

LATVIJAS LAUKSAIMNIECĪBAS UNIVERSITĀTE
MEŽA FAKULTĀTE



LATVIA UNIVERSITY OF AGRICULTURE
FOREST FACULTY

Mg.chem. Inese Šāble

KOKSNES ŠĶIEDRU SAISTĪŠANĀS SPĒJU UZLABOŠANA

IMPROVING OF THE BONDING OF WOOD FIBRES

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS
Inženierzinātņu doktora (*Dr.sc.ing*) zinātniskā grāda iegūšanai
Materiālzinātņu nozarē
Koksnes materiālu un tehnoloģiju apakšnozarē

SUMMARY OF THE THESIS
For acquiring the scientific degree *Dr.sc.ing.* in Materials Science
Wood Materials and Technology

JELGAVA
2016

Darba zinātniskie vadītāji / *Academic supervisors*:

prof., Dr.habil.sc.ing., Dr.chem. **Arnīs Treimanis** (1940.-2014.) LVKĶI/LSIWC
asoc.prof., Dr.chem. **Andris Morozovs** LLU/LUA

Darba zinātniskais konsultants / *Academic adviser*:

Dr.sc.ing. **Uldis Grīnfelds** LVKĶI/LSIWC

Darbs izstrādāts Latvijas Lauksaimniecības universitātes (LLU) Meža fakultātes Kokapstrādes katedrā, eksperimentālos darbus veicot LV Koksnes ķīmijas institūta (LVKĶI) Celulozes laboratorijā un Koksnes tehnoloģiju institūtā Drēzdenē, Vācijā. Pētījumi veikti laika posmā no 2011. līdz 2014.gadam / *The study is performed at the Latvia University of Agriculture, Forest Faculty, Department of Wood Processing in cooperation with Cellulose Laboratory in the Latvian State Institute of Wood Chemistry (LSIWC) and Institute of Wood Technologies in Dresden, Germany. The studies are carried out in the period from 2011 to 2014.*

Oficiālie recenzenti / *Official reviewers*:

- prof., Dr.sc.ing. **Uldis Spulle**, Latvijas Lauksaimniecības universitātes Meža Fakultātes Kokapstrādes katedra / *Latvia University of Agriculture, Forest Faculty, Department of Wood Processing*;
- Dr.chem. **Bruno Andersons**, Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts / *Latvian State Institute of Wood Chemistry*;
- assoc. prof., Dr.ing. **Sigītas Vējelis**, *Vilnius Gediminas Technical University (VGTU), Department of Building Materials, Head of Laboratory of Thermal Insulating Materials*

Promocijas darba aizstāvēšana notiks LLU Mežzinātņu un Materiālzinātņu nozares promocijas padomes atklātā sēdē **2016.gada 21. jūnijā plkst. 12:30** Jelgavā, Dobeles ielā 41, sēžu zālē / *To be presented for public criticism in an open session of the Promotion Council of Forest Sciences and Material Sciences of Latvia University of Agriculture, held on August xx, 2016, at xx:xx, in Jelgava, Dobeles street 41.*

Ar promocijas darbu un kopsavilkumu var iepazīties LLU Fundamentālajā bibliotēkā /

The thesis are available at the Fundamental Library of LUA: Lielā iela 2, Jelgava vai / or: http://llufb.llu.lv/promoc_darbi.html.

Atsauksmes sūtīt promocijas padomes sekretārei Mg.silv. S.Berņikovai - Bondarei / *References are welcome to be sent to Mg.silv. S.Berņikova - Bondare, the Secretary of the promotion Council: Akadēmijas iela 11, Jelgava, LV-3001, Latvija vai / or: sarmite.bernikova-bondare@llu.lv.*

ISBN 978-9984-48-231-6 (online)

Saturs

1. Darba vispārīgs raksturojums	4
2. Materiāli un metodes	10
3. Šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanas iespējas	14
3.1. Šķiedru mehāniskas apstrādes ietekmē	14
3.2. Piedevu lietošanas ietekmē	20
3.2.1. Celulozes nanodaļiņu piedevas	20
3.2.2. Cietes piedeva	22
4. Secinājumi	26
5. Rekomendācijas	27

1. <i>General description of the work</i>	30
2. <i>Materials and methods</i>	33
3. <i>Options for improving of the bonding of fibres</i>	37
3.1. <i>Effect of the refining of fibre</i>	37
3.2. <i>Effect of the use of additives</i>	42
3.2.1. <i>Cellulose nanoparticles</i>	42
3.2.2. <i>Starch additive</i>	43
4. <i>Conclusions</i>	46
5. <i>Recommendations</i>	47

1. Darba vispārīgs raksturojums

Tēmas 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 jauktu koku meži aizvien vairāk aizvieto monokultūru skuju koku mežus, kas bija un ir izplatīti Eiropas centrālajā daļā. 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. Šīs sugas koksne ir pēfīta gan citās valstīs, gan arī 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

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

vērtības produktos, piemēram, biokurināmajā. 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 nepietiekami efektīvi. Ražotājs plāno paaugstināt blakusproduktu izmantošanas efektivitāti, meklējot iespēju izmantot to par 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 pieaug³, 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 ražošanu⁴, 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.

Nemot 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 koksnī, tās struktūru, šķiedrām, to saistīšanās spējām un uzlabošanas iespējām ir priekšnoteikums to atbildīgai un maksimāli efektīvai izmantošanai.

Darba mērķis

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

²http://www.finieris.lv/docs/file/par_mums_faili/LatvijasFinieris_LV.pdf

³<http://www.lenzing.com/en/investors/equity-story/global-fiber-market.html>

⁴<http://www.prnewswire.com/news-releases/global-recycled-paper-packaging-market-2015-2019---increased-demand-for-sustainable-packaging-300094733.html>

Darba uzdevumi

Mērķa sasniegšanai izvirzīti sekojoši pētnieciski uzdevumi:

- izdalīt koksnes šķiedras ar ķīmiskās un mehāniskās metodes palīdzību, noteikt to īpašības;
- novērtēt malšanas ietekmi uz koksnes šķiedru saistīšanās spējām;
- noteikt no apses hibrīdu koksnes iegūtas celulozes nanodaļiņu piedevu ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām;
- noteikt cietes piedevas ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām.

Darba hipotēze

Promocijas darbā izvirzīta sekojoša pētnieciska hipotēze - no Latvijā augušas koksnes izdalītu šķiedru saistīšanās spējas iespējams uzlabot ar šķiedru mehānisku priekšapstrādi un/vai, pievienojot no dabiskiem resursiem iegūtas piedevas.

Zinātniskā nozīmība

- Pirmo reizi padziļināti pētītas un salīdzinātas Latvijā augušu 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 augušu un selekcionētu apšu (*Populus tremuloides*, *Populus tremuloides* Michx. x *Populus tremula* L.) koksnes šķiedru īpašību izmaiņas mehāniskās apstrādes procesā.
- Pirmo reizi kompleksi pētītas Latvijā augušu bērzu mehāniski izdalītu šķiedru īpašības.
- Ar inovatīvu nanodaļiņu iegūšanas metodi, veicot to reģenerāciju no jonu šķidruma, 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.

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.

Promocijas darba struktūra un apjoms

Promocijas darba struktūra ir pakārtota izvirkzītajiem darba uzdevumiem. Pirmā nodaļa ir literatūras apskats par šķiedrām koksne, izdalītu šķiedru īpašībām un to saistīšanās spēju uzlabošanas iespējām. Otrā nodaļa ir pētījumā izmantoto materiālu un metožu apraksts. Trešajā nodaļā, kas satur piecas apakšnodaļas, izklāstīti pētījumu rezultāti par parastās priedes, Klinškalnu priedes, bērza, parastās apses un apšu hibrīdu koksnes šķiedru saistīšanās spēju izmaiņām (uzlabošanu) malšanas un piedevu lietošanas ietekmē. Šķiedru saistīšanās spēju izmaiņu novērtēšanai pētīti šķiedru atlējumi un plātnes. Darbu noslēdz ceturrtā un piektā nodaļa, kas ir nozīmīgākie secinājumi un praktiskās rekomendācijas.

Promocijas darba apjoms ir 138 lappuse, informācija apkopota 6 tabulās un 111 attēlos, izmantoti 193 literatūras avoti. Darba noslēgumā formulēti 9 galvenie secinājumi un sniegtas 4 praktiskās rekomendācijas.

Zinātniskā darba aprobācija / *Approbation of the scientific work*

Publikācijas par darba tēmu / *Publications on the topic*

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), p. 1771-1783. (Web of Science, SciFinder Scholar, CAB Abstracts, SCOPUS).
2. Šāble I., Grinfelds U., Sisenis L., Verovkins A., Treimanis A. (2012) Impact of provenance on wood and fibres properties of Lodgepole pine, grown in Latvia. In: *Proceedings of Research for Rural Development, Jelgava, Latvija, No.2.*, p. 86-90 (SCOPUS).
3. Zeps M., Šāble I., Grinfelds 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), p. 145-154. (CAB Abstracts, AGRIS).

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), p.155-166. (CAB Abstracts, AGRIS).
5. Sable I., Grīnfelds 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), p.505–510. (AGRICOLA, SCOPUS, EBSCO).
6. Irbe I., Sable I., Treimanis A., Jansons A., Grīnfelds 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), p. 120-127. (CAB, SCOPUS).
7. Sable I., Grīnfelds U., Vīķele L., Rozenberga L., Zeps M., Luguza S. (2015) Thermal insulation from hardwood residues. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (MSE), 96(1), Art. No. 012027. (SCOPUS).

Dalība zinātniskajās konferencēs / *Participation in the scientific conferences*

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., Grīnfelds 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, UK.
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 konference "Zināšanās balstīta meža nozare", 4.-5.novembris, Rīga, Latvija.

Dalība projektos, kas saistīti ar promocijas darba tēmu

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 dzīļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana - jauni produkti un tehnoloģijas” (ResProd), 2014. – 2017.g.

2. Materiāli un metodes

Šķiedru materiāla iegūšana

Promocijas darba uzdevumu izpildei izmantotas no Latvijā, vienādos augšanas apstākļos augušu parastās priedes (Pp), Klinškalnu priedes (Kp), parastās apses (A), apšu hibrīda (AH) un āra bērza (B) koksnes ar ķīmiskās delignifikācijas jeb sulfātcelulozes iegūšanas metodi izdalītas šķiedras un no saplākšņa ražošanas blakusproduktiem – B koksnes serdeņu šķeldām ar termomehānisko metodi (TMM) izdalītas šķiedras.

Ķīmiskā delignifikācija veikta LVKĶI Celulozes laboratorijā, reaktorā ar tilpumu 2 litri, procesa parametri: aktīvā sārma koncentrācija vāršķīdumā – 57.4 g l^{-1} (Na_2O vienībās), sulfiditāte 29.8 %, hidromodulis 4.5:1. maksimālā delignifikācijas temperatūra 165°C , delignifikācijas laiks 75 min. **TMM** process veikts Koksnes tehnoloģiju institūtā Drēzdenē, Vācijā, ANDRITZ rafinierī 12-1 CPH, procesa parametri: termiskās apstrādes spiediens 9 bar, apstrādes laiks 3...4 min, attālums starp rafiniera smalcināšanas diskiem 0.14 mm.

Šķiedru īpašību noteikšana

Lai veiktu šķiedru mērīšanu koksnē, no koksnes šķērsriezuma ripas izgriez 2 x 2 cm paraugus. Pēc 72 h izturēšanas destilētā ūdenī no katra parauga ar žiletas palīdzību iegūst 15...20 μm biezus griezumus, kurus mikroskopē (palielinājums 400 x) ar caurejošās gaismas mikroskopu "Leica DMLB", kas savienots ar videokameru „Leica DFC490”. 150 agrīnās koksnes un 150 vēlīnās koksnes šķiedrām nosaka lumena laukumu, lumena diametru, šķiedras diametru radiālā un tangenciālā virzienā un šķiedras sienīgas biežumu, izmantojot attēlu apstrādes programmatūru "Image-Pro Plus 6.3".

