

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāte

Dizaina tehnoloģiju institūts

Anna ŠUTKA

Doktora studiju programmas „Apģērbu un tekstila tehnoloģija” doktorante

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

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji

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

Dr.habil.chem., profesors Jānis GRĀVĪTIS

Rīga 2015

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

This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for the implementation of doctoral studies at Riga Technical University».

Эта работа выполнена при содействии Европейского социального фонда в рамках проекта «Поддержка развития докторантуры РТУ».



PATEICĪBA

Vēlētos pateikties saviem promocijas darba vadītājiem Dr. habil. sc.ing. profesorei Silvijai Kuklei un Dr.habil.chem. profesoram Jānim Grāvītim par darba procesa vadīšanu, sapratni, objektīvu darba kritiku un padomu sniegšanu.

Izsaku visdziļāko pateicību savam vīram Andrim par atbalstu, padomiem, aizraujošajām diskusijām, ticību un iedvesmu visā promocijas darba tapšanas laikā!

Vēlos arī pateikties Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta kolēģiem par praktisku atbalstu disertācijas izstrādāšanas laikā, veicot nepieciešamās analīzes un palīdzot izprast rezultātus.

Paldies visiem kolēģiem, kas mani atbalstīja darba izstrādes procesā, sniedza savus komentārus un ieteikumus.

Liels paldies arī Tartu Universitātes Fizikas institūta darbiniekiem par iespēju uzņemt SEM, TEM un AFM attēlus.

Protams, šo darbu nebūtu iespējams veikt bez ģimenes atbalsta, tāpēc esmu bezgala pateicīga savai mammai, tētim un mātai par atbalstu studiju procesu uzsākot un pavadot!

Anna Šutka

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

χ_c – kristāliskuma pakāpe

a.s. – absolūti sauss – izžāvēts līdz nemainīgam svaram

AFM – atomspēku mikroskopija

ATR-FTIR – pavājinātās pilnīgās atstarošanas infrasarkanā spektroskopija

B – Latvijā audzēta kaņepju šķirne „Bialobrzeskie”

BS – kaņepju šķirnes „Bialobrzeskie” spaļi

BŠ – kaņepju šķirnes „Bialobrzeskie” šķiedras

CNK – celulozes nanokompozīti

DSK – diferenciāli skenējoša kalorimetrija

E – elastības jeb Junga modulis

EDS (EDX) – enerģijas dispersīvā rentgenstaru spektroskopija

EV - elektrovērpšana

FTIR – infrasarkanā Furje spektroskopija

mas% – procentuālais masas apjoms

MKC – mikrokristāliskā celuloze

NC – nanoceluloze

NK – nanokompozīti

P – vietējais kaņepju klons „Pūriņi”

PS – kaņepju klona „Pūriņi” spaļi

PŠ – kaņepju klona „Pūriņi” šķiedras

PVS – polivinilspirts

R₀ – TSA barguma faktors, kas apvieno apstrādes laiku un temperatūru

SEM – skenējoša elektronu mikroskopija

T_c – kristalizācijas temperatūra

T_g – stiklošanās temperatūra

T_m – kušanas temperatūra

TSA – tvaika sprādziena auto-hidrolīze

US - ultraskaņa

ϵ – relatīvais pagarinājums

σ_{st} – stiepes stiprība

SATURS

ANOTĀCIJA	8
ANNOTATION	9
IEVADS	10
1. LITERATŪRAS APSKATS	18
1.1. Biorafinēšana.....	18
1.2. Biorafinēšanas izejvielas un produkti	20
1.3. Tvaika sprādziena autohidrolīze.....	25
1.4. Nanokompozīti	28
1.7.1. Celulozes nanopildvielas un to iegūšana	31
1.9.1. Celulozes nanokompozīti	35
1.5. Elektrovērpšana	37
1.10.1. Elektrovērpšanas process	39
1.10.2. Adata tipa elektrovērpšana	42
1.10.3. Bezadatas elektrovērpšana	43
1.10.4. Elektrovērpšanas procesa ietekmējošie faktori	46
1.10.4.1. Vērpšanas šķīduma parametri.....	47
1.10.4.2. Elektrovadītspēja	50
1.10.4.3. Virsmas spraigums	51
1.10.4.4. Procesas parametri	51
1.10.4.5. Apkārtējās vides parametri	52
1.10.5. Elektrovērpstu nanošķiedru kompozīti un to īpašības.....	55
1.10.6. Elektrovērpstu polimēra nanošķiedru tīmekļu lietojumi	58
1.6. Kopsavilkums.....	62
2. METODISKĀ DAĻA.....	65
1.1. Materiāli	65
1.2. Tehnoloģijas	67
1.1.1. Šķiedru un spaļu sagatavošana.....	67
1.1.2. Tvaika sprādziena auto-hidrolīze	68
1.1.3. Tvaika sprādziena masas frakcionēšana	70
1.1.4. Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes celulozes mehāniskā un ultraskaņas apstrāde 73	
1.1.5. Šķīdumu sagatavošana elektrovērpšanai.....	73

1.3.	Lietotās īpašību testēšanas metodes un aprīkojums	74
1.1.6	Viskozitātes noteikšana.....	74
1.1.7	Elektrovadītspējas noteikšana.....	74
1.1.8	Elektrovērpšana.....	75
1.1.9	Optiskās īpašības.....	76
1.1.9.1	Infrasarkanā Furje spektroskopija	76
1.1.9.2	UV-vis spektrometrija	76
1.1.10	Skenējošā elektronu mikroskopija	77
1.1.11	Enerģijas dispersīvās rentgenstaru spektroskopijas analīze.....	78
1.1.12	Atomspēku mikroskopija	78
1.1.13	Transmisijas elektronmikroskopija.....	78
1.1.14	Mehānisko īpašību noteikšana	78
1.1.15	Rentgenstaru difraktometrija	80
1.1.16	Diferenciāli skenējošā kalorimetrija	81
1.1.17	Elektrovērpšanas procesa neatkarīgo mainīgo ietekmes novērtēšana uz tīmekļa diametru raksturojošiem parametriem	81
3.	REZULTĀTI	82
3.1.	Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes ietekme	82
3.1.1.	Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes masas frakcionēšana	82
3.3.3.	Mikrostruktūras izmaiņas tvaika sprādziena auto-hidrolīzes un ekstrakcijas procesos	88
3.3.4.	Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes ietekme uz kaņepju celulozes kristāliskuma pakāpi	92
3.4.	Nanocelulozes iegūšana un granulometrija.....	92
3.5.	Vērpšanas šķīdumu īpašības.....	96
3.5.1.	Viskozitāte	97
3.5.2.	Elektrovadītspēja.....	98
3.6.	Nanotīmekļu morfoloģija	102
3.4.	Nanošķiedru diametru sadalījuma analīze.....	103
3.4.	Nanotīmekļu Furjē infrasarkanā spektroskopijas analīze.....	107
3.5.	Nanotīmekļu optiskās īpašības	108
3.6.	Nanotīmekļu rentgenstaru difrakcijas analīze	109
3.7.	Nanotīmekļu kalorimetriskās īpašības	110
3.8.	Nanotīmekļu šķīdība ūdenī.....	113

3.9. Nanotīmekļu mehāniskās īpašības	115
3.10. Kopsavilkums	118
VISPĀRĪGI SECINĀJUMI	120
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	121

ANOTĀCIJA

Darba literatūras apskatā apkopota informācija par bezatkritumu integrētajām tehnoloģijām, polimēru nanokompozītiem un to pildvielu ietekmei uz materiāla īpašībām, nanocelulozes iegūšanas metodēm un tās integrēšanu polimēru nanokompozītos. Pastiprināta uzmanība pievērsta elektrovērpšanas procesam, tā ietekmējošajiem faktoriem un ietekmei uz nanošķiedru morfoloģiju un īpašībām, kā arī apzinātas nanošķiedru lietojuma jomas.

Darba metodiskajā daļā aprakstīts pētījumu procesā lietoto metožu, tehnoloģiju un testēšanas metožu spektrs: nanocelulozes un polimēra nanošķiedru iegūšanas tehnoloģijas, aprīkojums, tehnoloģisko procesu norise un režīmi, kā arī lietotās pētīšanas metodes un nosakāmie parametri.

