana - 1.daļa: Metāliska auduma pārbaudes sieti. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 18 lpp.
111. LVS EN ISO 5264-2 (2011) Celuloze. Rafinēšana laboratorijas apstākļos. 2. daļa: Valcēšanas metode. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 11 lpp.
112. LVS EN ISO 5267-1 (2003) Celuloze - Drenāžas spējas noteikšana - 1.daļa: Šopera-Riglera metode. Rīga: VSIA Latvijas standarts.
113. LVS EN ISO 5269-2 (2005) Celuloze - Fizikālai testēšanai laboratorijā paredzētu lokšņu gatavošana - 2.daļa: Repida-Ketena metode. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 8 lpp.
114. LVS EN 27213 (2001) Celuloze - Paraugu ņemšana testēšanai. Rīga: VSIA Latvijas standarts.
115. LVS ISO 3310-1 (2005) Pārbaudes sieti - Tehniskās prasības un testēšana - 1.daļa: Metāliska auduma pārbaudes sieti. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 18 lpp.
116. LVS ISO 8301 (2001) Siltuma izolācija - Siltuma pretestība un ar to saistīto īpašību noteikšana stacionārā režīmā - Siltuma plūsmas mērīšanas ierīce. Rīga: VSIA Latvijas standarts, 27 lpp.
117. Man Z., Muhammad N., Sarwono A., Bustam M.A., Kumar M.V., Rafiq S. (2011) Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. *Journal of Polymer and the Environment*, No.19, p. 726–731.
118. Mason W.H. (1927) Pulp and paper from steam exploded wood. *Paper Trade J.*, No.84 (8), p.131–136.
119. Matsushita Y., Suzuki A., Sekiguchi T., Saito K., Imai T., Fukushima K. (2008) Mapping of the cationic starch adsorbed on pulp fibers by ToF-SIMS. *Applied Surface Science*, No.255 (4), p. 1022-1024.
120. Mauricio M.R., da Costa P.G., Haraguchi S.K., Guilherme M.R., Muniz E.C., Rubira A.F. (2015) Synthesis of a microhydrogel composite from cellulose nanowhiskers and starch for drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, No.115, p. 715-722.

121. Maya J.J., Sabu T. (2008) Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, No.71, p. 343–364.
122. Mo X., Sun X.S. (2013) Soy proteins as plywood adhesives: formulation and characterization. *Journal of Adhesion Science & Technology*, No.27 (18-19), p. 2014–2026.
123. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Younblood J. (2011) Cellulose nano- materials review: Structure properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, No.40, p.3941–3994.
124. Moutinho I., Figueiredo M., Ferreira P. (2007) Evaluating the surface energy of laboratory-made paper sheets by contact angle measurements. *Tappi Journal*, No.6(6), p. 26-32.
125. Nasserri R., Mohammadi N. (2014) Starch-based nanocomposites: A comparative performance study of cellulose whiskers and starch nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, No.106, p.432-439.
126. Neilands O. (1977) *Organiskā ķīmija*. Rīga: Zvaigzne, 798 lpp.
127. Norīte V., Turlais V., Vanaga D. (2004) *Poligrāfija. Materiāli*. Rīga: Poligrāfijas infocentrs.
128. Oluwadare O.A., Sotande O.A. (2007) The Relationship Between Fibre Characteristics and Pulp-sheet Properties of *Leucaena leucocephala* (Lam.). *Middle-East Journal of Scientific Research*, No.2(2), p. 63-68.
129. Page D.H. (1969) A Theory for the Tensile Strength of Paper. *Tappi J.*, No.52, p. 674-681.
130. Pang Z., Chen J., Dong C., Yang G, Liu Y. (2013) Improved refining properties of pulps pretreated with ionic liquids under mild conditions. *Bioresource Technology*, No.128, p. 813–817.
131. Pauler N. (2012) *Paper Optics*, Sweden: AB Lorenzen &Wettré, Elanders, 163 p.
132. Pere J., Lappalainen A., Kilijonen K., Tenkanen M., Mustranta A. (2001) Combination of Chemical and Immuno-Microscopical Methods for Surface Characterization of Mechanical Pulp Fibers. **In:** *Proceedings of Eleventh International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Nice, France, June, p. 259-262.