Izdalīto **šķiedru mikroskopiju** (SEM) veic ar SEM Vega Tescan 5136MM (30...5000 x palielinājumā). **Lignīna saturu** šķiedrās nosaka saskaņā ar standartu ISO 302:2004, izmantojot papīrmasu KAPPA skaitļa noteikšanas iekārtu P51000. **Šķiedru izmērus, formu, smalknes daudzumu** tajās nosaka saskaņā ar standartu ISO 16065-2:2014, izmantojot automatisko iekārtu „FiberTester”. **Šķiedru īpatnējo virsmu** nosaka ar slāpekļa adsorbcijas izotermu metodi pie -196°C , izmantojot KELVIN 1042 sorbtometru. **Šķiedru** titrējamo skābo grupu **-OH saturu** nosaka ar skābes-bāzes konduktometriskās titrēšanas metodi, izmantojot CDM 210 Meter Lab. **Šķiedru maluma grādu** ($^\circ\text{SR}$) jeb drenāžas spēju nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 5267-1:2003, izmantojot PTI

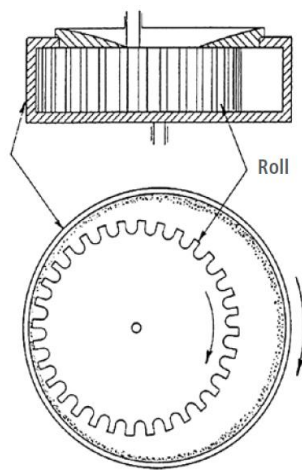
pneimatisko iekārtu. **Šķiedru spēju noturēt ūdeni** nosaka saskaņā ar standartu ISO 23714:2014, izmantojot centrifūgu MLW T23.

Ar mērķi uzlabot šķiedru saistīšanas spējas veic ķīmiski izdalīto **šķiedru malšanu** 7100±37, 14000±69 un 21000±73 PFI apgriezienus (**n_{PFI}**) saskaņā ar standartu LVS EN ISO 5264-2:2011 iekārtā PFI MILL, kurā cilindriskas formas dzirnavu ārējā kamera griežas ar ātrumu 720±20 apgr. min⁻¹ un tās iekšpusē tajā pašā virzienā griežas riņķveida disks ar 33 metāla izvirzījumiem un ātrumu 1440±30 apgr. min⁻¹ (sk. 2.1.att.). Iekšējā diska izvirzījumi saskaras ar ārējās kameras iekšējo sienu ar spiedienu 3.33 N uz izvirzījuma 1 mm.

Lai novērtētu šķiedru saistīšanas spēju izmaiņas, izmanto divu tipu šķiedru produktu modeļus – **šķiedru atlējumus**, kas sniedz informāciju par papīrveidīgu produktu īpašībām, un **koksnes šķiedru plātnes (KŠP)**, kurām, papildus šķiedru saistīšanās spējai tajās, nosaka arī citas šai produktu grupai raksturīgas īpašības.

Šķiedru saistīšanās spēju izvērtējums atlējumos

Šķiedru atlējumus iegūst saskaņā ar standartu LVS EN ISO 5269-2:2005, izmantojot Rapid Köthen iekārtu. Kartupeļu **cieti** (ražotājs ALOJA-STARKELSEN) un **celulozes nanodaļiņas (CND)** atlējumos lieto kā šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanas piedevas. Atsevišķos gadījumos atlējumiem pievieno Na₂B₄O₇·10H₂O (NaTB) un H₃BO₃ (BS) (granulēti, ražotājs Etimadan, Turcija), bet kā salīdzināmo saistīšanas spēju uzlabošanas piedevu izmanto PVA (polivinilacetāta līme). CND iegūst no AH koksnes izdalītām šķiedrām, pirms tam veicot balināšanu (10% H₂O₂, un 1.5% NaOH, šķiedru masas konc. 6%, 80°C, 90 minūtes). No balinātās šķiedru masas iegūst mikrokristalisko celulozi



2.1.att. **PFI malšanas iekārta**⁵ (no angl. val: roll – rotējošais disks ar izvirzījumiem).
*Fig. 2.1. PFI mill*⁵

⁵ Yasumura P.K., D'Almeida M.L.O., Park S.W. (2012) Multivariate of statistical evaluation of physical properties of pulps refined in a PFI mill. *O Papel*, No. 73 (3), p. 59-65.

(MKC), modificējot Lakas un Chernyavskayas (2007)⁶ termokatalītisko metodi. No iegūtās MKC saskaņā ar Man et al. (2011) metodi⁷ iegūst CND: ~ 1 g MKC ieber 50 ml koniskā kolbā, masas attiecībā 1:10 pievienojot jonu šķidrums BmimHSO₄ un karsējot maisa, līdz MKC izšķīdis un maisījums kļūst homogēns un pēc tam vēl 1 h 100°C. Reakciju pārtrauc, pievienojot destilētu ūdeni. Iegūst baltas nogulsnes, veic apstrādi ultraskaņas vannā 6 minūtes, tad centrifūgē 5 x 5000 apr., pēc katras reizes dekantējot dzidro šķīduma daļu. Pēc nogulšņu atmazgāšanas pievieno destilētu ūdeni un uzglabā +4°C temperatūrā. CND pievieno šķiedrām 10% un 30% daudzumā, rēķinot uz a.s. šķiedru masu, pirms tam suspendējot destilētā ūdenī ar ultraskaņas palīdzību. MKC un CND veic FTIR spektroskopiju (One Perkin Elmer spektrometrs), paraugus sagatavojot Retsch MM200 bumbu dzirnavās.

Šķiedru atlējumu biežumu mēra saskaņā ar standartu LVS EN ISO 534:2012, izmantojot stacionāro mikrometru F16502. Gramāžu jeb masu uz laukuma vienību nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 536:2012. Stiepes izturību un trūkšanas garumu nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 1924-2:2009, izmantojot stiepes pretestības mēriekārtu Tensile tester vertical F81838. Šķiedru atlējumu caurspiešanas stiprību nosaka saskaņā ar standartu LVS EN ISO 2758:2014, izmantojot caurspiešanas spiedienu mēriekārtu Burst Tester for Paper. Atlējumu gaisa caurlaidību nosaka saskaņā ar standartu ISO 5636-3:2013, izmantojot Air permeance Tester. Atlējumu virsmas raujumu mēra saskaņā ar standartu ISO 8791-2:2013, izmantojot Bendsten Tester. Atlējuma virsmas slapināšanas lenķi nosaka saskaņā ar standarta TAPPI 458cm:2004 prasībām, izmantojot iekārtu OCA20. Izmantojot spektrofotometru Elrepho nosaka atlējumu baltumu saskaņā ar standartu ISO 2470-1:2009, gaismas izkliedi un absorbciju saskaņā ar standartu ISO 9416:2009.

Šķiedru saistīšanās spēju izvērtējums koksnes šķiedru plātnēs

KŠP iegūst ar slapjo plātņu veidošanas metodi no TMM bērza šķiedrām, izmantojot Koksnes ķīmijas institūtā izgatavotu iekārtu (sk. 2.2.att.). Iekārta sastāv no šķiedru plātnes formēšanas daļas, kas izgatavota no mitrumizturīga saplākšņa. Šķiedras sajauc ar ūdeni līdz homogēnai masai (ūdens - šķiedru attiecība 31...32), pievieno cietes

⁶ Laka M., Chernyavskaya S. (2007) Obtaining microcrystalline cellulose from softwood and hardwood pulps. *BioResources*, No.2(3), p.583-589.

⁷ 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.

šķīdumu un NaTB vai BS. 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. Sagatavoto šķiedru masu lej plātņu gatavošanas iekārtā, ļauj pašnosūkties, pēc tam ar spiedienu 11767 Pa nospiež līdz vajadzīgajam biezumam. Iegūtā KŠP ir ar izmēriem 40x40x4...4.5 cm. KŠP izņem no iekārtas un žāvē 60°C līdz tā izžuvusi (~24 h), atdesē, nosver, nomēra, aprēķina blīvumu pēc formulas:

$$\rho = \frac{m_{kšp}}{a \cdot b \cdot c} \cdot 1000, \quad (1)$$

kur ρ – KŠP blīvums / *density of the WFB*, kg m⁻³;
 $m_{kšp}$ – KŠP masa / *mass of the WFB*, kg;
 a, b, c – KŠP izmēri / *dimensions of the WFB*, m.



2.2.att. **Koksnes šķiedru plātnes formēšanas iekārta**

Fig. 2.2. Equipment for forming of wood fibre board

KŠP „kratīšanas” tests imitē transportēšanu, pārvietošanu un rezultāts atklāj šķiedru saistīšanas spējas plātnē. No KŠP izzāgē 14x14 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, to ievieto sietu kratītājā AS 200 uz 120 minūtēm.

Pēc kratīšanas testa veikšanas paraugu sver un aprēķina svara zudumu pēc formulas:

$$N_{\%} = \frac{m_s - m_b}{m_s} \cdot 100\%, \quad (2)$$

kur $N_{\%}$ – šķiedru nobirums / *weight loss of fibres*, %;
 m_b – parauga masa pēc kratīšanas / *mass of the sample after shaking*, g;
 m_s – parauga sākotnējā masa / *the initial mass of the sample*, g.

No iegūtajiem KŠP sagatavo 20x20 cm izmēru paraugus, kuriem nosaka siltumvadītspējas koeficientu λ iekārtā Linseis HFM 200/300/600 saskaņā ar standartu LVS ISO 8301:2001.

KŠP ugunsreakcijas noteikšana: paraugu iestiprina statīvā kas novietots uz svariem Kern 1500EW, un pret to pavērš atklātu liesmu (deglis Rofire Piezo 1900) 30 sekundes, pēc tam liesmas iedarbību pārtrauc. Novēro parauga degšanas procesu un ogle veidošanos atklātas liesmas laikā (30 sekundes) un tālākas gruzdēšanas laikā, reģistrējot svara izmaiņas ik pa 5 sekundēm 3 minūtes un brīdī, kad paraugs ir pārstājis gruzdēt.

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 būtiskumu, faktoru ietekmi uz mainīgajiem lielumiem un faktoru korelācijas aprēķina, izmantojot SPSS Statistics v 17.0.

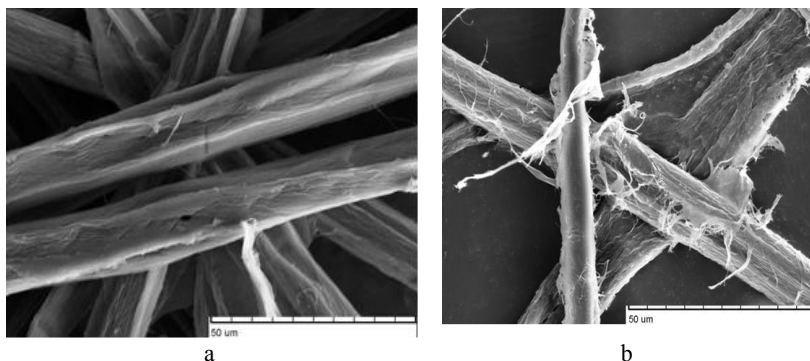
3. Šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanas iespējas

Šķiedru saistīšanās spēju izmaiņas novērotas šķiedru mehāniskas apstrādes un piedevu lietošanas ietekmē.

3.1. Šķiedru mehāniskas apstrādes ietekme

Šķiedru īpašības

Malšanas jeb mehāniskās apstrādes laikā uz šķiedru iedarbojas to deformējoši spēki⁸ un mainās šķiedru virsma, kā arī to iekšējā struktūra, notiek fibrillēšanās. S_1 slānis daļēji vai pilnībā tiek atrauts un fibrillējās sliktāk, jo tajā fibrillas novietotas perpendikulāri P slānī izvietotajām. Salīdzinot ar nemaltām šķiedrām, vizuāli var vērot pakāpenisku P- S_1 slāņu atdalīšanos, masā ir atrodami no šķiedras atdalījušies P- S_1 slāņu fragmenti (smalkne), S_2 slānis ir atsegti un daļēji fibrillējies – šķiedra „spurojas” (sk.3.1.att.).