Darba eksperimentālajā daļā aprakstīta tvaika sprādziena auto-hidrolīzes procesa parametru ietekme uz biomasu, celulozes nanopildvielas ietekme uz vērpšanas šķīdumu īpašībām, nanošķiedru tīmekļa morfoloģiju, fizikālajām un mehāniskajām. Pamatoti izvēlētie laika režīmi, temperatūras, šķīdumu koncentrācijas diapazons, noteikti optimālie darba parametri. Pētījumu rezultātā izveidotajā tehnoloģiju kopumā iegūts jauns ar celulozes nanopildvielu pastiprināts polimēra nanošķiedru neaustais materiāls ar vairākkārtīgi paaugstinātu mehānisko stiprību un noturību ūdens vidē.

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

ANNOTATION

Literature review summarizes the information about integrated waste-free technologies, polymer nanocomposites and nanofiller effect on the material properties, nanocelulose extraction methods and integration in polymer nanocomposites. Particular attention focused on the electrospinning process, the influencing factors and the impact on the nanofibre morphology and properties, as well as nanofibre fields of application. The methodological part of the PhD work includes the used methods in research process, technologies and testing methods, nanocelulose and polymer nanofibre producing technology, equipment, technological processes, as well as the research methods and determinable parameters.

The experimental part of the work describes the impact of steam explosion process parameters on biomass, as well as impact of cellulose nanofiller on the spinning solution properties, nanofibre web morphology, and physical and mechanical properties. Experimental part specifies optimal electrospinning processing parameters such as process duration, temperature, polymer and cellulose nanofiller concentration. Overall, the novel cellulose nanofiller reinforced polymer nanofibre non-woven material with enhanced mechanical properties and moisture stability.

The doctoral thesis is written in Latvian; consist of an introduction and 3 main chapters: review of the literature, methodological part, experimental part and conclusions. The amount of work contains 85 figures, 17 tables, 26 equations, together 144 pages; 351 references used in the work.

celulozes nanokristālu (CN) un polimēru kompozītu mehāniskās īpašības būtiski uzlabojas, jo CN pildviela darbojas arī kā stiegrojoša komponente, jo tās elastības modulis ir ļoti augsts – no 80 līdz 150 GPa aksiālā virzienā un no 10 līdz 50 GPa šķērsvirzienā. Ņemot vērā pētījumos konstatēto starpmolekulāru ūdeņraža saišu veidošanās iespēju starp celulozes –OH grupām, PVS un lignīnu, kā arī celulozes fibrilu augsto mehānisko izturību, darbā, elektrovērtu PVS nanošķiedru mehāniskās stiprības un mitruma izturības uzlabošanai, tās armētas ar nanošķiedrām, kas iegūtas no kaņepju stiebra koksnainās daļas.

Lūksnes šķiedraugi ir Latvijas atjaunojamo resursu avots, kas bagāti ar celulozi. Nanošķiedru iegūšana no celulozes bāzes lūksnes šķiedrām rada problēmas, jo celuloze nešķīst/grūti šķīst praksē lietojamās šķīdinātājos; bez tam lūksnes šķiedrās celulozes molekulu ķēdes integrētas mikro fibrillās, kas savukārt apvienotas makrofibrilās, elementāršķiedrās, šķiedru kūlīšos, tehniskajās šķiedrās un katrs no veidojumiem līdztekus kristāliskai celulozei satur amorfus apgabalus, lignīnu, pektīnu un/vai vasku formā. Darbā izstrādāta metodika nanošķiedru iegūšanai no kaņepju augu biomasas blakusproduktiem, tādējādi realizējot biorafinēšanas tehnoloģiju. Nanošķiedru iegūšanai no kaņepju stiebra biomasas kombinēti vairāki apstrādes procesi, no tiem lielāko lomu ieņem tvaika sprādziena autohidrolīzes process, kas ir ne tikai videi draudzīgs, bet arī nodrošina efektīvu celulozes šķiedru defibrilizāciju, saglabājot to kristālisko struktūru.

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

Darba mērķis:

Videi draudzīgu tehnoloģiju kopuma izstrāde nanocelulozes iegūšanai no lignocelulozes šķiedraugiem un elektrovērtu kombinētu nanošķiedru tīmekļa iegūšanas parametru optimizācija

Darba uzdevumi:

1. Izstrādāt uz tvaika autohidrolīzes procesu balstītu videi draudzīgu kaņepju šķiedru un spaļu apstrādes procesu secību celulozes nanošķiedru iegūšanai;
2. Izstrādāt videi draudzīgu un produktīvāti paaugstinošu ar nanocelulozi armētu PVS elektrovērpētu šķiedru iegūšanas metodi;
3. Izpētīt elektrovērpšanas procesa parametru ietekmi uz PVS nanošķiedru tīmekļa morfoloģiju un šķiedru īpašībām;
4. Izstrādāt bezadatas veltna tipa elektrovērpšanas tehnoloģiju ar nanocelulozes šķiedrām armētu PVS šķiedru iegūšanai;
5. Izvērtēt nanocelulozes šķiedru armējošo ietekmi uz nanošķiedru tīmekļa struktūru un īpašībām, optimizēt vērpjamo šķīdumu sastāvu un elektrovērpšanas parametrus, uzlabot mitruma izturību;
6. Prognozēt ar nanocelulozes šķiedrām armētu PVS nanošķiedru iespējamus praktiskos lietojumus.

Darba zinātniskās novitātes

1. Izpētīta tvaika sprādziena autohidrolīzes procesa parametru ietekme uz kaņepju šķiedru un spaļu defibrilizācijas intensitāti;
2. Izstrādāta videi draudzīga tehnoloģija nanocelulozes iegūšanai no kaņepju šķiedrām un spaļiem;
3. No mazvērtīgas augu biomasas ar zemu lietošanas un pievienoto vērtību iegūta augstas kvalitātes nanocelulozes šķiedras polimēru nanošķiedru īpašību modificēšanai;
4. Iegūtas ar nanocelulozi armētas PVS nanošķiedras bezadatas veltna tipa elektrovērpšanas procesā;
5. Panākta PVS nanošķiedru stiprības un mitruma izturības uzlabošanās armējot pavedienu ar no kaņepju spaļiem iegūtām celulozes nanošķiedrām.

Aizstāvāmās tēzes

1. Celulozes nanoizmēra šķiedras iegūšana no kaņepju spaļiem;
2. Darba ietvaros izstrādāta kombinētā tvaika sprādziena, bumbu dzirnavu mikro-malšanas un ultraskaņas apstrādes secība, kas nodrošina nanošķiedru

- iegūšanai nepieciešamo defibrilizācijas pakāpi un nevēlamo ķīmisko komponentu atdalīšanu;
3. Elektrovērpšanas procesā iegūtas jauna tipa stiegotas trīs makromolekulāru komponentu PVS-celuloze-lignīns nanošķiedras.
 4. Lignīna un celulozes komponentes veicina PVS makromolekulu šķērssaistīšanos nanošķiedrās, uzlabojot to noturību vidēs ar paaugstinātu mitruma saturu.

Darba praktiskā vērtība

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

Darba aprobācija

Raksti zinātniskos žurnālos

1. Putniņa A., Kukle S., Grāvītis J. STEX Treated and Untreated Hemp Fiber Comparative Structural Analysis// Scientific Journal of Riga Technical University Material Science and Clothing Technology – 2011. – Nr. 9. – 36.-42. lpp. ISSN 1691-3132.
2. Kukle S., Gravitis J., Putnina A. Processing Parameters influence on disintegration intensity of technical hemp fibres. Innovative natural fibre composites for industrial applications// Journal of Biobased Materials and Bioenergy – 2012. – Nr. 6. – 440.-448. lpp. ISSN 1556-6560.*
3. Putniņa A., Kukle S., Gravitis J. Steam Explosion as the Pretreatment Method of Lignocellulosic Biomass. Scientific Journal of RTU. 9. series., Materiālzinātne – 2012. – Nr. 7. – 80.-83. lpp. ISSN 1691-3132
4. Putniņa A., Kukle S., Grāvītis. Extraction of highly purified microfibrils from the renewable resources by using green technology// Energetika – 2013. – 59. Nr. 1. – 20.-25. lpp. ISSN 0235-7208.