133. Pichelin F., Nakatani M., Pizzi A., Wieland S, Despres A., Rigolet S. (2006) Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde - free tannin adhesives. *Forest Products Journal*, No.56, p.31 - 36
134. Pizzi A. (2006) Recent developments in eco - efficient bio - based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science & Technology*, No.20, p.829– 846.
135. Plomion C., Leprovost G., Stokes A. (2001) Wood Formation in Trees. *Plant Physiology*, No.127 (4), p.1513-1523.
136. Properties of paper (2016) Pulp and Paper resources and information site [Tiešsaiste] [Skatīts: 18.02.2016.] Piejams: <http://www.paperonweb.com/paperpro.htm>
137. Rehbein M., Koch G. (2011) Topochemical investigation of early stages of lignin modification within individual cell wall layers of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood infected by the brown-rot fungus *Antrodia vaillantii* (DC.: Fr.) Ryv. *International Biodeterioration & Biodegradatio*, No.65, p.913-920.
138. Reme P.A., Helle T. (2002) Assessment of transverse dimensions of wood tracheids using SEM and image analysis. *Holz Roh. Werkst.*, No.60, p. 277–282.

139. Rozenberga L., Vikele L., Vecbiskena L., Sable I., Laka M., Grīnfelds U. (2016) Preparation of nanocellulose using ammonium persulfate and method's comparison with other techniques. *Key Engineering Materials*, No.674, p.21-25.
140. Rubina T., Stalidzāns E., Dimiņš F., Kūka P., Morozovs A. (2009) Raksturojošās kontaktleņķa vērtības un virsmas enerģijas noteikšana koksnei. *LLU Raksti*, No.22 (317), p.100-112.
141. Rundlöf M., Höglund H., Htun M., Wåg-berg L. (1995) Effect of Fines Quality on Paper Properties- New Aspects. **In:** *Proceedings of the International Mechanical Pulping Conference*, TAPPI Press, p.109-118.
142. Sable I., Grinfelds U., Jansons A., Vikele L., Irbe I., Verovkins A. and Treimanis A. (2012) Comparison of the Properties of Wood and Pulp Fibers from Lodgepole pine (*Pinus contorta*) and Scotspine (*Pinus sylvestris*). *BioResources*, No. 7(2), p.1771-1783.
143. Šāble I., Grīnfelds U., Jansons Ā., Vīķele L., Irbe I., Verovkins A., Bāders E., Treimanis A. (2012) Suitability of Scots pine (*Pinus sylvestris*) and lodgepole pine (*Pinus contorta*) wood for paper production: comparative analysis. *Mežzinātne*, No. 26(59), p.155-166.
144. Sable I., Grinfelds U., Zeps M., Irbe I. Noldt G., Jansons A., Treimanis A., Koch G. (2013) Chemistry and kraft pulping of seven hybrid aspen clones. Dimension measurements on the vessels and UMSP of the cell walls. *Holzforschung*, No.67(5), p. 505–510.
145. Saka S., Goring D.A.I. (1985) Localization of lignins in wood cell walls. **In:** *Biosynthesis and biodegradation of wood components*. Orlando: Academic Press. Higuchi T. (ed.), p.51-62.
146. Salam A., Lucia L.A, Jameel H. (2013) A Novel Cellulose Nanocrystals-Based Approach To Improve the Mechanical Properties of Recycled Paper. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, No.1 (12), p. 1584–1592.
147. Salas C., Nypelö T., Abreu C.R., Carrillo, C., Rojas O.J. (2014) Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, No.19(5), p. 383–396.
148. Savadekar N.R., Mhaske S.T. (2012) Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers*, No.89 (1), p.146-151.
149. Schwanninger M., Rodrigues J.C.H., Pereira B., Hinterstoisser B. (2004) Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, No.36, p.23–40.
150. Shen W., Filonanko Y., Truong Y., Parker I.H., Brack N., Pigram P., Liesegang J. (2000) Contact angle measurement and surface energetics of sized and unsized paper. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, No.173 (1–3), p.117–126.
151. Sherman Hsu C.P. (1997) Infrared Spectroscopy. **In:** *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Arlington, Virginia: National Science Foundation, Settle F.A. (ed), p.247-283.
152. Shimizu M., Inoue M., Yamashita T. (1970) Distribution of the polymerisation degree of cellulose in Kuromatsu. **In:** *Bulletin of the Faculty of Agriculture*, Shizuoka University. No.20, p.37-40.