3.1.att. Šķiedras a - pēc izdalīšanas no koksnes, b - pēc 7000 n_{PFI} malšanas.

Fig.3.1. Pulp fibres a –after pulping, b - after refining 7000 n_{PFI} .

Starp skujkoku (SK) šķiedru smalknes daudzumu un n_{PFI} konstatēta cieša ($r = 0.73$), būtiska ($p < 0.05$) korelācija, tas palielinās būtiski ($p < 0.05$) pēc katra n_{PFI} pieauguma soļa. Šķiedru formas faktors būtiski ($p < 0.05$) samazinās saskaņā ar lineārās regresijas modeli ($R^2 = 0.73$) gan

⁸ Gharehkhani 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.

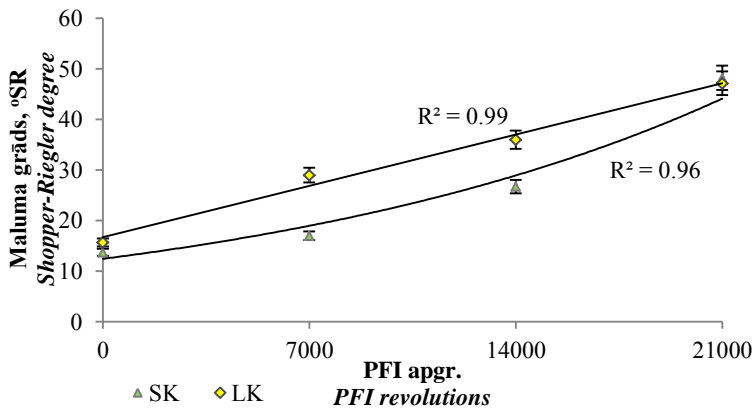
SK, gan LK gadījumā. SK šķiedras garums pēc 21000 n_{PFI} būtiski ($n < 0.05$), lineāri ($R^2 = 0.96$) samazinās, bet platums nemainās. Tā kā mehāniskās apstrādes rezultātā radušās šķiedru garuma izmaiņas ir nelielas, tās praktiski neietekmē šķiedru saistīšanās spējas. Pēc n_{PFI} 21000 malšanas šķiedru fibrilēšanās rezultātā par 37% palielinās to īpatnējā virsma, izmaiņas ir būtiskas ($p < 0.05$) un tās izskaidro lineārs regresijas modelis ($R^2 = 0.94$). Šķiedras īpatnējā virsmas rezultāti cieši ($r = 0.99$) un būtiski ($p < 0.05$) korelē ar hidroksilgrupu (-OH) daudzumu, kas ir tiešs šķiedru saistīšanās spēju potenciāla rādītājs un arī uzrāda būtisku ($p < 0.5$) un lineāru ($R^2 = 0.99$) pieaugumu, palielinot n_{PFI} .

Šķiedru malšanas tiešais rezultatīvais rādītājs ir maluma pakāpe, ko izsaka Šopera – Rīglera grādos $^{\circ}SR$, un kas cieši ($r = 0.92$) un būtiski ($p < 0.05$) korelē ar n_{PFI} . Analizējot SK un LK šķiedru $^{\circ}SR$ vid. rezultātus, konstatēts, ka pie n_{PFI} 21000 koksnes suga kā faktors neietekmē ($p > 0.05$) rezultātu, bet starprezultāti pie n_{PFI} 7000 un 14000 SK un LK šķiedru starpā būtiski ($p < 0.05$) atšķiras. LK šķiedru $^{\circ}SR$ palielinājums atkarībā no n_{PFI} atbilst lineārās regresijas modelim ($R^2 = 0.99$), bet SK šķiedras uz mehānisko iedarbību respondē citādi - $^{\circ}SR$ palielinājums atbilst eksponenciāla modeļa formai ($R^2 = 0.96$). SK šķiedrām $^{\circ}SR$ pie n_{PFI} 7000 nav mainījies ($p > 0.05$), bet pie n_{PFI} 14000 pieaug par 94% un pie n_{PFI} 21000 par 250%. LK šķiedru $^{\circ}SR$ palielinās par 85% jau pie n_{PFI} 7000 un turpmākais pieaugums ir vienmērīgs, tātad LK šķiedru gadījumā nepieciešams mazāka mehāniskā apstrāde, lai iniciētu šķiedru formas, virsmas un struktūras izmaiņas (sk. 3.2.att.).

$^{\circ}SR$ palielinājums ir malšanas izraisīts efekts un saistīšanās spēju uzlabošanās blakusefekts, bet tas nav apstrādes mērķis, jo līdz ar to palielinās ūdens drenāžai, ko izsaka ūdens noturības koef. vērtība, nepieciešamais laiks un tas var traucēt šķiedru produktu formēšanu. SK un LK šķiedru ūdens noturības koef. izmaiņas būtiski ($p < 0.05$) ietekmē n_{PFI} , bet, šķiedrai sasniedzot maluma grādu $30^{\circ} \dots 40^{\circ}SR$, koef. sasniedz noteiktu lielumu un pēitajā n_{PFI} vērtību intervālā nemainās. Tātad pie $n_{PFI} \leq 21000$ šķiedras sasniedz maksimālo spēju piesaistīt ūdeni.

Salīdzinot konkurējošo priežu sugu mehāniski neapstrādātu šķiedru izmērus, vienīgā konstatētā būtiskā atšķirība ($p < 0.05$) ir to platumā - K_p šķiedras ir platākas par P_p šķiedrām, bet veicot malšanu n_{PFI} P_p šķiedras sasniedz $54^{\circ}SR$, kas ir būtiski augstāks ($p < 0.05$) rezultāts par K_p $42^{\circ}SR$.

No koksnes izdalītas AH šķiedras ir garākas un šaurākas (abos gadījumos $p < 0.05$) par A šķiedrām, bet, uzsākot malšanu, ne $^{\circ}SR$, ne ūdens noturības koef. rezultātos nav būtiskas atšķirības ($p > 0.05$).



3.2.att. Ar ķīmisko metodi izdalītu skuju koku (SK) un lapkoku (LK) šķiedru maluma grāda palielināšanās malšanas ietekmē.
 Fig.3.2. An increase of Shopper Riegler degree of chemical pulp fibres of softwood (SK) and hardwood (LK) depending on refining.

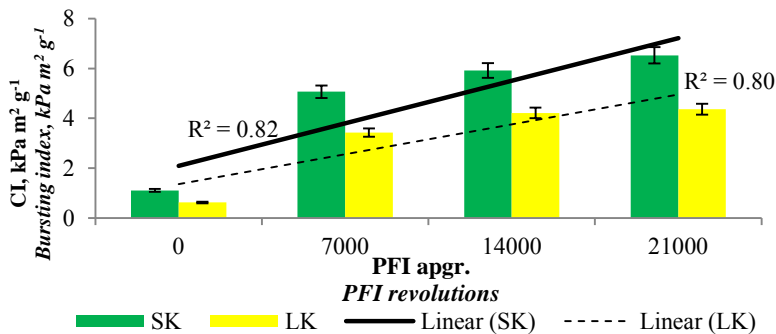
Šķiedru saistīšanās spēju novērtējums produktos

Šķiedru savstarpējās saistīšanās spējas ir iespējams noteikt arī tieši, pētot individuālu šķiedru kontakto virsmas laukumu un saišu stiprumu⁹, tomēr visbiežāk lieto netiešo metodi, izmantojot šķiedru produktu īpašību novērojumus. Lai novērtētu šķiedru saistīšanās spēju maiņu mehāniskās apstrādes ietekmē, promocijas darba ietvaros no pētāmo koku sugu šķiedrām iegūst to atlējumus. Gan atlējumu virsmas taktīlās un vizuālās izmaiņas, gan veikto pētījumu rezultāti liecina par to īpašību maiņu, tātad – par izmaiņām šķiedru saistīšanās spējās. Šķiedru pāru saišu stiprība cieši korelē ar šķiedru produkta fizikāli mehāniskajām īpašībām¹⁰ (fiz. meh. īp.), tāpēc, balstoties uz pētījumā iegūtajiem atlējumu fiz. meh. īp. uzlabošanās, var apgalvot, ka šķiedru malšana būtiski uzlabo to saistīšanās spējas. Gan SK, gan LK šķiedru atlējumu stiepes enerģijas absorbcija ($J m^{-2}$, SEA), stiepes indekss ($N m g^{-1}$, StI), caurspiešanas indekss

⁹ 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.

¹⁰ Torgnysdotter 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.

($\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}$, CI, sk. 3.3.att.) un trūkšanas garums (km, TG) būtiski palielinās ($p < 0.05$) jau pie $n_{\text{PFI}} 7000$.



3.3.att. **Skujkoku (SK) un lapkoku (LK) ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa izmaiņas malšanas ietekmē.**

Fig.3.3. *Bursting index of handsheets from softwood (SK) and hardwood (LK) fibres depending on refining.*

Turpinot palielināt n_{PFI} , fiz. meh. īp. uzlabojums nav tik straujš, bet tas ir būtisks ($p < 0.05$), ja salīdzina rezultātus pie $n_{\text{PFI}} 0$ un 21000. SK fiz. meh. īp. rezultāti ir būtiski ($p < 0.05$) augstāki par LK atlējumu rezultātiem pie visiem n_{PFI} , kā arī visu šķiedru atlējumu fiz. meh. īp. un n_{PFI} saista būtiska ($p < 0.05$) un cieša ($r = 0.8...0.9$) korelācija.

Savstarpēji salīdzinot priežu sugu šķiedru atlējumu fiz. meh. īp. atkarībā no n_{PFI} , konstatēts, ka nemaltu šķiedru atlējumu starpā nav būtiskas atšķirības (SEA, CI, $p > 0.05$) vai arī Kp rezultāts ir zemāks nekā Pp (StI, TG). Palielinot n_{PFI} , Kp atlējumi uzrāda būtiski ($p < 0.05$) augstākus rezultātus, tātad šķiedru malšanas ietekmē Kp šķiedru saistīšanās spējas attīstās straujāk, kaut arī to sākotnējā pozīcija ir zemāka. A un AH šķiedru atlējumu fiz. meh. īp. rezultāti savstarpēji neatšķiras ($p > 0.05$), bet ir būtiski zemāki ($p < 0.05$) par B šķiedru atlējumu rezultātiem pie visiem n_{PFI} .

Iegūtie šķiedru atlējumu mehāniskās stiprības uzlabošanās rezultāti ir saskaņā ar citos pētījumos^{8,11,12} uzrādītajiem. Galvenais faktors šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanai ir to ārējā un iekšējā fibrillēšanās. Fibrillētās

¹¹ 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.

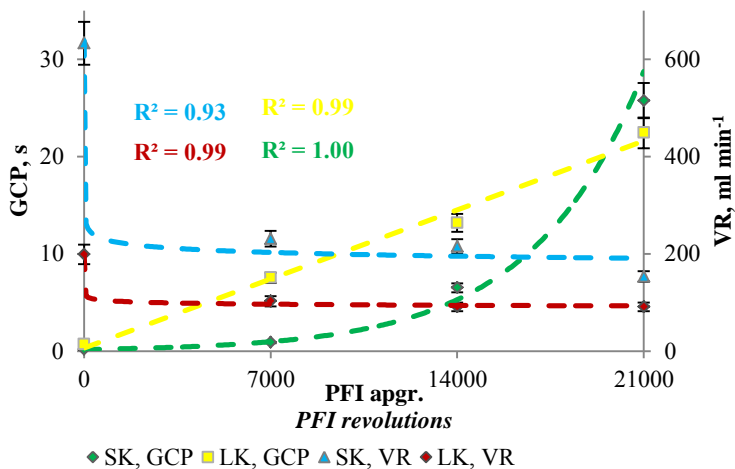
¹² Bhardwaj N.K., Hoang V., Nguyen K.L. (2007) A comparative study of the effect of refining on physical and electrokinetic properties of various cellulosic fibres. *Bioresource Technology*, No.9 (8), p. 1647-1654.