5. Sutka A., Kukle S., Gravitis J., Milašius R., Malašauskienė J. Nano-fibre electro-spinning poly-(vinyl alcohol) and cellulose composite mats obtained by use of a cylindrical electrode// *Advances in Materials Science and Engineering* – 2013. – 2013. – Article ID 932636 – 1.–6. lpp. ISSN 1687-8434.*
6. Sutka A., Kukle S., Gravitis J., Milašius, R., Malašauskienė J. Electro-spinning derived cellulose-PVA composite nano-fibre mats// *FibresTekst Eastern Euro* – 2014. – 22. – Nr. 3. – 105. – 43.-46. lpp. ISSN 1230-3666.*
7. Sutka A., Timusk M., Kisand V., Sutka A., Dauksta E. Fabrication of Lead Titanate PbTiO₃ Nanofiber Mats Via Electrospinning// *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2014. – Nr. 12. – 1.–5. lpp. ISSN 1744-7402.*
8. Sutka A., Gravitis J., Kukle S., Sutka A., Timusk M. Electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats reinforced by lignocellulose nanowhiskers// *Soft Materials* – 2015. – Nr. 13. – 1. – 18.-23. lpp. ISSN – 1539-4468.*
9. Vahtrus M., Šutka A., Vlassov S., Šutka A., Polyakov B., Saar R., Dorogina L., Lõhmus R. Mechanical characterization of TiO₂ nanofibers produced by different electrospinning techniques// *Materials Characterization* – 2015. – Nr. 100. – 98.– 103. lpp. ISSN 1044-5803 *
10. Sutka A., Sutka A., Gaidukov S., Timusk M., Gravitis J., Kukle S. Enhanced stability of PVA electrospun fibers in water by adding cellulose nanocrystals// *Holzforchung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* – 2015.*

Raksti zinātnisko rakstu krājumos

1. Grāvītis J., Kukle S., Belkova L., Veveris A., Tupciauskas R., Putniņa A., Stikute A. Technical Hemp Fibres Treatment by Steam Explosion// *Proceedings of conference „From Forest and Agricultural Biomasses to High Added Value Products: Processes and Materials”* – 2011. – 173.-176. lpp. ISBN 9788895688657.
2. Kukle S., Grāvītis J., Putniņa A., Stikute A. The Effect of Steam Explosion Treatment on Technical Hemp Fibres// *Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference „Environment. Technology. Resources”* – 2011. - 230.-237. lpp. ISSN 1691-5402.**
3. Putnina A., Kukle, S., Gravitis, J. Morphological and structural characterization of steam-exploded hemp fibres// *Proceedngs of 9th International Conference of Young Scientists on Energy Issues* – 2012. –515.-524. lpp.

4. Putnina A., Kukle S., Gravitis J. Effect of steam explosion treatment on hemp fibres microstructure// Proceedings of 12th World Textile Conference AUTEX – 2012. – Nr. 1. – 871.-875. lpp. ISBN 9789537105471.
5. Gravitis J., Abolins J., Dobele G., Tupciauskas R., Veveris A., Andzs M., Putniņa A., Kukle S. Composites of Steam Exploded Biomass// Proceedings of Annual IAWS Meeting “Wood the Best Material for Mankind” and the 5th International Symposium on the “Interaction of Wood with Various Forms of Energy” – 2013. – 79.-84.lpp. ISBN 9788096886869.
6. Putniņa A., Kukle S., Gravitis, J. An Environmentally Friendly Method for Microfibrillated Cellulose Extraction from Hemp// Proceedings of 10th International Conference of Young Scientists on Energy Issues –2013.– 81.-86. lpp.
7. Putniņa A., Kukle S., Grāvītis J., Grāve L. Characterization of cellulose microfibrills obtained from hemp// Proceedings of International Conference on Natural Fibers – Sustainable Materials for Advanced Applications – 2013. – Nr. 2013. – Article ID 171867. – 1. – 5. lpp. ISSN 2314-5846.
8. Grāve L., Putniņa A., Kukle S., Stramkalne V. Steam Explosion Impact to Technical Hemp Fiber Diameter// Vide. Tehnoloģija. Resursi: IX starptautiskā zinātniski praktiskās konferences materiāli – 2013. – 112.-115.lpp. ISSN 1691-5402.**
9. Sutka A., Kukle S., Gravitis J., Berzins A. Chemical and physical modification of hemp fibres by steam explosion technology// Scientific Journal Proceedings of International Conference Functional Materials and Nanotechnologies: Materials Science and Engineering – 2013. – Nr. 49. (012053) – 1.-4. lpp. ISSN 2304-1862.**
10. Šutka A., Kukle S., Grāvītis J. Electrospinning and Characterization of Cellulose/Polymer Nanocomposite Fiber Mats// Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp – 2014. – Nr. 1. – 815.-818.lpp. ISBN 978-84-616-9842-4.
11. Gravitis J., Abolins J., Tupciauskas R., Andzs M., Veveris A., Sutka A. Tvaika sprādziena biorafinērijas pašsaistošos plātņu kompozītmateriāli. Iespējamās attīstības tendences// Valsts pētījumu programmas rakstu krājums: Vietējo resursu (zemes dzīļu, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana - jauni

produkti un tehnoloģijas (NatRes) – 2010. – 2013. Nr. 1. – 152.-156. lpp. ISBN 978-9934-14-010-5.

Konferenču tēzes:

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

- International Conference of Young Scientists on Energy Issues, Lietuva, Kaunas, 29.-31. maijs, 2013. Lithuanian Energy Institute – 2013. – 81.-86.lpp.
10. Putniņa, A., Kukle, S., Grāvītis, J., Grāve, L. Characterization of cellulose microfibrils obtained from hemp// Book of abstracts: 1st International Conference on Natural Fibers - Sustainable Materials for Advanced Applications, Portugāle, Gimaraiša, 9.-11. jūnijs, 2013. Portugal, Porto: 2013, 23.-24.lpp.
 11. Grāve, L., Putniņa, A., Kukle, S., Stramkalne, V. Steam explosion impact to technical hemp fiber diameter// IX starptautiskā zinātniski praktiskās konferences materiāli: Vide.Tehnoloģija.Resursi, Latvija, Rēzekne, 20.-22. Jūnijs, 2013. Rēzekne: RA IZdevniecība, 2013, 112.-115.lpp.
 12. A.Putniņa, S.Kukle, L.Grāve, J.Grāvītis. Steam Explosion as Pretreatment Method of Hemp fibers// Earth day 2013 – Biomaterials. Virtuālā konference. Internets-
http://ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/global/global_2013/biomaterials.html
 13. Šutka A., Kukle S., Gravitis J. Electrospun Nanosized Cellulose/Polymer Fibres. Riga Technical university 54th International scientific conference, 14–16 October 2013, Riga
 14. Šutka A., Kukle S., Gravitis J. Electrospun nanofiber composites of microcrystalline cellulose/poly(vinyl alcohol). Conference on Natural Fibre Composites, Rome 17-18 October 2013
 15. J. Gravitis, J. Abolins, S.Kukle, A.Putnina, M.Andzs, R. Tupciauskas, A. Veveris. Feedstock for biorefineries and advancement of value-added products from biomass, The 8th Pacific Regional Wood Anatomy Conference, Annual Meeting of International Academy of Wood Science 2013, Oktober 17-21, 2013, Naning, China
 16. Šutka, A., Kukle, S., Grāvītis, J. Electrospinning and Characterization of Cellulose/Polymer Nanocomposite Fiber Mats// Proceedings of the 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Spānija, Sevilja, 24.-27. jūnijs, 2014. Seville: Institute of Natural Resources and Agrobiolgy of Seville, 2014, 815.-818.lpp. ISBN 978-84-616-9842-4.