153. Simola J., Malkavaara P., Alén R., Peltonen J. (2000) Scanning probe microscopy of pine and birch kraft pulp fibres. *Polymer*, No.41, p. 2121–2126.

154. Sirviö J., Nurminen I. (2004) Systematic changes in paper properties caused by fines. *Pulp & Paper Canada*, No. 105(8), p.39-42.
155. Sisenis L., Rieksts-Riekstins J., Rieksts-Riekstins R., Jansons J., Jansons A. (2012) Possible use of introduced species *Pinus contorta* for biomass production in Latvia. **In:** *Proceedings of international scientific conference Biological Reaction of Forest to Climate Change and Air Pollution*, Augustaitis A., Bynerowicz A., Paoletti E. (eds), May 18-27, IUFRO & ASU, Kaunas, Lithuania, p. 138.
156. Slavutsky A.M., Bertuzzi M.A. (2014) Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, No.110, p.53-61.
157. Staroszczyk H. (2009) Microwave-assisted boration of potato starch. *Polimery*, No.54 (1), p.31-41.
158. Stewart C.M., Foster R.C. (1976) X-ray diffraction studies related to forest products research. *Appita*, No.29, p.440-448.
159. Suárez S.A., Rodríguez H.M.P., Hernández A.I.R., Uribe J.P.H., Pérez L.A.B., Torres A.V. (2013) Characterization of films made with chayote tuber and potato starches blending with cellulose nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, No.98 (1), p.102-107.
160. TAPPI 203 cm (2009) Alpha-, Beta- and Gamma-Cellulose in Pulp, Test Method.
161. TAPPI 222 om (2011) Acid-insoluble lignin in wood and pulp, Test Method
162. TAPPI 258 om (2011) Basic Density and Moisture Content of Pulpwood
163. TAPPI 280 pm (1999) Acetone Extractives of Wood and Pulp, Test Method
164. TAPPI 458 cm (2004) Surface wettability of paper (angle of contact method)
165. Tetey U.Y.A., Dodoo A., Gustavsson L. (2014) Effects of different insulation materiāls on primary energy and CO₂ emission of a multi-storey residential building. *Energy and Buildings*, No.82, p. 369–377.
166. Torgnydottir A., Kulachenko A., Gradin P., Wagberg L. (2007) The Link Between the Fiber Contact Zone and the Physical Properties of Paper: A Way to Control Paper Properties. *Journal of Composite Materials*, No.41(13), p.1619-1633.
167. Totolin M.I., Cazacu G., Vasile C. (2011) Cellulosic materials modification by physical and chemical methods. **In:** *Fine structure of papermaking fibres, the final report of COST Action E54*. COST Office 2011. Ander P., Bauer W., Heinemann S., Kallio P., Passas R., Treimanis A. (eds), p.27-38.
168. Treimanis A., Grinfelds U., Skute M. (2005) Comparative study of wood and pulp fibres obtained from natural forest and plantation aspen trees. **In:** *Extended abstracts of International Symposium on Wood Science and Technology dedicated to 50th Anniversary of Japan Wood Research Society*, Yokohama, Japan, 27-30 November, 8P44.
169. Treimanis A., Grinfelds U., Skute M., Gailis A., Zeps M. (2006) Comparative study of wood and pulp fibres obtained from natural forest and plantation aspen fibres. **In:** *Proceedings of 9th European Workshop on lignocellulosics and pulp*, August 27-30, Vienna, Austria, p.561-563.
170. Treimanis A. (2006) Advanced traditional methods of analysis of fibre surface layers – a powerful tool in research of lignocellulosics. *La Chimica e l'Industria*, No. 88(2), p. 72-75.
171. Treimanis A. (2009) Should we be refining first, then discarding fines, then bleaching? *Bioresources*, No.4 (3), p.907-908.

172. Treimanis A., Grinfelds U., Skute M. (2009) Are the pulp fiber wall surface layers the most resistant ones towards bleaching? *Bioresources*, No.4(2), p.554-565.
173. Tupčiauskas R. (2013) *Tvaika sprādzienā iegūto pašsaistošo daļiņu plātnes: promocijas darbs*. LLU, Jelgava, 126 lpp.
174. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. (1985) Microfibrillated cellulose. Patentschrift,Switzerland,81-3923:10. 1985.
175. Turner P., Kowalcyk M., Reynolds A. (2011) New insights into the micro-fibril architecture of the wood cell wall. **In:** Fine structure of papermaking fibres, the final report of COST Action E54. COST Office 2011. Ander P., Bauer W., Heinemann S., Kallio P., Passas R., Treimanis A. (eds), p.11-26.
176. Ummartyotin S., Manuspiya H. (2015) A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, No.41, p.402-412.
177. Vainio A.K., Paulapuro H. (2007) Interfiber bonding and fiber segment activation in paper. *Bioresources*, No. 2(3), p. 442-458.
178. Van de Hulst H.C. (1981) *Light scattering by small particles*. Dower Publications Inc., New York, 487 p.
179. Viķele L. (2011) *Dabas polimēru kā bionoārdošo piedevu izmantošana papīra fizikāli mehānisko īpašību uzlabošanā: Maģistra darbs*, LU, Rīga, 61 lpp.
180. Walker J.C.F. (2010) *Primary Wood Processing Principles and Practice* (2nd edition). Dordrecht, Netherlands: Springer
181. Watson P., Janssen W. (2014) High quality NBSK fibre for premium tissue paper grades. [Tiešsaiste]. [Skatīts 17.02.2016.] Pieejams: [<http://www.tissueworldmagazine.com/featured-slider/high-quality-nbsk-fibre-for-premium-tissue-paper-grades/>]
182. Wegerer P., Nackler J.N., Bednar T. (2015) Measuring the Hygrothermal Performance of an Interior Insulation Made of Woodfibre Boards. *Energy Procedia*, No.78, p. 1478-1483.
183. Wu W.B., Jing Y., Gong M.R., Zhou X.F., Dai H. (2011) Preparation and properties of magnetic cellulose fiber composites. *BioResources*, No.6(3), p. 3396-3409.
184. Yamamoto H., Kojima Y., Okuyama T., Abasolo W.P., Gril J. (2002) Origin of the biomechanical properties of wood related to the fine structure of the multi-layered cell wall. *Journal of Biomechanical Engineering*, No.124 (4), p. 432-440.
185. Yasumura P.K., D'Almeida M.L.O., Park S.W. (2012) Multivariate statistical evaluation of physical properties of pulps refined in a PFI mill. *O Papel*, No. 73 (3), p. 59-65.
186. Yu Q., Pulkkinen P., Rautio M., Haapanen M., Alén R., Stener L.G., Beuker E., Tigerstedt P.M.A. (2001) Genetic control of wood physicochemical properties, growth, and phenology in hybrid aspen clones. *Canadian Journal of Forest Research*, No. 31, p.1348-1356.
187. Yu Q. (2001) Can physiological and anatomical characters be used for selecting high yielding hybrid aspen clones? *Silva Fennica*, No.35 (2), p. 137-146.
188. Yu Q. (2001a) Selection and propagation of hybrid aspen clones for growth and fiber quality. *Acad. Diss. For. Tree Breed*. Helsinki: 41.
189. Zakaria M., Nawshad M., Ariyanti S., Mohamad A.B., Vignesh K., Sikander, R. (2011) Preparation of cellulose nanocrystals using an ionic liquid. *J. Polym. Environ*, No.19,p. 726–731.

190. Zakis G. (1994) *Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives*. Atlanta (USA): TAPPI Press, 94 pp.
191. Zaķis Ģ. (2008) *Koksnes ķīmijas pamati*. Rīga:LV Koksnes ķīmijas institūts
192. Zeps M., Auzenbaha, D., Gailis, A., Treimanis, A., Grīnfelds, U. (2008). Hibrīdapšu (*Populus tremuloides* x *Populus tremula*) klonu salīdzināšana un atlase. *Mežzinātne*, No.18 (51), p.19-34.
193. Zeps M., Šāble I., Grīnfelds U., Jansons Ā., Irbe I., Treimanis A. (2012) Apšu hibrīdu (*Populus tremuloides* Michx. × *Populus tremula* L.) un parastās apses (*Populus tremula* L.) koksnes un sulfātcelulozes šķiedru īpašības 20 gadu vecumā. *Mežzinātne*, No.26(59), p. 145-154.