šķiedras veido ciešāku tīklojumu, kas ļauj vienmērīgāk sadalīt pielikto mehāniskās iedarbības spēku, un uzlabojas to produktu fiz. meh. īp. Prognozējams, ka, palielinoties n_{PFI} , fiz. meh. īp. pieaugs, līdz sasniegs piesātinājuma punktu un tad samazināsies, jo pārāk ilgas mehāniskās apstrādes ietekmē daļējas vai pilnīgas destrukcijas dēļ šķiedru saistīšanās spējas sāks pasliktināties.

Šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanās rezultātā palielinās atlējumu gaisa caurlaidības pretestība (GCP) un samazinās virsmas raupjums (VR).

SK šķiedru atlējumu VR ir būtiski ($p < 0.05$) augstāks par LK gan nemaltu šķiedru gadījumā, gan pie visiem n_{PFI} . VR samazinās lēcienveidīgi (sk. 3.4.att.) gan SK, gan LK šķiedru atlējumiem pie n_{PFI} 7000 bet, turpinot palielināt n_{PFI} , būtiski nemainās. Kp šķiedru atlējumi ir būtiski ($p < 0.05$) gludāki par Pp šķiedru atlējumiem pie visiem n_{PFI} .

Promocijas darba pētījumā iegūtie rezultāti liecina, ka, lai iegūtu rakstāmpapīram nepieciešamo VR, šķiedras nepieciešams mehāniski apstrādāt vismaz n_{PFI} 7000.



3.4.att. Skujkoku (SK) un lapkoku (LK) ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu gaisa caurlaidības pretestības (GCP) un virsmas raupjuma (VR) izmaiņas malšanas ietekmē.

Fig 3.4. Resistance of air permeance (GCP) and surface roughness (VR) of handsheets from softwood (SK) and hardwood (LK) chemical pulp depending on refining.

n_{PFI} palielināšanās būtiski ($p < 0.05$) palielina gan SK, gan LK šķiedru atlējumu GCP. Konstatēta cieša (SK $r = 0.83$; LK $r = 0.77$) un

būtiska ($p < 0.05$) korelācija GCP un n_{PFI} starpā un vidēji cieša (SK $r = 0.7$; LK $r = 0.5$) un būtiska ($p < 0.05$) korelācija GCP ar smalknes daudzumu. Smalkne aizpilda tukšās vietas starp šķiedrām, tādējādi palielinot šķiedru tīkla gaisa caurplūdes pretestību. SK un LK šķiedru atlējumu GCP atkarības no n_{PFI} modeļi atšķiras (sk. 3.4.att.) – LK šķiedru atlējumu rezultāts palielinās vienmērīgi sākot no n_{PFI} 7000, kamēr SK šķiedru atlējumu GCP būtiski palielinās tikai sākot no n_{PFI} 14000.

Nemaltu Kp šķiedru atlējumu GCP ir zem noteikšanas robežas, tas liecina par to vājo saistīšanās spēju, bet pie n_{PFI} 21000 būtiski ($p < 0.05$) pārspēj Pp GCP rezultātu. Tā kā prieku šķiedru produktu fiz. meh. īp. pieaug būtiski jau pēc n_{PFI} 7000, bet GCP būtiski pieaug tikai pie n_{PFI} 14000, šo šķiedru produkti var tikt izmantoti filtrpapīru veidošanai, kuriem pie labas gaisa caurlaidības nepieciešama arī augsta stiprība.

LK šķiedru atlējumu GCP atkarību no n_{PFI} (sk. 3.4.att.) izskaidro lineārs sakarības modelis. Nemaltā veidā un pie visām n_{PFI} vērtībām A šķiedru atlējumu GCP ir būtiski ($p < 0.05$) augstāks par AH un B atlējumu rezultātiem. Materiāla GCP var izmantot kā netiešu indikatoru citu īpašību novērtēšanai – šķidrumu caurlaidībai, ūdens vai eļļu absorbcijas spējai, kā arī šķidrumu un gāzu filtrēšanas potenciālam.

Malšanas rezultātā uzlabojušos saistīšanās spēju pierāda arī atlējuma slapināšanas leņķa (SL) izmaiņas, turklāt konstatēto vidēji ciešo korelāciju ($r = 0.6$) apstiprina arī fakts, ka, jo n_{PFI} lielāks, jo atlējumu virsmas spēja atgrūst ūdeni ir labāka. SL cieši ($r = 0.9$) un būtiski ($p < 0.05$) korelē ar atlējumu ūdens uzsūkšanas spēju (ŪUS), kura samazinās par 50% ($p < 0.05$) pēc n_{PFI} 21000. Palielinoties šķiedru saistīšanās spējai, tās novietojas ciešāk viena pie otras, veidojot vairāk un stiprākas saites un sakārtotāku struktūru, kurā ūdens molekulu iekļūšana ir apgrūtināta. Pie n_{PFI} 0...14000 SK un LK šķiedru atlējumu ŪUS būtiski neatšķiras, bet pie n_{PFI} 21000 SK šķiedru atlējumu ŪUS ir būtiski mazāka ($p < 0.05$) par LK šķiedru atlējumu rezultātu, tomēr bez piedevu pievienošanas nevar panākt, piemēram, rakstāmpapīram nepieciešamo hidrofobitāti.

Šķiedru atlējumu optisko īpašību rezultāti cieši korelē gan ar n_{PFI} ($r = 0.7$ SK; $r = 0.9$ LK), gan fiz. meh. īp. rezultātiem, kas norāda uz to atkarību no šķiedru saistīšanās spējām. Atlējumu baltums būtiski ($p < 0.05$) pazeminās tikai pēc n_{PFI} 7000 gan SK (-21%), gan LK (-15%), un n_{PFI} tālāka palielināšana baltumu nemaina. LK šķiedru atlējumi ir būtiski ($p < 0.05$) baltāki par SK šķiedru atlējumiem pie visiem n_{PFI} . Šķiedru atlējumu baltuma izmaiņas n_{PFI} ietekmē var izskaidrot ar logaritmiskās funkcijas modeļiem (SK $R^2 = 0.84$; LK $R^2 = 0.85$). SK šķiedru produktu gaismas izkliedes koef. (GIK) par sarūk ~40% pēc n_{PFI} 7000 un vairāk

nemainās; gaismas absorbcijas koef. (GAK) samazinās pakāpeniski – izmaiņas kļūst būtiskas tikai pēc n_{PFI} 14000. LK produktu GIK un GAK izmaiņas ir līdzīgas – ir straujš un būtisks ($p < 0.05$) rezultāta samazinājums pēc n_{PFI} 7000 bez tālākām izmaiņām. Šķiedru atlējumu GIK un GAK rezultāti uzrāda ciešu un būtisku korelāciju: LK šķiedru gadījumā $r = 0.77$ un SK šķiedru gadījumā $r = 0.70$ (abos gadījumos $p < 0.05$). Salīdzinot priežu šķiedru rezultātus, Pp šķiedru atlējumi ir būtiski ($p < 0.05$) baltāki par Kp šķiedru atlējumiem pēc n_{PFI} 7000...21000. 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 ($p < 0.05$) par B šķiedru atlējumiem.

3.2. Piedevu lietošanas ietekme

Piedevu lietošana ir otrs promocijas darba pētījumā izvēlētais koksnes šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanas virziens. Izvērtējot piedevas izvēli, 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.

3.2.1. Celulozes nanodaļiņu piedevas

No AH šķiedrām ar jonu šķidrums palīdzību iegūto CND pievienošana fibrillētām B šķiedrām samazina to īpatnējo virsmu, kas ir pretrunā ar zinātniskajā literatūrā atrodamo informāciju un prognozēto rezultātu. B šķiedru (pēc n_{PFI} 21000) īpatnējā virsma samazinās no 2.5 līdz $2.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 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, to iegūšanas metodika tika balsīta uz 2011.gadā publicētu metodi⁷, to nemainot. Zināms, ka celulozes daļiņu iegūšanas procesam ir nozīmīga ietekme uz

īpašībām, tomēr iegūto daļiņu raksturlielumi nebūtiski atšķirās no ar citām metodēm iegūtu CND raksturojuma¹³. Apstiprinot secinājumu par CND piedevas negatīvo ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām, konstatēts, ka CND piedeva šķiedrām samazina atlējuma fiz. meh. īp., turklāt – jo lielāks piedevas apjoms, jo zemāka SEA, StI, CI un TG. Promocijas darba pētījumā šķiedru atlējumu fiz. meh. īp. papasliktināšanos izraisa šķiedru saistīšanās spēju samazinājums, kas savukārt sniedz informāciju par šķiedru un izvēlēto CND mijiedarbību. Tā kā šķiedras ir mehāniski apstrādātas, 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. Iespējams, ka apstrādes ar jonu šķidrumu laikā MKC nav pilnvērtīgi transformējusies par CND, tāpēc daļēji darbojas kā MKC, kuras 5...20% piedeva nemaina šķiedru atlējumu fiz. meh. īp., bet tās pasliktina, ja pievienota šķiedrām vairāk kā 20%¹⁴. Datu statistiskā izpēte atklāj, ka faktoru (n_{PFI} un piedevas daudzums) mijiedarbībai nav būtiskas ietekmes uz šķiedru atlējumu fiz. meh. īp. 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.

10% CND piedeva par 18% samazina šķiedru atlējuma VR, jo savu izmēru dēļ gan NCD, gan iespējamais MKC atlikums saistās ar šķiedrām, bet nesaistījušās daļiņas aizpilda brīvās vietas, uzlabojot produkta virsmas īpašības. Palielinot piedevas daudzumu produktā līdz 30%, nevienmērīgā izkārtojuma starp šķiedrām vai, iespējams, agregātu veidošanās dēļ palielina VR līdz bezpiedevu atlējuma līmenim. Arī šķiedru atlējumu GIK paaugstināšanās CND piedevu ietekmē liecina par nesaistījušos daļiņu klātbūtni.

¹³ 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.

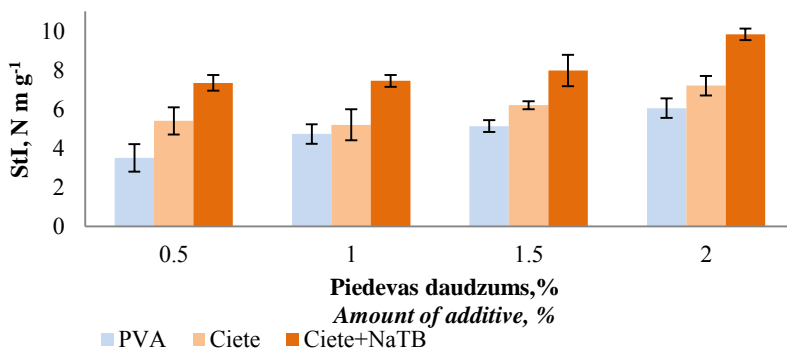
¹⁴ Vīķele L. (2011) Dabas polimēru kā bionoārdošo piedevu izmantošana papīra fizikāli mehānisko īpašību uzlabošanā: Maģistra darbs, LU, Rīga, 61 lpp.