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

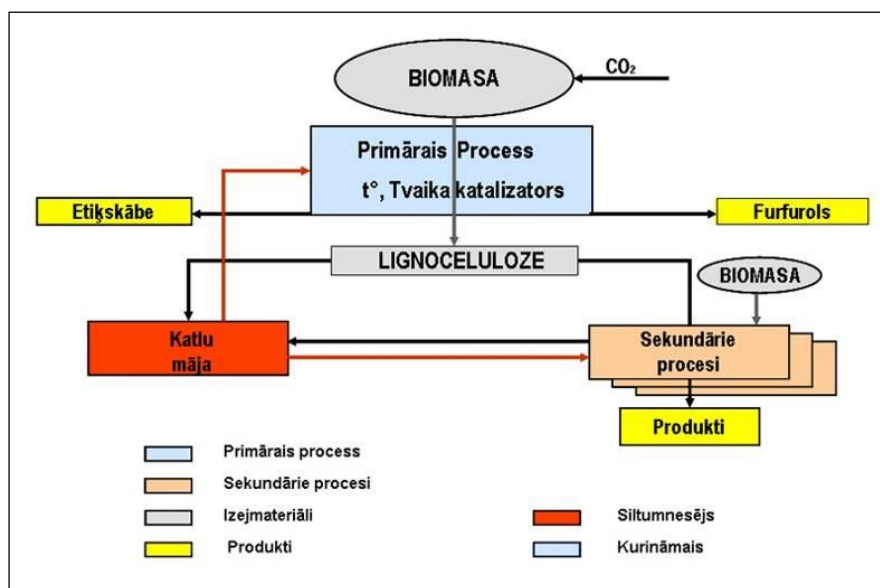
** Raksti rakstu krājumos, kas indeksēti Web of Science Conference Proceedings Citation Index un/vai SCOPUS

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Biorafinēšana

Biorafinēšana piesaistījusi interesi kā nozare, kas paver iespējas aizvietot esošās tehnoloģijas ar jaunām, videi draudzīgākām, neizmantojot fosilos resursus, bet gan biomasu.

Biomasas rafinēšana (biorafinēšana; *angl. biorefinery*) ir procesu un tehnoloģiju kopums, kas no biomasas ļauj iegūt enerģiju (degvielu, elektrību, siltumu), ķīmiskus savienojumus un materiālus (bionoārdošus polimērus, kompozītus un nanomateriālus) [1]. Biorafinēšanas mērķis ir pietuvoties bezatkritumu integrētajām jeb “nulles emisijas” (*angl. - zero emissions*) tehnoloģijām un maksimāli samazināt siltumnīcas gāzu izmešus. Bezatkritumu ražošana balstās uz vienotu un sasaistītu tehnoloģiju kopumu, kur vienas tehnoloģijas atkritumi kalpo par izejvielu citai tehnoloģijai. Šobrīd jau ir izstrādāta virkne potenciālo biorafinēriju shēmu apvienojot ķīmiskās tehnoloģijas un biotehnoloģijas. 1.1. attēlā redzama viena no biorafinēšanas shēmām, kas izstrādāta Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā (LVKĶI). Kā primārais tehnoloģiskais process izmantota furfurola iegūšanas tehnoloģija. Šī izvēle ir arī klastera ierobežojums, jo pieprasa pentozāniem bagātu biomasu. Citas izejvielas gadījumā klastera struktūra var tikt mainīta, kas apliecina sistēmas konstruēšanas elastību.



1.1.att. Biorafinēšanas shēma [1]

Palielinoties nanotehnoloģiju attīstībai, biomasas rafinēšanā arvien daudzpusīgāk tiek integrētas jaunas tehnoloģijas dziļākā struktūras līmenī – nanolīmenī. Darbā biorafinēšana īstenojas apvienojot videi draudzīgas tehnoloģijas, lai no neizmantojamās kaņepju auga biomasas iegūtu nanoizmēra struktūras augstas pievienotās vērtības produktu radīšanai. Viena no šīm tehnoloģijām, kas īsteno bezatlikumu ražošanas sistēmu ir tvaika sprādziena autohidrolīzes process (vairāk par procesu aprakstīts 1.4. apakšnodaļā).

Gan tvaika sprādziena autohidrolīzes procesā iegūto celulozi, gan atdalīto lignīnu ir iespējams izmantot polimēru kompozītmateriālu izveidei: celulozes mikro- un nanofibrillas armēšanai, savukārt lignīna nanodaļiņas kā dispersi stiprinātu kompozītmateriālu pildvielas, tādējādi paaugstinot šo dabas polimēru valorizāciju. Biomasas valorizācija (*angl. – valorization*), kas nozīmē materiālu ar lielu pievienoto vērtību iegūšanu, ir tieši saistāma ar biorafinēšanu, attiecīgi biomasas vai tās apstrādes blakusproduktu, piemēram, lignīna iekļaušana biomateriālos [2;3]. Šiem nanokompozītiem raksturīga ievērojami uzlabota mehāniskā izturība un formas stabilitāte [4-6].

Galvenā dabas polimēru kompozītu iegūšanas problēma ir izmantojamās biomasas dabas ģenerētās aizsargbarjeras (*angl. – recalcitrance*) pavājināšana vai tās nojaukšana [2]. Būtībā recalcitrance ir biomasā esošā lignīna destrukcija un ekstrakcija, jo viena no lignīna funkcijām ir aizsargāt augu no mikroorganismu destruktīvās iedarbības. Pastāv vairākas metodes kā minimizēt šo aizsargbarjeru, atvieglojot biomasas frakcionēšanu, celulozes un biogāzes iegūšanu. Fu ar kolēģiem [7] ģenētiski izmainot zāles stiebrus, panāk to samazinātu termiski-ķīmisko (≤ 180 °C), enzimatisko un mikrobiālo aizsargbarjeru. Tomēr vairākums pētījumu balstīti uz fizikāli-ķīmisku tehnoloģisko procesu iedarbību uz biomasu [8], piemēram, izmantojot tvaika sprādziena autohidrolīzi, kas atsedz ar lignīnu pārklāto šķiedru struktūru un ļauj tādiem biomasas polimēriem, kā celuloze, hemicelulozes un lignīns, kļūt pieejamākiem tālākajiem procesiem, tādējādi īstenojot biorafinēšanas un bezatkritumu tehnoloģiju principu [9]. Darbā tvaika sprādziena autohidrolīzes procesā veikta kaņepju auga biomasas priekšapstrāde nanoizmēra daļiņu iegūšanai, kas tālāk izmantojamas kā armējoša pildviela elektrovērtās polimēra nanošķiedrās.

1.2. Biorafinēšanas izejvielas un produkti

Izejvielas biorafinēšanai ir organiskās vielas, ko pārvērš enerģijā, ķīmiskajos savienojumos vai materiālos. Galvenie biomasas resursi ir mežsaimniecību ātraudzes (vītolu, kārkļu, papeļu, eikaliptu un citas plantācijas), mežu apsaimniekošanas atlikumi, atkritumi un pārpalikumi no lauksaimniecība sektora (salmi, linu un kaņepju spaļi u.c.), sadzīves atkritumu organiskā cietā frakcija, notekūdeņu dūņas, pārtikas un papīra ražošanas uzņēmumu rūpnieciskie atkritumi.

Darbā kā biomasas resurss izmantots kaņepju auga lūksnes šķiedras un to ieguves blakusprodukts, auga koksainā daļa – spaļi.

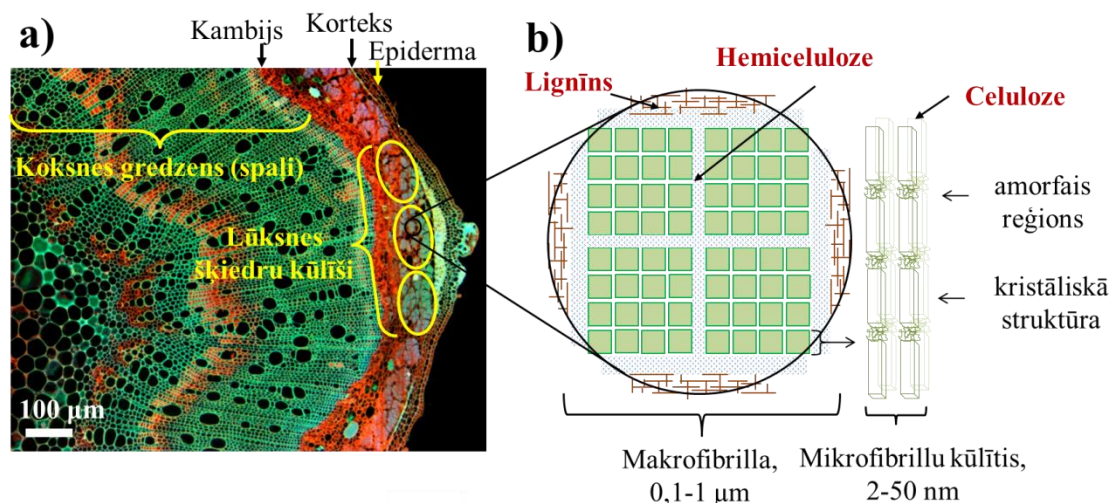
Kaņepes (*latīniskais nosaukums Cannabis sativa*) ir viengadīgs augs ar taisnu, vertikālu, šķautņainu, dobu stiebru, kas nogatavošanās procesā pārkoksņējas (lignificējas). Kaņepju stiebrs optimālos augšanas apstākļos var sasniegt pat vairāk nekā četru metru augstumu. Būtiskākie auga augstumu ietekmējoši faktori ir dienasgaismas ilgums, kaņepju šķirne un augsnes kvalitāte, barības vielas un ūdens, kā arī augšanai atvēlētā vieta un auga dzimums. Arī stiebru vidējais diametrs (apmēram līdz 10 mm) atkarīgs no šķirnes, sējumu blīvuma, augsnes struktūras un piemērotā agrotehniskā kompleksa, kā arī citiem faktoriem, bet atsevišķiem augiem var sasniegt no 20-26 mm. No morfoloģiskā viedokļa kaņepju stiebrs sastāv no kaņepju lūksnes šķiedrām un kaņepju koksnes šķiedrām – spaļiem (*angl. – shives, hurds*). Kaņepju auga centrā ir doba serde, kas izvietota visā stumbra garumā, izņemot savienojuma vietas.