3.2.2. Cietes piedeva

Cietes piedeva šķiedru atlējumos

Cietes ietekmes uz šķiedru saistīšanās spēju pētīšanai kā testējamais šķiedru pamatprodukts tika izvēlēts B šķiedru maza blīvuma plātne. Bet, lai modelētu paredzamos uzlabojumus un īpašību izmaiņas, piedeva tika pievienota arī LK šķiedru atlējumiem no ķīmiski izdalītām un TMM šķiedrām, un novērtētas šķiedru saistīšanas spēju izmaiņas tajos. Kā salīdzināmā saistviela lietota PVA, jo tā ir gan ražošanā, gan sadzīvē visplašāk pielietota līme šķiedru produktu – papīra, kartona – līmēšanai. Plānojot šķiedru plātnes izveidi, tika pievērsta uzmanība arī citām šai šķiedru produktu grupai nepieciešamajām īpašībām, piemēram, ugunsreakcijai, tādēļ kā potenciālie antipirēni tika izvēlēti NaTB un BS, un pievienoti cietei arī šķiedru atlējumos, lai izvērtētu piedevu kompozīcijas ietekmi uz šķiedru saistīšanās spējām.

Gan piedevas veidam, gan daudzumam ir būtiska ($p < 0.05$) ietekme uz šķiedru atlējumu StI palielināšanos, tātad - šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanu. Šķiedru atlējumi ar cietes piedevu uzrāda augstākus StI rezultātus nekā atlējumi ar PVA piedevu, bet kompozīcija ciete+NaTB paaugstina StI būtiski (atšķirības $p < 0.05$) vairāk, nekā ciete un PVA (sk. 3.5.att.).

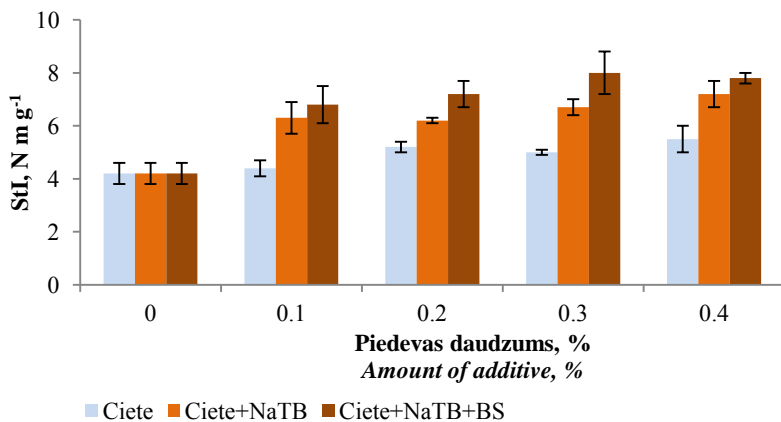


3.5.att. **Ķīmiski izdalītu šķiedru atlējumu stiepes indekss (StI) atkarībā no piedevas veida un daudzuma** PVA – polivīnacetāta līme, NaTB nātrija tetraborāts, antipirēns.

Fig.3.5. Tensile index (StI) of handsheets from chemical pulp fibres depending on sort and amount of additive, Ciete – starch, PVA – polyvinylacetate glue, NaTB - sodium tetraborate.

Konstatēts, ka fiz. meh. īp. paaugstināšanos ($p < 0.05$) iniciē arī minimāls piedevu daudzums 0.1...0.4% no šķiedru masas, bet uzlabojums ir vēl ievērojamāks, ja piedevu kompozīcijai pievieno ne tikai NaTB, bet arī BS (sk. 3.6.att.).

Šķiedru atlējumu fiz. meh. īp. 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. Vienlaikus veidojas H saites starp cietes un celulozes molekulām līdzīgās struktūras dēļ un nav izslēgtas saites starp celulozi un NaTB, kā rezultātā tiek radītas vēl stiprākas starpšķiedru saites.



3.6.att. **TMM šķiedru atlējumu stiepes indekss (StI) atkarībā no piedevas veida un daudzuma**, NaTB – nātrija tetraborāts, BS – borskābe.

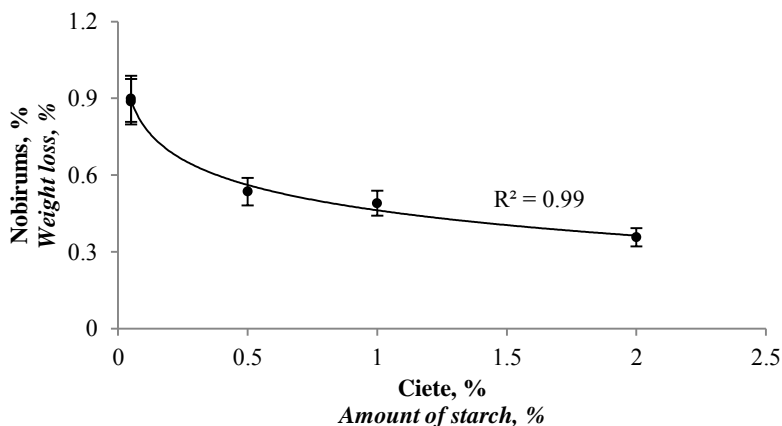
Fig.3.6. Tensile index (StI) of handsheets from TMP pulp fibres depending on sort and amount of additive, Ciete – starch, NaTB - sodium tetraborate, BS – boric acid.

Cietes piedeva šķiedru plātnē

Šķiedru saistīšanās spējas šķiedru materiālos ar mazu blīvumu, piemēram, siltumizolācijas plātnēs, ir apgrūtināta, jo šķiedras nav novietotas cieši viena pie otras, kas ir priekšnoteikums starpšķiedru saišu veidošanai. Šķiedru saistīšanos plātņu modeļos veicina ūdens klātbūtne formēšanas procesā, jo kapilārie spēki samazina attālumu starp šķiedrām, veidojas H saites, notiek šķiedru savīšanās un sapīšanās.

Šķiedru plātņu modeļiem ar lielāku cietes daudzumu nobirums (metodiku sk. 2. nodaļā) ir mazāks, nekā paraugiem ar mazu cietes daudzumu, 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 piedāvātajām sakarībām (sk. 3.7.att.).

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 piedevas. 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 %. Cietes piedevai kā faktoram ir būtiska ($p < 0.05$) ietekmi uz nobirumu, šos divus faktorus vieno cieša un būtiska korelācija ($r = 0.86$; $p < 0.05$).

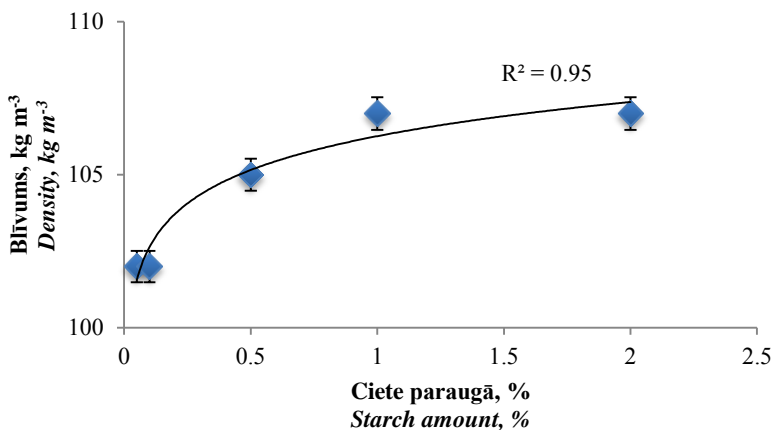


3.7.att. Bērza koksnes serdeņu TMM šķiedru plātnes nobirums atkarībā no pievienotā cietes daudzuma.

Fig.3.7. Weight loss of fiber board, made of TMP fibres from core of birch wood

Pie nemainīgiem iegūšanas un presēšanas apstākļiem, cietes pievienošanas rezultātā nedaudz palielinās šķiedru plātnes modeļa blīvums. Palielinot cietes piedevas daudzumu 0.05...2%, blīvums pieaug par ~5% un 95% no blīvuma un cietes piedevas daudzuma sakarībām izskaidro logaritmiskās regresijas modelis (sk. 3.8.att.).

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 % un to piesaistīšana produktam, nepasliktinot īpašības, ir ieguvums gan no notekūdeņu tīrības, gan izejvielas lietderīgas izmantošanas viedokļa.



3.8.att. Bērza koksnes serdeņu TMM šķiedru plātnes blīvums atkarībā no pievienotā cietes daudzuma.

Fig 3.8. Density of fiber board, made of TMP fibres from core of birch wood.

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). Cietes piedevai nepārsniedzot 0.1% un pārējo piedevu kopsumma nav lielāka par 20%, šķiedru plātnes siltumvadītspēja būtiski nemainās, paliekot robežās 0.040...0.043 W m⁻¹ K⁻¹, kas ir pietiekami, lai materiāls varētu tikt uzskaitīts par izolējošu, kā arī ir līdzvērtīga tirgū pieejamo koksnes šķiedru plātņu siltumizolācijas īpašībām.

Pētot ugunsizturības īpašības, konstatēts, ka šķiedru plātnes modeļa paraugs bez piedevām aizdegās liesmas pielikšanas brīdī, dega ar liesmu, strauji zaudējot masu, turpināja degt un gruzdēt līdz masas atlikumam 2%. Cietes piedevas ietekme uz ugunsreakciju netika novērota, bet, 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 veido plēvveida kārtu uz tā materiāla virsmas, kurā ir iestrādāti vai kuram uzklāti.

4. Secinājumi

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

1. izdalīšanas metode un koka suga būtiski ($p < 0.05$) 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, $-\text{OH}$ 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 augušas 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 paņēmienu uzreiz pēc sašķiedrošanas
4. Ieteicamais cietes piedevas daudzums TMM šķiedru saistīšanās spēju uzlabošanai un smalknes piesaistei šķiedru plātnē ir 0.1...0.5 %.

Autores pateicības

Autore izsaka pateicību promocijas darba vadītājam Dr.habil.sc.ing., Dr.chem. Arnim Treimanim par iedvesmu, zinātniskām idejām un profesionālā personīgā piemēra rādīšanu promocijas darba eksperimentālo pētījumu posmā.

Autore izsaka pateicību darba vadītājam Dr.chem. Andrim Morozovam par atbalstu darba struktūras, stilistikas uzlabošanā un konstruktīvu kritiku un padomiem darba rakstīšanas un noformēšanas posmā.

Autore izsaka pateicību profesoram, Dr.habil.sc.ing., Dr.h.c.silv. Henn Tuherm par ticību, sirsnīgo un profesionālo atbalstu promocijas darba tapšanas gaitā un palīdzību promocijas procesuālo termiņu ievērošanā.

Autore izsaka pateicību LV Koksnes ķīmijas institūta Celulozes laboratorijas kolektīvam – zinātniskajam konsultantam Dr.sc.ing. Uldim Grīnfeldam par palīdzību eksperimentālu darbu veikšanā, kritiku un padomiem, Mārītei Škutei un Laurai Viķelei par koleģiālu atbalstu.

1. General description of the work

Topicality of the theme

The main advantage of wood as a resource is its recoverability. Around one third of the Earth's surface is covered by forests, and if the consumption of this resource is sustainable and forward-looking, then it can be called inexhaustible. This is particularly important in today's circumstances, when the global stocks of the fossil raw material sources decrease, besides wood has formed in photosynthesis from the atmospheric carbon dioxide and water, therefore its use does not increase the CO₂ emission.

Latvia is rich in wood resources. The most common tree species both of the coniferous trees and in general is the Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) with the wood volume of 242 million m³ (41.6% of the total wood volume). In the Nordic countries and Latvia currently there is growing interest for the introducing possibilities, studying and usage of the lodgepole pine (*Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm). Studies show that it is able to compete with and surpass the Scots pine in terms of productivity; therefore, it is needed to compare also the properties and the potential of the obtainable fibre material.