Kaņepju lūksnes šķiedras ir galvenais galaprodukts izmantošanai tekstilmateriālu ražošanai. Lūksnes šķiedras sastāv no augstvērtīgajām primārajām jeb garajām šķiedrām (5–55 mm garas) un sekundārajām jeb īsajām šķiedām (apmēram 2 mm garas). Vidējais šķiedras diametrs variē robežās no 18 līdz 25 mikroniem. Spaļu šķiedras ir ļoti īsas (~0,55 mm). Atšķirībā no koksainās daļas šķiedrām, kas nodrošina kaņepju stiebra spiedes izturību, lūksne nodrošina tā stiepes izturību un griezes pretestību [10].

Primāro un sekundāro šķiedru proporcijas un šķiedru īpatsvars atkarīgs no kaņepju šķirnes, augšanas apstākļiem un novietojuma stiebrā. Stiebra vidusdaļā ir lielākais šķiedru īpatsvars un arī lielākā to stiprība. Atkarībā no šķirnes lūksnes šķiedras veido no 25 līdz 35% no kaņepju stiebra sausās masas.

Kaņepju stiebru aptver ārējais apvalks – epiderma, kas robežojas ar korteksa šūnām (1.2. att.). Epiderma pasargā augu no mitruma, temperatūras krasām svārstībām, iztvaikošanas un daļēji nodrošina stiebra mehānisko stiprību. Savukārt kambija slānis izstrādā koksainās daļas un lūksnes šūnas; mērcēšanas procesā šajā slānī spaļi atdalās no šķiedrām.

Šķiedras lūksnē ir apvienojušās vairākos slāņos izvietotos šķiedru kūlīšos ar apaļu, ovālu, taisnstūra un daudzšķautņņu šķērs griezumu, ko ieskauj hemicelulozes un lignīns (1.2. att. b). Iekšējo slāņu šķiedru kūļi ir smalkāki nekā ārējos slāņos [11]. Elementāro šķiedru diametri variē robežās no 20 līdz 40 μm ; tās veido makrofibrillas ar diametriem no 0.1 līdz 1 mikroniem, kas savukārt sastāv no 2 līdz 50 nm diametra mikrofibrillu kūlīšiem. Vienā kūlītī parasti apvienotas ~ 70 mikrofibrillas. Mikrofibrillas veido celulozes makromolekulu pavedieni (30-100 makromolekulas), tās ir strukturētas celulozes kristāliskajos apgabalos mijoties ar mazāk strukturētiem amorfiem apgabaliem (1.2. att. b), kuru daudzums atkarīgs no auga sugas [12;13].



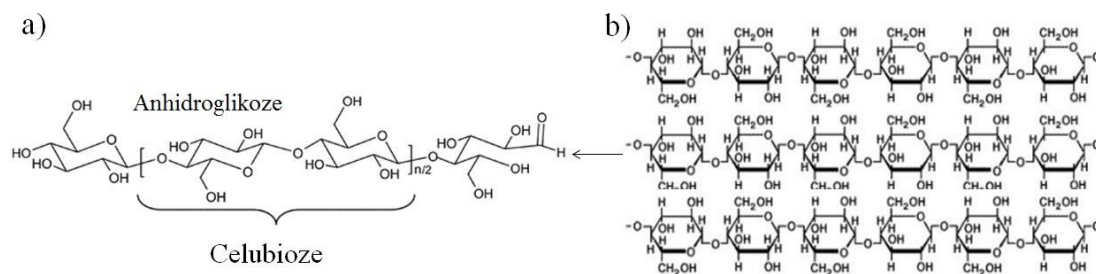
1.2. att. Kaņepju stiebra šķērs griezuma mikrostruktūra (a) [14] un lūksnes šķiedras hierarhiskā struktūra (b)

Stiebra centrālo koksaino daļu veido ļoti īsas libriformas šķiedras ($\sim 0,5$ mm) ar augstu lignīna saturu, līdzīgi kā lapu koksnē [15]. Koksainie audi pilda auga atbalsta funkciju un nodrošina horizontālo stiprību. Koksnes šķiedras ir mazāk elastīgas nekā lūksnes šķiedras. Kaņepju stiebru pirmreizējās apstrādes procesā gredzenveida koksainā daļa tiek salauzta veidojoties spaļiem ~ 60 līdz 75 % [16] no kopējās sausa stiebra masas.

Lignocelulozes biomasas pamatkomponentes ir lielmolekulāri polimēri: celuloze, lignīns un hemicelulozes, kā arī mazmolekulāras ekstraktvielas. Atkarībā no biorafinēšanā iekļautajām tehnoloģijām kāds no šiem lielmolekulārajiem savienojumiem var kalpot gan kā izejviela, gan kā produkts nākamajai tehnoloģijai.

Celuloze

Celuloze ($C_6H_{10}O_5$)_n ir dabas polimērs, ko veido dimērs celobioze, kas atkārtoties veido celulozes makromolekulas (1.3. att.). Polimerizācijas pakāpe tiek noteikta pēc atsevišķu anhidroglikozes vienību skaita, un tā mainās atkarībā no celulozes izcelsmes avota. Jau 30 anhidroglikozes vienības dod polimēram raksturīgo celulozes struktūru un īpašības [17], bet polimerizācijas pakāpe var sasniegt pat vairākus tūkstošus monomēru.



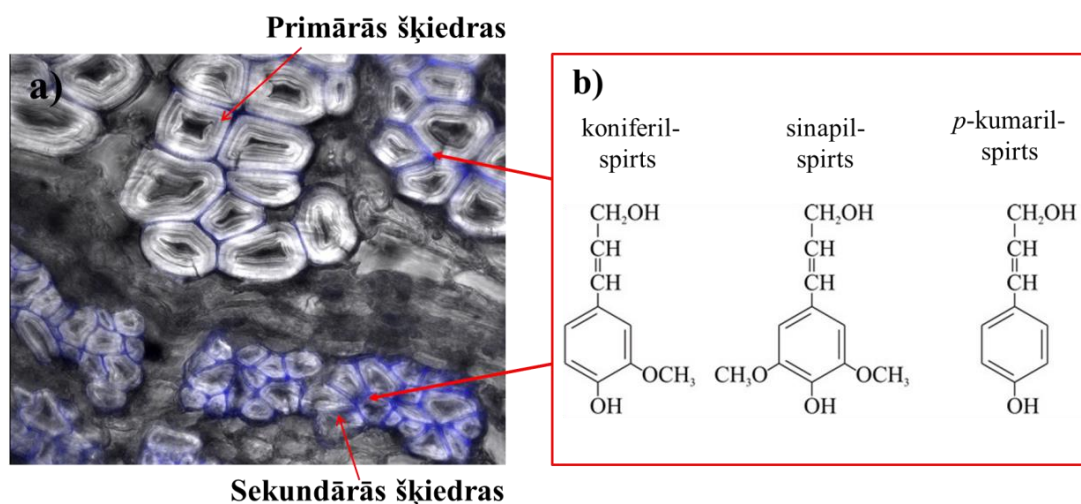
1.3. att. Celulozes makromolekula (a) un molekulu ķēžu fragmenti (b)[18]

Celulozes molekulu ķēdes savienotas Van der Vālsa spēku ietekmē, kā arī ar iekšējām un starpmolekulārām ūdeņraža saitēm, izveidojot regulāru celulozes ķēžu kristālisku sakārtojumu. Katru celulozes makromolekulu veido sakārtoti β – glikozes molekulu atlikumi, kuru attālums vienam no otra ir konstants. Glikozes atlikumi celulozes molekulā savstarpēji ir saistīti ar β – 1 – 4 glikozīdsaitēm [19]. Ir zināmi četri dažādi celulozes polimorfī, šīs struktūras tiek dēvētas kā celuloze I, II III un IV. Dabā celuloze I galvenokārt sastopama kristāliskā formā un mazāk sakārtotos amorfos apgabalos [20], kas sastāv no I α un I β . Celulozes struktūras II, III, IV var savstarpēji pārveidoties no vienas formas uz citu. Reģenerētā celuloze II veidojas, ja tiek izjaukts celulozes I kristāliskais režģis, piem., stipra sārma iedarbībā vai celulozi šķīdinot [20]. Tā kā ūdeņraža saišu ietekmē celuloze II ir termodinamiski daudz stabilāka par celulozi I, celuloze I var pārveidoties par celulozi II, bet process nevar notikt pretējā virzienā [21]. Savukārt celulozi IV iegūst celulozi III karsējot glicerīnā līdz 206°C temperatūrai, pārveidošanās parasti notiek tikai daļēji [22].

Lignīni

Kaņepju augam kļūstot vecākam, šūnapvalkā starp celulozes mikrofibrillām uzkrājas lignīns, notiek šūnapvalka pārkoksnēšanos jeb lignifikācija. 1.4. att. (a) attēlā redzama lignīnu autofluorescence primārajās un sekundārajās kaņepju šķiedrās. Lignīni veido lielāko daļu no starpšūnu vielas, sasaistot šūnas, kā arī nodrošina auga strukturālo balstu [23]. Lignīni šūnapvalkus pasargā arī no enzīmu un mikroorganismu iedarbības.

Pēc ķīmiskās struktūras lignīni ir sarežģīti fenolu polimēri, kas darbojas kā polisaharīdu saistviela, saturot kopā celulozes šķiedras un veidojot hemiceluložu – lignīnu matricu. Kaņepju lignīni ir radniecīgi lapu koksnes lignīniem [24]; tos veido monomēri: koniferilspirts, sinapilspirts un *p*-kumarilspirts (1.4. att. b). Lignīni ir amorfas hidrofobas aromātiskas vielas, kas nešķīst ūdenī, bet šķīst organiskajos šķīdinātājos. Ja celuloze nodrošina stiepes izturību, tad lignīns šūnapvalku padara spiedes izturīgāku



1.4. att. Lignīna autofluorescence primārajās un sekundārajās kaņepju šķiedrās (a) [25] un lignīnu veidojošie monomēri (b)

Hemicelulozes

Cita būtiska augu šķiedru sastāvdaļa ir hemiceluloze, kas tāpat kā celuloze atrodas augu šūnu sienīnās, bet atšķirībā no celulozes tās ir sazarotas polimēru ķēdes, kas sastāv no 5 un 6 oglekļa atomu monomēru cukuriem, tādiem kā ksiloze, mannoze un glikoze [26]. Hemiceluloze ir amorfs biopolimērs ar daudz īsākām polimēru ķēdēm (polimerizācijas pakāpe ir 50 - 300) [27], ļoti hidrofīla, viegli hidrolizējama ar skābēm un viegli šķīstoša sārmos. Hemiceluloze dabas šķiedrās veido atbalsta matricu celulozes mikrofibrillām.

Nelielos daudzumos stiebrā ir arī pektīni, vaski, ūdenī šķīstošas komponentes un minerālvielas. Celulozes, hemicelulozes un lignīna daudzums ir atšķirīgs lūksnes šķiedrās un spaļos (1.1.tab.). Lūksnes šķiedrās celulozes saturs atkarībā no klimatiskajiem apstākļiem, šķirnes un agrotehniskajiem parametriem variē robežās no 55 līdz 72 %, bet spaļos no 36 līdz 44 %. Lignīna saturs šķiedrās ir ievērojami mazāks nekā spaļos, kur tas var sastādīt 19 līdz 28 % no to ķīmiskajām komponentēm.

1.1.tabula

Lūksnes šķiedru un spaļu ķīmiskais sastāvs, % [28-33]

	Lūksne	Spaļi	Literatūras avots
Celuloze	60–72	36–41	[28]
	64,8	34,5	[29]
	55	44	[30]
	64,2 (P)	45(P)	[31]
	66,38 (B)	-	[31]
Hemiceluloze	11–19	31–37	[28;30]
	7,7	17,8	[29]
	16	18	[31]
	23,79 (P)	20,6 (P)	[33]
	18,84 (B)	-	[33]
Lignīns	2,3–4,7	19–21	[28;31]
	4,3	20,8	[29]
	-	25,52	[32]
	4	28	[30]
	7,96 (P)	22,9(P)	[33]
	5,68 (B)	-	[33]

P – kaņepju šķiedras Pūriņi (Latvija); B – kaņepju šķiedras Bialobrzskie (Latvija)

Lūksnes šķiedras ir vērtīga izejviela tekstilrūpniecībā, kompozītu un speciālu papīru ražošanā. Savukārt spaļi tiek uzskatīti par garo šķiedru ieguves blakusproduktu, ar tādiem nenozīmīgiem lietojumiem kā mulča, dzīvnieku pakaiši, lēts kurināmais vai zemas kvalitātes papīra ieguvei [34]. Šobrīd kaņepju spaļu lietojumiem kompozītmateriālos veltītie pētījumi aprobežojas ar tādu ierobežotas slodzes nestspējas celtniecības materiālu kā vieglās celtniecības plātnes, izolācijas materiāli un kaņepju kaļķbetons tehnoloģiju izstrādi [35-38], tādēļ ir svarīgi paaugstināt šo blakusproduktu iespējamās lietojumu jomas. Līdz šim spaļi praktiski netiek lietoti polimērmateriālu kompozītos un nanokompozītos, ir atrodami vien daži pētījumi, kuros spaļi izmantoti termoplastisku monolītu īpašību modificēšanai [39;40].

Līdz šim nav veikti pētījumi, kuros polimēru nanošķiedras modificētas ar nanopildvielām, kas iegūta no kaņepju spaļiem. Darbā ar fizikālām un ķīmiskām

apstrādes metodēm no spaļiem tiks izdalīta celuloze un integrēta vērpijamajos šķīdumos elektrovērtu nanokompozītu iegūšanai [41].

1.3. Tvaika sprādziena autohidrolīze

Tvaika sprādziena autohidrolīzes (TSA) iekārtu un tās tehnoloģisko principu koksnes šķiedras defibrilizācijai pirmais atklāja un patentēja Meisons 1927. gadā [42]. Tikai nedaudz vēlāk 1932. gadā Babkoks secināja, ka šis process var tikt izmantots kā pirmsapstrādes metode, lai no koksnes iegūtu fermentējamus cukurus, ko tālāk pārstrādātu etanolā [43].

TSA ir viena no biorafinēšanas klasteru tehnoloģijām ar samērā vienkāršu darbības principu [44]. Noslēgtā rektorā iepildītu biomasu dažū sekunžu vai minūšu laikā apstrādā zem spiediena ar augsttemperatūras ūdens tvaiku (parasti 160 °C-250°C, 20-40 atmosfēru spiediens), tad strauji sekundes daļās reaktoru dekompresē līdz atmosfēras spiedienam. TSA procesā piesātināta tvaika un augstas temperatūras ietekmē šķiedras komponentes hidrolizējas. Kombinējot dažādus TSA apstrādes laikus un temperatūras, var iegūt vienu un to pašu TSA apstrādes pakāpi. Apstrādes laiku variē no dažām sekundēm līdz dažām minūtēm atkarībā no apstrādes mērķa un izejmateriāla īpašībām. Šādos apstākļos no šķiedras komponentiem atšķēļas skābās grupas, veidojot skābes, no kurām galvenā ir etiķskābe, kas sāk darboties kā auto-katalizators izraisot biomasas komponentu strukturālās, fizikālās un ķīmiskās uzbūves izmaiņas. Rezultātā notiek celulozes amorfās daļas un hemiceluložu auto-hidrolīze, kā arī lignīna, galvenokārt β-O-4 saišu, destrukcija [45,46] un tā molekulārās masa samazināšanās (depolimerizācija). Pēc noteiktā apstrādes laika aktivizētā dekompresija materiālu izšauj no reaktora savākšanas traukā, rezultātā notiek mehāniska materiāla sagraušana vēl sīkākās daļiņās un daudzas ķīmiskās reakcijas pārstāj darboties.