Due to a warmer and drier climate caused by the global environmental changes the regions where the weather conditions are more favourable for the hardwood trees are expanding, and the forestry strategies are tended to maintain and even to increase the diversity of species, that is why the mixed forests increasingly replace the conifer monoculture forests, which were prevalent in the central European part. The most common species of the hardwood trees in Latvia is the birch (*Betula pendula* Roth.) with the wood volume of 162 million m³ (28% of the total wood volume), then comes the aspen with the wood volume of 27 million m³ (5% of the total wood volume). In order to increase the wood volume, in many parts of the world the usage of fast-growing hardwood species for planting of non-cultivated or from agricultural land transformed plantations is popular. The crossbreeding of the common aspen (*Populus tremuloides* L.) and the American aspen (*Populus tremula*) is tried and recognised to be suitable for the climatic conditions in Latvia; in its progeny (the first generation) a heterotic effect is seen – the growing progeny of the interspecific crossings is superior in comparison with each of the parental species. The wood of this species is studied also in other countries and recognized as a suitable wood-based raw material.

However, in order to use wood as a resource sustainably, it is necessary to use it efficiently – with a maximally high usefulness. A large part of the round timber is made into sawn wood, veneer or is used in producing of stakes. In each of these round timber processing technologies a wood waste or by-products are created, which are mainly made into low value added products, such as the biofuel. For example, a large part of birch wood is used for production of plywood - the produced plywood in Latvia in 2013 amounted to 250 000 m³. In production of plywood, according to approximate estimates, 2/3 of wood create remnants or by-products, most of which currently are used inefficiently. Manufacturers intend to increase efficiency of the use of by-products, searching for an opportunity to use it as a raw material for production of innovative products with an increased added value. Consequently - both pine as the most common species and the hardwood trees as species with a high growth potential as well as their forestry residues are important wood resources in Latvia.

Obtaining of wood fibres and their transforming in products is one of the ways of the wood usage. Demand for wood fibres in the world is increasing with each year, the usage scope is broad, for example, paper, MDF, thermal insulation boards, etc. All of these materials are formed by a dimensional fibre network with different properties determined by the mutual bonding ability of fibres. Strength of the interfibre bonds in a product and therefore properties of the product depend on it. The paper industry, which is the biggest consumer of the wood fibres, is switching from the printing paper market to the production of a sustainable, biodegradable packaging material which besides its mechanical strength has a series of other properties, for example, the absorption ability and the air permeance, and they depend on the bonding of the used fibres. An essential prerequisite to ensure the bonding of fibres is a contact between them. Fibre contact in products with a low density is limited; therefore an additional solution for improvement of the bonding is necessary.

Taking into account the availability and the diversity of resources in Latvia, from both the scientific and the practical point of view, it is necessary to assess the potential of the bonding of the obtainable fibre material and options for their improvement. Fundamental knowledge of the wood of the local origin, its structure, fibres, bonding abilities and opportunities for their improvement is a prerequisite for a responsible and maximally efficient use of them.

Aim of the work

The aim of the study is to improve the bonding of wood fibres of Latvian-grown tree species with a mechanical pre-processing and additives obtained from local, natural resources.

Tasks of the work

To achieve the aim, the following tasks for the study were set out:

- To separate wood fibres by the help of the chemical and mechanical methods, to define their properties.
- To assess the effect of refining on the binding abilities of wood fibres.
- To determine the effect of the cellulose nanoparticle additives obtained from wood of the aspen hybrid on the bonding of wood fibres.
- To determine the effect of the starch additive on the binding abilities of fibres.

Hypothesis of the work

In the thesis the following research hypothesis has been set out - it is possible to improve the bonding of wood fibres of the Latvian-grown tree species by a mechanical pre-processing (refining) of fibres and/or by using additives obtained from natural resources.

Scientific novelty

- For the first time an in-depth study and comparison of changes in properties of wood fibres of pines grown and introduced in Latvia (*Pinus sylvestris* L., *Pinus contorta* Dougl. var. *latifolia* Engelm) during the process of the mechanical treatment has been carried out.
- For the first time an in-depth study and comparison of changes in properties of wood fibres of aspens grown and selected in Latvia (*Populus tremuloides*, *Populus tremuloides* Michx. x *Populus tremula* L.) during the process of the mechanical treatment has been carried out.
- For the first time a complex study regarding properties of mechanically separated Latvian-grown birch fibres has been carried out.
- With an innovative method for obtaining of nanoparticles by their regeneration from the ionic liquid, cellulose nanoparticles from the wood of aspen hybrid selected in Latvia have been obtained.
- An innovative fibre product of the hardwood – a fibreboard – has been obtained and studied, as well as the effect of an additive of natural origin (starch) on the changes in the bonding of fibres in them has been studied.

Practical significance

- A new possibility for the use of the forestry residues is recommended i.e. obtaining of the thermal insulation material from by-products of the plywood production.
- The useful life coefficient of the wood raw material has been increased.
- A recipe for production of low density boards, using only natural products has been developed.

Structure and volume of thesis

The structure of the thesis is subordinated to the set out tasks. The first chapter is a review of the literature on fibres in wood, properties of pulp and possibilities for improvement of the bonding of fibres. The second chapter is a description of methods and materials used in the study. The third chapter containing five sub-chapters includes the results of the studies regarding changes (improvement) in the bonding of the wood fibres of Scots pine, lodgepole pine, birch, common aspen and hybrid of aspen during refining and use of additives. To assess changes of the bonding of fibres, handsheets and boards have been studied. The work is concluded by the fourth and the fifth chapter, which are the main conclusions and recommendations.

The thesis consists of 138 pages, information is summarised in 6 tables, 111 pictures, and 193 literature sources have been used. Last of all 9 main conclusions have been formulated and 4 practical recommendations provided.

2. Materials and methods

Obtaining of the fibre material

To execute the tasks of the thesis, the pulp (grown in equal growing conditions in Latvia) of Scots pine (Sp), lodgepole pine (Lp), common aspen (A), aspen hybrid (AH) and birch (B) separated from wood by the help of the chemical delignification or the method of obtaining kraft pulp and fibres separated from by-products of the plywood production – chips of the B wood core by the thermomechanical pulping (TMP) were used. Chemical delignification was carried out in the Cellulose laboratory of the Latvian State Institute of Wood Chemistry in the reactor with a volume of 2 litres; parameters of the process: concentration of the active alkali in the

boiling solution – 57.4 g l⁻¹ (in Na₂O units), sulfidity 29.8 %, hydromodule 4.5:1., the maximal temperature of delignification 165°C, delignification time 75 min. The TMP process was carried out in the Wood Technology Institute in Dresden, Germany, in the ANDRITZ refiner 12-1 CPH; parameters of the process: pressure of the thermal treatment 9 bar, treatment time 3...4 min, distance between the grinding disks of the refiner 0.14 mm.

Determination of the fibre properties

In order to perform the measuring of fibres in wood, 2 x 2 cm samples from the wood cross-section disk are cut. After holding them for 72 h in distilled water from each sample with a razor 15...20 µm thick slices are obtained and microscoped (magnification of 400 x) with the transmitted light microscope “Leica DMLB” connected to the video camera „Leica DFC490”. For 150 fibres of the early wood and 150 fibres of the late wood there is the lumen area, lumen diameter, fibre diameter in a radial and tangential direction and thickness of the fibre wall determined, using the image processing software “Image-Pro Plus 6.3”.

Microscopy of the separated fibres (SEM) is carried out with the “SEM Vega Tescan 5136MM” (in magnification of 30...5000 x). Lignin content in fibres is determined according to the standard ISO 302:2004, using the pulp KAPPA number detection device “P51000”. Dimensions, shape of fibres and the fines content in them is determined according to the standard ISO 16065-2:2014, using the automatic device „FiberTester”. The specific surface of fibres is determined by the nitrogen adsorption isotherms method at a temperature of -196°C, using the “KELVIN 1042” sorbtometer. The titratable acid group -OH content of fibres is determined by the acid-base conductometric titration method, using the “CDM 210 Meter Lab”. The Shopper Riegler degree (°SR) or the drainage capacity is determined according to the standard LVS EN ISO 5267-1:2003, using the PTI pneumatic device. The water retention value is determined according to the standard ISO 23714:2014, using the centrifugal machine “MLW T23”.

In order to improve the bonding of fibres a refining of the chemically separated fibres is carried out for 7100 ± 37, 14000 ± 69 and 21000 ± 73 PFI revolutions (n_{PFI}) according to the standard LVS EN ISO 5264-2:2011 in the device “PFI MILL”, in which a cylindrical external camera of the mill rotates with a speed of 720 ± 20 revolutions per minute and inside it the same direction rotates a corrugated disc with 33 metal projections and a speed of 1440 ± 30 revolutions per minute (Fig. 2.1). The

projections of the inner disc come into contact with the inner wall of the outer camera with a pressure of 3.33 N per 1 mm of the projection.

In order to assess changes in the bonding of fibres, two types of fibre product models are used – handsheets, which provide information on properties of the paper-type products, and wood fibreboards (WFB), for which in addition to the bonding of fibres in them, also other properties characteristic to this product group are determined.

Assessment of the bonding of fibres in handsheets

Handsheets are obtained according to the standard LVS EN ISO 5269-2:2005, using the device “Rapid Köthen”.

Potato starch (producer: ALOJA-STARKELSEN) and cellulose nanoparticles (CNPs) in handsheets are used as additives for the improvement of the bonding of wood fibres. In some cases, there is $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (STB) and H_3BO_3 (BA) (granulated, producer - Etimadan, Turkey) added to the handsheets, but as the comparable additive for improvement of the bonding the PVA (polyvinyl acetate glue) is used.

CNPs are obtained from the AH pulp, previously carrying out bleaching (10% H_2O_2 , and 1.5% NaOH, fibre mass conc. 6%, 80°C, 90 minutes). From the bleached fibre mass, a microcrystalline cellulose (MCC) is obtained, by modifying the thermocatalytic method (2007) of Laka and Chernyavskaya. From the obtained MCC according to the method CNPs are obtained: ~ 1 g of MCC is put into a conical flask with a volume of 50 ml, the ionic liquid BmimHSO₄ (mass ratio 1:10) is added, heating and simultaneously stirring it, until the MCC is dissolved and the mixture is homogeneous, and after that it is heated for 1 more hour at 100°C. The reaction is stopped by adding of a distilled water. White sediments are obtained, which are thereafter ultrasonicated for 6 minutes, then centrifuged with 5 x 5000 rpm, after each time decanting the clear part of the solution. After the sediments are cleaned, a distilled water is added and stored at a temperature of +4°C. CNPs are added to fibres in amount of 10% and 30%, calculating it for an absolutely dry fibre mass, suspending it previously in distilled water with an ultrasound. For MCC and CNPs the FTIR spectroscopy is carried out (One Perkin Elmer spectrometer), preparing the samples in the “Retsch MM200” mixer mill.

Thickness of handsheets is measured according to the standard LVS EN ISO 534:2012, using the stationary micrometer “F16502”. Grammage or mass per area unit is determined according to the standard LVS EN ISO 536:2012. The tensile strength and bursting length is determined according to the standard LVS EN ISO 1924-2:2009, using a measuring device for

tensile resistance “Tensile tester vertical F81838”. The bursting strength of handsheets are determined according to the standard LVS EN ISO 2758:2014, using the burst pressure measuring device “Burst Tester for Paper”. Air permeance of handsheets is determined according to the standard ISO 5636-3:2013, using the “Air permeance Tester”. Surface roughness of the handsheets is determined according to the standard ISO 8791-2:2013, using the Bendsten Tester. Contact angle of the surface of handsheets is determined according to the requirements of the standard TAPPI 458cm:2004, using the device “OCA20”. With the spectrophotometer “Elrepho” the whiteness of handsheets is determined according to the standard ISO 2470-1:2009, the light scattering and absorption - according to the standard ISO 9416:2009.

Assessment of the bonding of fibres in fibreboards

WFBs are obtained by the wet board creating method from the TMP birch fibres, using a device created in the Institute of Wood Chemistry (Fig. 2.2). The device consists of a fibreboard-forming part made of a water-resistant plywood. Fibres are mixed with water to a homogeneous mass (water-fibre ratio - 31...32), a starch solution and STB or BA is added. The board is formed on a glass fibre sieve, which in its turn is placed on a perforated plywood base. Under it there is the water suction part placed from which the water is discharged to a sewer. The prepared fibre mass is poured into a board making machine, allowed to self-suck, then with a pressure of 11767 Pa pressed up to the desired thickness. The dimensions of the obtained WFB are 40 x 40 x 4...4.5 cm. The WFB is taken out of the machine and dried at 60°C until it is dry, cooled, weighed, measured, and the density is calculated by the formula (1).