Publicētie pētījumi apliecina [47,48], ka tvaika sprādziena procesa laikā lignocelulozes šķiedrās notiek ķīmiskas izmaiņas: būtiska lignocelulozes struktūras destrukcija, hemicelulozes frakciju hidrolīze, lignīna daļiņu depolimerizācija, defibrilizācija un paaugstinās kristalizācijas līmenis. Mainās arī apstrādājamā materiāla fizikālās īpašības – virsmas raupjums, krāsa un ūdens absorbcijas spēja.

TSA parasti iekļauj kā biomasas priekšapstrādes metodi, jo tās komponentes var viegli atdalīt tālākai konversijai, iegūstot ķīmiskās izejvielas un materiālus [49].

Tvaika sprādziena autohidrolīzē apstrādātās biomasas frakcionēšanas shēma, kas izstrādāta Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā, Biomasas eko-efektīvas konversijas laboratorijā apskatāma 1.5. attēlā.



1.5. att. Biomasas frakcionēšanas shēma pēc tvaika sprādziena autohidrolīzes (izstrādāta Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā, Biomasas eko-efektīvas konversijas laboratorijā)[1]

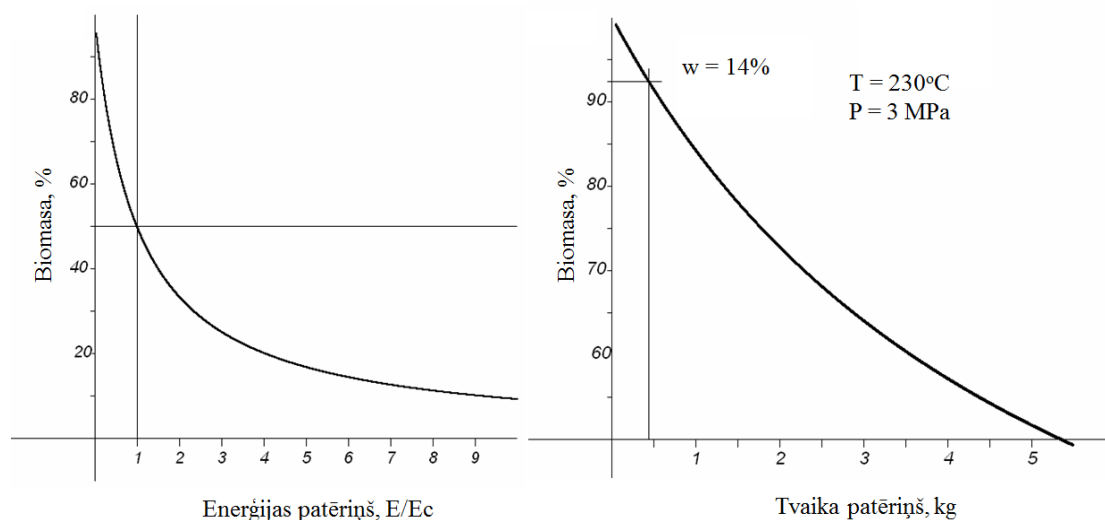
TSA apstrādāto biomasu pakāpeniski frakcionē komponentēs vai pakļauj cikliskai apstrādei. TSA kā biomasas priekšapstrādes procesu piemēro, lai aktivētu izejas biomasu fermentatīvai vai skābes hidrolīzei, kā arī pašsaistošos adhezīvu ieguvei un arī koksnes nano-struktūru iegūšanai [50]. TSA biomasas apstrādei lieto arī, lai atbrīvotos no lignīna un lai hemicelulozēs un lignocelulozē esošos ogļhidrātus pārvērstu etanolā, butanolā un metānā [52-55].

Lai arī tiek lietotas tvaika sprādziena metodes, kurās strauji vai, gluži pretēji, lēnām samazina spiedienu, labāku rezultātu iegūšanai nepieciešama ātra spiediena noņemšana, jo izraisot krasu spiedienu šūnu sienīnās, tvaiks labāk iekļūst biomasas šķiedrās. Pētnieki ir optimizējuši TSA iekārtu, kur sprādziens notiek tikai sekundes daļu laikā, kas rezultējies ar mazākiem masas zudumiem un vienmērīgāku biomasas defibrilizāciju [51].

Zinātniskās literatūras studijas liecina [20;57-59], ka TSA ir izmantojama kā efektīva priekšapstrādes metode lignocelulozes biomasas, piemēram, kukurūzas lakstu [56], kaņepju šķiedru [57], kaņepju spaļu [20], banānu šķiedru [58] un ananasu lapu šķiedru [59] defibrilizēšanai un šķiedrās esošā lignīna destrukcijai.

Mainot TSA apstrādes parametrus, no biomasas iespējams iegūt dažādus produktus. Tie ir sekojoši: celulozes mikro- un nanošķiedras no dažādiem biomasas avotiem (koksne, lini, kaņepes, bambuss, kadiķis, rīsu čaulas, bagāze, salmi), pašsaistošās koksnes šķiedras plātnes, cukuri mikrobioloģiskai pārstrādei un ķīmiskajai sintēzei; fenoli un furfurols kā saistviela dārgo sintētisko sveķu vietā daļiņu un šķiedru plātnēs; pulverveida un mikrokristāliskā celuloze kā komponentes laku-krāsu rūpniecībā, pārtikas, farmaceitiskajā un parfimērijas rūpniecībā; koksnes keramika kā TS materiālu pirolīzes produkts; celuloze papīra ražošanai (TS laikā nepieciešamas ķīmiskās piedevas, kas novērš šķiedras destrukciju).

Atšķirībā no ķīmiskajām priekšapstrādes metodēm, TSA ir vairākas priekšrocības – TSA masa nesatur sēru, videi draudzīga priekšapstrādes metode un atrisināts TSA produktu pēcutilizācijas jautājums. Tomēr vēl aizvien galvenā izvirzītā problēma par TSA procesa pielāgošanu un izmantošanu industriālajos apjomos ir tās enerģijas patēriņš. Tehniski ekonomiskajā novērtējumā par TSA apstrādei nepieciešamo enerģiju veiktie aprēķini liecina, ka TSA ir energoefektīva apstrādes metode ar augstu lietderības koeficientu [60]. Aplēses rāda, ka apstrādei nepieciešamās enerģijas daudzums pie reaktora darba temperatūrām līdz 230 °C nepārsniedz 10% no biomasas siltumspējas, bet piesātināta tvaika patēriņš – vienu kg uz kilogramu sausā biomasas satura pie 50% enerģijas izmantošanas efektivitātes. Tālākai izmantošanai pieejamās apstrādātās biomasas proporcija parādīta kā funkcija no enerģijas (1.6. att.a) un tvaika (1.6. att.b) patēriņa pie nosacījuma, ka daļa no kopējās biomasas daudzuma izmantota kā enerģijas avots procesam [61].



1.6. att. Biomasas proporcija kā funkcija no enerģijas (a) un tvaika (b) patēriņa [61]

Izsīkstot neatjaunojamo fosilo resursu krājumiem, fotosintēzes produktu izmantošanā prioritāte jāpiešķir pieprasījumam pēc izejvielām ķīmiskajai rūpniecībai un materiāliem [61] atstājot pozīciju otrās paaudzes biomasai, kas tieši nevar tikt izmantota pārtikas ražošanā, piemēram, koksne, ātraudzīgie krūmi, lapas, salmi u.c. un trešās paaudzes biomasai – aļģes. Šobrīd rūpnieciskos apjomos veiksmīgi darbojas tādi uzņēmumi, kā Internacionālo tehnoloģiju grupa „ANDRITZ” (SteamEX) un „Abengoa” etanola ražošanai no biomasas izmantojot TSA pirmsapstrādi [62-63].