The WFB „shaking” test simulates transporting, handling and the result reveals the bonding of fibres in the board. From the WFB 14 x 14 cm samples are cut so, that the fresh cut is in all of the 4 side edges, on the top and bottom edge an insulation material is glued, in order to ensure the weight loss of the material only from the sides. The sample is weighed and placed in the “Retsch” sieve, which is placed in the “AS 200” sieve shaker for 120 minutes.

After the shaking test the sample is weighed and the weight loss is calculated according to the following formula (2).

From the obtained WFBs samples of a size of 20x20 cm are prepared, for which the heat conductivity coefficient λ is determined in the device “Linseis HFM 200/300/600” according to the standard LVS ISO 8301:2001.

Determination of reaction of the WFB to fire: the sample is fastened in a rack put on the scales “Kern 1500EW”, and an open flame towards it is turned (burner “Rofire Piezo 1900”) for 30 seconds, then the exposure to flame is disrupted. The process of sample burning and formation of coal during the time of the exposure to an open flame (30 seconds) and the time of the further smouldering is observed, recording the weight changes every 5 seconds for 3 minutes and at a time when the sample has ceased to smoulder.

Statistical processing of data

Averages of the numerical results obtained in the study, standard deviations have been calculated, equations of the regression analysis and coefficients of determinations have been set out, using Excel 2010 (Microsoft Office). Significance of the result difference between the data groups, effect of factors on variables and the correlation factors have been calculated, using the SPSS Statistics v 17.0.

3. Options for improving of the bonding of fibres

3.1. Effect of the refining of fibre

Properties of fibres

During refining or the mechanical processing deforming forces are acting on the fibre; the surface, as well as the inner structure of the fibre changes, a fibrillation takes place. The S_1 layer is fully or partially detached and the fibrillation is weaker, because the fibrils in it are put perpendicularly to those in the P layer. Compared with the fibres that are not refined, a gradual layer separation visually can be observed, in the mass there are found fragments of the P- S_1 layer separated from fibres (fines), the S_2 layer is uncovered and partially fibrillated - the fibre is "ragged" (Fig. 3.1).

Between the fines content of the softwood (SW) fibres and n_{PFI} a close ($r = 0.73$), significant ($p < 0.05$) correlation is stated; it increases significantly ($p < 0.05$) after each step of the n_{PFI} increase. The shape factor of fibres significantly ($p < 0.05$) decreases according to the model of the linear regression ($R^2 = 0.73$) both in case of SW and hardwood (HW). The length of the SW fibres after 21000 n_{PFI} significantly, linearly ($R^2 = 0.96$) decreases, but the width does not change. Whereas changes of the fibre

length resulting from the mechanical processing are minor, they practically do not affect the bonding of fibres. After n_{PFI} 21000 refining as a result of the fibre fibrillation their specific surface increases for 37%, the changes are significant ($p < 0.05$) and they are explained by the model of the linear regression ($R^2 = 0.94$). Results of the specific surface of fibre closely ($r = 0.99$) and significantly ($p < 0.05$) correlate with the amount of hydroxyl groups (-OH), which is a direct indicator of the potential of the bonding and shows also a significant ($p < 0.5$) and linear ($R^2 = 0.99$) increase, increasing n_{PFI} .

The direct performance indicator of the fibre refining is a refining degree, expressed by the Shopper-Riegler degrees $^{\circ}\text{SR}$, and closely ($r = 0.92$) and significantly ($p < 0.05$) correlating with n_{PFI} . Analysing the average results of the $^{\circ}\text{SR}$ of the SW and HW fibres, it is stated, that at n_{PFI} 21000 wood species as a factor does not affect ($p > 0.05$) the result, but the interim results at n_{PFI} 7000 and 14000 differ significantly between the SW and HW fibres. The $^{\circ}\text{SR}$ increase in the HW fibres depending on the n_{PFI} corresponds to the model of the linear regression ($R^2 = 0.99$), but the SW fibres respond differently to the mechanical processing - the $^{\circ}\text{SR}$ increase corresponds to the form of the exponential model ($R^2 = 0.96$). $^{\circ}\text{SR}$ for the SW fibres at n_{PFI} 7000 has not changed ($p > 0.05$), but at n_{PFI} 14000 it increases for 94% and at n_{PFI} 21000 - for 250%. $^{\circ}\text{SR}$ of the HW increases for 85% already at n_{PFI} 7000 and the further increase is even, so the HW fibres require less mechanical processing, to initiate changes in shapes, surfaces and structures of fibres (Fig. 3.2). The $^{\circ}\text{SR}$ increase is an effect of refining and a side-effect of the improvement in the bonding, but it is not the purpose of the processing, because consequently the time for the water drainage (expressed by the value of the water retention value (WRV)) increases and it can interfere with forming of the fibre products. Changes in the WRV of the SW and HW fibres significantly ($p < 0.05$) affect n_{PFI} , but when the fibre reaches the refining degree of $30^{\circ}\dots 40^{\circ}\text{SR}$, the WRV reaches a definite value and does not change in the studied interval of the n_{PFI} values. So at $n_{\text{PFI}} \leq 21000$ fibres achieve their maximal water bonding ability.

Comparing sizes of mechanically unprocessed fibres of the competing pine species the only stated significant difference ($p < 0.05$) is their width – the Lp fibres are wider than the Sp fibres, but when refining the n_{PFI} is reached by the Sp fibres at 54°SR , which is significantly higher ($p < 0.05$) result than that of the Lp fibres (42°SR).

The AH pulp fibres are longer and narrower (in both cases $p < 0.05$) than the A pulp fibres, but when beginning refining no significant difference ($p > 0.05$) appears in the results of $^{\circ}\text{SR}$, or the WRV.

Assessment of the bonding of fibres in products

It is possible to determine the mutual bonding of fibres also directly by studying contact areas and the bond strength of fibres, but mostly the indirect method is used through observations of properties of the fibre products. In order to assess changes of the bonding of fibres affected by the refining, within the framework of the promotion work handsheets have been obtained from the fibres of the tree species to be studied. Both tactile and visual changes in the surface of handsheets and the results of the studies carried out testify changes in their properties, so - changes in the bonding of fibres. Strength of the fibre pair bonds closely correlates with the physico-mechanical properties (ph.-mech. pr-s) of the fibre product, therefore, basing on the improvement of the ph.-mech. pr-s of handsheets obtained in the study, it can be asserted, that the refining of fibres materially improves their bonding. Both for the SW and HW fibres' handsheets the tensile energy absorption (J m^{-2} , TEA), tensile index (N m g^{-1} , TI), bursting index ($\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}$, BI, Fig. 3.3). and bursting length (km, BL) significantly increases already at $n_{\text{PFI}} 7000$.

Continuing to increase n_{PFI} , the improvement of the ph.-mech. pr-s is not so rapid, but it is significant ($p < 0.05$), if the results are compared at $n_{\text{PFI}} 0$ and 21000. Results of the SW ph.-mech. pr-s are significantly ($p < 0.05$) higher than the results of the HW handsheets at all of the n_{PFI} , and the ph.-mech. pr-s of all the handsheets and n_{PFI} are bound by a significant ($p < 0.05$) and close ($r = 0.8...0.9$) correlation.

Comparing the ph.-mech. pr-s of handsheets of the pine species with each other depending on the n_{PFI} , it was stated, that there was no significant difference (TEA, BI, $p > 0.05$) between unrefined fibres' handsheets or the Lp result is lower than that of the Sp (TI, BC). Increasing n_{PFI} , the Lp handsheets show significantly ($p < 0.05$) higher results, so under the effect of fibre refining the bonding of the Lp fibres develops faster, although their initial position is lower. Results of the ph.-mech. pr-s of the A and AH handsheets do not differ ($p > 0.05$), but are significantly lower ($p < 0.05$) than the results of the B handsheets at all the n_{PFI} .

The obtained results of the improvement of the mechanical strength of handsheets are in line with the results presented in other studies. The main factor for the improvement of the bonding of fibres is their external and internal fibrillation. The fibrillated fibres make a stronger network, which allows to distribute more evenly the applied strength of the mechanical effect, and the ph.-mech. pr-s of their products improve. It is expected that, with the increase of n_{PFI} , the ph.-mech. pr-s will increase

until the saturation point will be reached, and then decrease, as the bonding of fibres due to a partial or total destruction because of a too long mechanical processing will start to deteriorate.

As a result of the improvement in the bonding of fibres the air permeance resistance (APR) of handsheets increase and the surface roughness (SR) of handsheets decrease.

The SR of the SW handsheets is significantly ($p < 0.05$) higher than that of the HW handsheets both in case of unrefined fibres and at all n_{PFI} . The SR decreases discontinuously (Fig. 3.4). both for the SW and the HW handsheets at n_{PFI} 7000, but continuing to increase n_{PFI} , does not change significantly. The Lp handsheets are significantly ($p < 0.05$) smoother than the Sp handsheets at all the n_{PFI} .

The results obtained in the study of the promotion work suggest that, in order to obtain the SR necessary for the writing paper, the fibres have to be mechanically processed at least n_{PFI} 7000.

Increase of the n_{PFI} significantly ($p < 0.05$) increases the APR of both the SW and HW handsheets. A close (SW $r = 0.83$; HW $r = 0.77$) and significant ($p < 0.05$) correlation between the APR and n_{PFI} is detected and an averagely close (SW $r = 0.7$; HW $r = 0.5$) and significant ($p < 0.05$) correlation between the APR and the amount of the fines content is detected. Fines fill the empty spaces between fibres thus increasing the resistance of the air flow through the fibre network. Models of the APR dependences of the SW and HW handsheets from n_{PFI} differ (Fig. 3.4). – the result of the HW handsheets evenly increases starting from n_{PFI} 7000, while the APR of the SW handsheets significantly increases only from n_{PFI} 14000.

The APR of unrefined Lp fibres' handsheets is below the detection limit and shows their weak bonding, but at n_{PFI} 21000 significantly ($p < 0.05$) overcomes the Sp APR result. Whereas the ph.-mech. pr-s of the pine fibre products significantly increase already after n_{PFI} 7000, but the APR significantly increase only at n_{PFI} 14000, these fibre products can be used to make filter papers, which together with a good air permeance require also a good strength.

The APR dependence of the HW handsheets from n_{PFI} (Fig. 3.4.) is explained by the linear coherence model. In unrefined condition and at all the n_{PFI} values the APR of the A handsheets is significantly ($p < 0.05$) higher than the results of the AH and B handsheets. The APR of a material can be used as an indirect indicator for assessment of other properties - liquid permeability, water or oil absorption capacity, as well as the potential of liquid and gas filtration.

The improved bonding due to refining is proved also by changes of the contact angle (CA) of the handsheet; in addition, the stated averagely close correlation ($r = 0.6$) is confirmed also by the fact that the greater the n_{PFI} is, the better the capability of the handsheet surface to push off water. The CA closely ($r = 0.9$) and significantly ($p < 0.05$) correlates with the water absorption capacity (WAC) of the handsheets, which decreases for 50% ($p < 0.05$) after n_{PFI} 21000. When the bonding of fibres increases, the fibres sit closer to each other, creating more and stronger bonds and a more orderly structure, in which the entry of water molecules is difficult. The WAC of the SW and HW handsheets at n_{PFI} 0...14000 does not differ significantly, but at n_{PFI} 21000 the WAC of the SW handsheets is significantly lower ($p < 0.05$) than the result of the HW handsheets, however, without any additives it is impossible to reach, for example, the hydrofobicity necessary for the writing paper.

Results of the optical properties of handsheets closely correlate both with the results of n_{PFI} ($r = 0.7$ SW; $r = 0.9$ HW) and the physico-mechanical properties, which indicates their dependence on the bonding of fibres. Whiteness of handsheets significantly ($p < 0.05$) decreases only after n_{PFI} 7000 both for the SW (-21%) and the HW (-15%) and a further increase of n_{PFI} does not change the whiteness. The HW handsheets are significantly ($p < 0.05$) whiter than the SW handsheets at all n_{PFI} . Changes in the whiteness of handsheets under the effect of n_{PFI} can be explained by the logarithmic function models (SW $R^2 = 0.84$; HW $R^2 = 0.85$). The light scattering coeff. (LSC) of the SW fibre products decreases for ~40% after n_{PFI} 7000 and does not change anymore; the light absorption coeff. (LAC) decreases gradually - changes are significant only after n_{PFI} 14000. Changes in the LSC and LAC of the HW products are similar - there is a rapid and significant ($p < 0.05$) decrease in the result after n_{PFI} 7000 without any further changes. The LSC and the LAC results of handsheets show a close and significant correlation: in case of the HW fibres $r = 0.77$ and in case of the SW fibres $r = 0.70$ (in both cases $p < 0.05$). Comparing the results of the pine fibres, the Sp handsheets are significantly ($p < 0.05$) whiter than the Lp handsheets after n_{PFI} 7000...21000. The result differences of the optical properties of the A and AH handsheets vary depending on n_{PFI} , however they are not significant in any of the stages. The aspen handsheets all-in-all are whiter ($p < 0.05$) than the B handsheets.

3.2. Effect of the use of additives

3.2.1. Cellulose nanoparticles

Addition of the CNPs obtained from the AH fibres by the help of the ionic liquid to fibrillated B fibres decreases their specific surface, which is contrary to the information found in the scientific literature and the expected result. The specific surface of the B fibres (after n_{PFI} 21000) decreases from 2.5 to 2.3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ if 30% of CNPs is added to them. The explanation lies in properties of the obtained particles, as well as the specificities of the fibrous bonding mechanism. The ionic liquid method for obtaining CNPs is relatively new, the methodology for their obtaining was based on a method published in 2011 without altering it. It is known, that the process of obtaining of cellulose nanoparticles has an important effect on properties, however the characteristics of the obtained particles insignificantly differed from the characterization of the CNPs obtained by other methods. As a confirmation of the conclusion about the negative effect of the CNP additive on the bonding of fibres, it was stated, that the CNP additive reduces the ph.-mech. pr-s of a handsheet, in addition - the greater the amount of the additive, the lower ($p < 0.05$) TEA, TI, BI and BC. In the study of the thesis the weakening of the physico-mechanical properties of handsheets are caused by the worsening of the bonding of fibres, which in turn provides information on the interaction of fibres and the selected CNPs. Whereas fibres are mechanically processed (refined), their potential to form H bonds is increased, but it is possible that they form directly between the fibre and the CNPs, thus decreasing the active surface of fibre for the formation of bonds with other fibres. Around the fibre a poor binding layer forms, and it is clear, that if CNPs obtained by such a method are added to refined fibres, they not only do not improve, but even weaken the bonding of fibres. It is possible that during the treatment with the ionic liquid, the MCC has not fully transformed into CNP, therefore it partly acts as the MCC, the additive of which in amount of of 5...20% does not change the mechanical properties of handsheets, but worsen them, if the amount added to the fibres exceed 20%. The statistical study of data reveals, that the interaction of factors (n_{PFI} and the amount of additive) has no significant impact on the ph.-mech. pr-s of handsheets ($p > 0.05$), but viewing them separately, the amount of the CNP additive has a significant ($p < 0.05$), but a negative effect on all the examined properties of the mechanical strength.

The 10% CNP additive decreases for 18% the SR of handsheet, because due to dimensions both CNP and the possible remnant of MCC

bind themselves with fibres, but the unbound particles fill in the empty spaces, thus improving properties of the product surface. Increasing the amount of the additive in the product to 30%, due to the uneven layout between fibres or, possibly, aggregate formation the SR is increased to an additive-free handsheet level. Also the increase in the LSC in handsheets under the effect of CNP additives gives evidence about the presence of unbound particles.

3.2.2. Starch additive

Starch in handsheets

In order to study the starch impact on the bonding of fibres, a low density board of the B fibres was chosen as the basic fibre product for testing. However, to model the expected improvements and changes of properties, an additive was also added to the handsheets from chemical pulp and TMP of HW, and changes in the bonding of fibres in them were assessed. The PVA as a binder was used because it is the most commonly used glue both in production and domestically for gluing of fibre products – paper, paperboard. When planning the fibreboard formation, the attention was drawn also to other properties necessary for this group of the fibre products, for example, reaction to fire, therefore as the potential fire retardants the STB and BA were selected and added to the starch also in handsheets, in order to assess the effect of the additive composition on the bonding of fibres.

Both type and amount of the additive has a significant ($p < 0.05$) effect on the increase of the TI of handsheets, thus - on the improvement of the bonding of fibres. Handsheets with the starch additive show higher TI results than the handsheets with the PVA additive, but the composition “starch + STB” increase the TI significantly (differences $p < 0.05$) more than the starch and the PVA (Fig. 3.5).

The ph.-mech. pr-s of handsheets improve, because in the composition “starch + STB” a reaction takes place between one of the D-glucose hydroxyl groups with one of the three STB reaction centres; cross-bonds and intramolecular H bonds form, causing the starch esterification. Simultaneously H bonds form between the starch and cellulose molecules due to the similar structure, and bonds between cellulose and the STB are not excluded as a result of which even stronger interfibre bonds are created.

It is stated, that the improvement ($p < 0.05$) of the ph.-mech. pr-s is initiated also by a small amount (0.1...0.4%) of additives of the fibre mass,

but the improvement is more significant, if to the additive composition not only the STB but also the BA is added (Fig. 3.6).

Starch in a fibreboard

The bonding of fibres in the fibre materials with a low density such as thermal insulation plates, is difficult because fibres are not located close to each other, which is a prerequisite for formation of the interfibre bonds. Fibre bonding in board models is contributed by the presence of water in the forming process, because the capillary forces decrease the distance between fibres, H bonds form, and twisting and entanglement takes place. The weight loss (see the methodology in the Chapter 2) for the fibreboard models with a greater amount of starch is lower than for the samples with a lower amount of starch; this is a direct evidence of the improvement in the bonding of fibres. 99% of changes in the weight loss of fibres in the change interval of the starch amount of 0...2.5% coincides with the coherence offered by the model of the logarithmic regression (Fig. 3.7).

If the starch additive is increased to 0.05...0.5%, the weight loss decreases for 44% ($p < 0.05$), and continuing to increase the additive to 1...2%, the weight loss decreases for 27% ($p > 0.05$, i.e. insignificantly). The numerical results are also confirmed by the practical observations in the course of the work – the samples with a minimal starch additive were significantly less dusted than the samples without any additive. By decreasing the weight loss of fibres it is possible to affect the quality of the real product, to facilitate its transportation and incorporation in the building constructions. Taking into account the costs and the effect of the additive, it is concluded that the optimum amount of the starch additive is 0.1...0.5 %. The starch additive as a factor has a significant ($p < 0.05$) impact on the weight loss; these two factors are linked by a close and significant correlation ($r = 0.86$; $p < 0.05$).

At constant obtaining and pressing conditions, after starch is added the density of the fibreboard model slightly increases. Increasing the amount of the starch additive to 0.05...2%, the density increases for ~5%, and 95% of the coherence of the density and the amount of the starch additive is explained by the model of the logarithmic regression (Fig. 3.8). The increase in density is based on both a direct increase in the mass of the sample according to the mass of the additive and the starch-caused retention of fine particles, which would otherwise be washed out from the pulp. This means that adding of starch in the board formation process improves the bonding of fibres and fines and thus reduces the loss of the fines. In case of the TMP fibres the fines content is 29.5 % and their

bonding to a product without worsening properties is a gain both from the point of view of the waste water purity and the efficient use of the raw material.

Although the created and tested samples are models of wood fibreboards with a potential of serving as thermal insulation products, they were viewed as a matrix to study the mutual bonding of fibres not as a product prototype. For this reason, with the aim to evaluate properties there were used methods, which are not appropriate for ensuring the standard requirements of the products being produced and available on market, but at the same time make it possible to evaluate the effect of additives on properties of the fibreboard model (also in the context of thermal insulation and fire safety). If the starch additive does not exceed 0.1% and the amount of the other additives does not exceed 20%, thermal conductivity of the fibreboard does not change significantly staying within the limits of 0.040...0.043 W m⁻¹ K⁻¹, which is sufficient for the material to be considered an insulating material, and is equivalent to the thermal insulation properties of the wood fibreboards available on the market.

Studying properties of the fire performance it was found that the sample of the fibreboard model without additives caught fire at the time of the application of it, burnt with a flame rapidly losing its mass, continued to burn and smoulder until the mass residue was 2%. No effect of the starch additive on the reaction to fire was observed, but after adding of the STB and the BA, burning with flame is observed neither under the effect of a direct flame, nor during the further smouldering time. The STB and the BA are known as improvers of the wood fire resistance, they do not allow to burn with an open flame and even smother it and due to their relatively low melting temperature (743°C STB and 171°C BA) create a film-type layer on the surface of the material where they are incorporated or spread on.

4. Conclusions

On the basis of the studies carried out in accordance with the objectives and tasks of the work, it has been concluded that:

1. separation method and tree species significantly affect the fractional, chemical and surface properties of pulp, on which, in turn, the bonding depend;
2. fibres separated by the chemical method have a relatively smooth surface requiring a refining for the improvement of their bonding;
3. due to the great fines content of fibres separated from the birch wood cores by the mechanical methods (22.7% CTMP and 29.5% TMP) either a fractionation before their use shall be foreseen or the bonding of fibres for the bonding of fines in mass shall be improved;
4. during the refining of fibres the properties responsible for the fibre bonding such as the active surface of fibre, amount of the -OH groups, fines content in the mass improve;
5. comparing pine species the mechanical processing more efficiently improves the bonding of fibres of the introduced lodgepole pine;
6. in order to reach the same bonding of fibres, the aspen fibres require shorter time of mechanical processing than the fibres of the aspen hybrid;
7. mechanical processing of fibres (refining): improves the mechanical properties of the fibre products (Scots pine< lodge-pole pine; aspen=aspen hybrid); decreases air permeance (common pine> lodge-pole pine; aspen<aspen hybrid); increases smoothness of surface (Scots pine< lodge-pole pine; aspen=aspen hybrid); decreases water absorption (Scots pine= lodge-pole pine; aspen=aspen hybrid); decreases whiteness and light scattering (Scots pine>lodge-pole pine; aspen=aspen hybrid);
8. cellulose nanoparticles obtained by the ionic liquid method from the wood of the aspen hybrid worsen the bonding of fibres;
9. the starch additive in amount of 0.1...0.5 % improves the bonding of the TMP fibres both in handsheets and boards: dusting of the fibreboard decreases for 44% and the binding of fibre fines improves.

On the basis of the obtained results and the made conclusions, it can be asserted that the objective of the promotion work has been achieved, and the hypothesis - the bonding of the Latvian-grown pulp fibres improves by applying of mechanical pre-processing of fibres and/or adding of additives obtained from wood and other resources of natural origin – has been confirmed.

5. Recommendations

1. In order to obtain fibres, it is recommended to use wood of productive tree species – the lodge-pole pine or the aspen hybrid clone.
2. It is recommended to optimize time of the mechanical processing of wood fibres, taking into account the species of wood and the desirable properties of the potential product.
3. It is recommended to use remnants of the forestry industry in production of high added value fibreboards by the wet method immediately after turning wood into fibres.
4. The recommended amount of the starch additive for improvement of the bonding of the TMP fibres and the binding of fines in a fibreboard is 0.1...0.5 %.