1.4. Nanokompozīti

Nanokompozīti (NK) ir pildīti kompozīti, kuru matricā ievadītas pildvielas ar daļiņu izmēriem, kas atbilst nanolīmenim: 1-100 nm. Nanopildvielas var būt izodiametriskas vai azodiametriskas formas: nulles dimensijas (nanodaļiņas), vienas dimensijas (nanošķiedra), divdimensiju (nanoslānis), trīs dimensiju (tīmeklis) [64].

Salīdzinot ar mikropildvielu, nanopildvielai pie līdzvērtīga ievadītā daudzuma ir lielāka īpatnējās saskares virsma. Pat neliels daudzums nanoizmēra pildvielas (0.01-5%) ir pietiekams, lai nodrošinātu ievērojamu tādu īpašību izlabojumu, kā elektrovadītspēja, materiāla stiklošanās temperatūra, mehāniskās, elektriskās un fizikālās īpašības [65].

NK īpašības ietekmē matricas materiāls, nanopildvielas materiāls, koncentrācija, izmērs, forma un tās orientācijas virziens matricā, kā arī adhēzija starp matricu un pildvielu. Nereti NK parādās jaunas specifiskas īpašības (barjerīpašības, elektrovadītspēja, optiskās un magnētiskās īpašības u.c.) rezultātā to perspektīvais lietojums ievērojami paplašinās.

1.2. tabulā apkopoti visvairāk pētītie NK atkarībā no polimēra matricas un pildvielas. Darbā uzmanība galvenokārt pievērsta dabas pildvielu polimēru NK izpētei.

Nanokompozīti atkarībā no polimēra matricas un pildvielas

	Nanopildviela	oglekļa nanocaurulītes (ONC)	celulozes nanokristāli (CNK)	oksīdu nanoaļiņas	metāla nanodaļiņas
	Polimēra matrica				
HIDROFOBI	Polistirols (PS)	[67]		[68-70]	[71]
	Polivinilacetāts (PVA)	[72]	[73]		
	Polikaprolaktons (PCL)	[74]	[75-77]	[78-79]	
	Polipropilēns (PP)	[80-81]	[82]	[83-84]	
	Polivinilhlorīds (PVC)	[85]	[86-89]	[90]	[91]
	Poliamīds (PA6)	[92]		[93-95]	
	Poliuretāns (PU)	[96-98]	[99]	[100]	[101]
	Epoksīda sveķi	[102]	[103]		[104]
HIDROFĪLI	polivinilspirts (PVS)	[105-106]	[108-110]	[111]	[112-113]
	Lateks	[114]	[115-117]		[118]
	Polilaktīds (PLA)	[119-120]	[121-123]	[124-126]	[127-128]
	Polietilēnoksidis (PEO)	[129]	[130-132]	[133]	[134]
	etilēna vinilspirts (EVOH)		[135]		

Pastāv dažādas metodes polimēru NK izveidei. Visbiežāk nanopildvielu pirms NK izgatavošanas disperģē polimēra šķīdumā vai augstas bīdes maisīšanas procesos, piem., valcēšanas vai ekstrūzijas procesā iejauc tieši polimēra kausējumā. Zināmas arī metodes, kur NK veidošana notiek in-situ polimerizācijas vai polikondensācijas laikā, pildvielu disperģējot monomēru vai oligomēru maisījumā.

Daudzi autori savos pētījumos pierādījuši, ka pievienojot nanoizmēra pildvielas polimēra matricai, iespējams uzlabot tā īpašības, piemēram, mehānisko stiprību, degamību, termisko izturību, elektrovadītspēju, optiskās un magnētiskās īpašības [67-135].

Polimēru NK īpašības lielā mērā ietekmē arī pildvielas dispersijas pakāpe polimēra matricā. Lielas virsmas enerģijas dēļ nanopildviela aglomerējas, rezultātā samazinās nanodaļiņu dispersijas pakāpe polimēra matricā un var pasliktināties polimērmateriāla īpašības. Nanopildvielas dispersijas pakāpi ietekmē ne tikai NK izgatavošanas metode, bet arī nanopildvielas īpašības. Aglomerātu sagraušanai jāizmanto efektīva nanopildvielas un saistvielas sajaukšanas tehnoloģija vai pat tehnoloģiju kopums. Augstu nanodaļiņu dispersijas pakāpi iespējams panākt ar ultraskaņu [136], kur viendabīgu maisījumu pagatavošana notiek hidrodinamiskas kavitācijas rezultātā. Hidrodinamiskais bīdes spēks, kas kavitācijas laukā rodas

ultraskaņas zema (retinājums) un augsta (kompresijas) spiediena ciklu maiņas procesu rezultātā, rada suspensiju un emulsiju veidošanos, tādēļ apstrādi ar ultraskaņu plaši lieto viendabīgu maisījumu izveidei (homogenizācijai).

Atkarībā no to dabas nanopildvielas var būt gan savietojamas, gan nesavietojamas ar polimēra matricu. Celulozes nanopildvielas, piemēram, ir savietojamas ar hidrofilām polimēriem, ko nosaka celulozes sastāvā esošās hidroksilgrupas. Tāpat adhēzīvās saites veidošanos starp polimēra matricu un nanopildvielu nosaka to virsmas spraigumu vērtības. Noturīgāka adhēzīvā saite veidosies, ja polimēra matrica pildvielu slapēs.

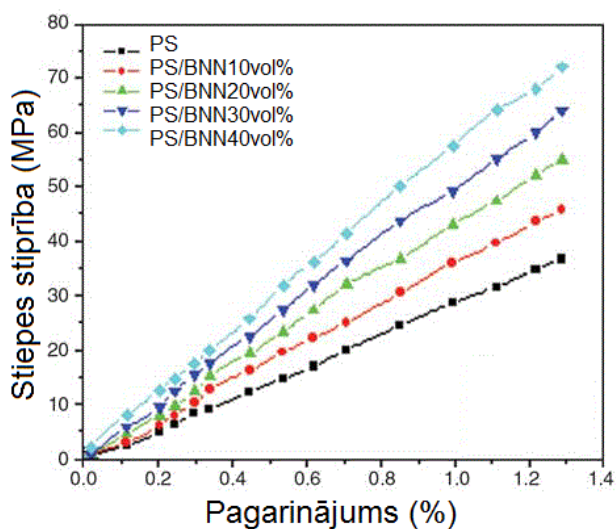
Vairāk pētītās nanopildvielas ir oglekļa nanocaurulītes (ONC) - viendimensiju organizēti oglekļa savienojumi ar cilindrisku formu un grafiņa struktūru un diametriem no viena līdz vairākiem desmitiem nanometru un dažu mikronu garumā. ONC relatīvi zemā koncentrācijā polimēra matricā spēj paaugstināt materiāla elektrisko vadāmību un termiski-mehāniskās īpašības [81; 137]. Polimēra elektrisko vadāmību visbiežāk nepieciešams uzlabot, lai novadītu elektrostātisko lādiņu, kas bieži kavē izmantot polimēru kā iepakojuma materiālu dažādām elektroniskām ierīcēm vai to komponentēm. ONC priekšrocība salīdzinājumā ar oglekļa daļiņām vai nanodaļiņām ir tā, ka vēlamo efektu iespējams panākt, pildvielu ievadot par kārtu zemākā koncentrācijā. ONC arī ir plašāk lietotā nanopildviela polimēra matricu pastiprināšanai. Pateicoties lielajai garuma un diametra attiecībai un mehāniskai stiprībai, ONC darbojas kā stiegrojoša pildviela. Tā kā ONC ir mazs blīvums, to īpatnējā stiprība var sasniegt $48000 \text{ kN}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$. Salīdzinājumam, augsta oglekļa satura tērauda īpatnējā stiprība ir $154 \text{ kN}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Integrējot polimēra matricā zelta (Au) nanodaļiņas ar labu elektrovadītspēju iegūst nanostrukturētus materiālus, kas izmantojami nanoelektronikā kā elektrovadoša virsma (elektrovadītspēja $3\text{-}6 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [138]. Thuy Thi ar kolēģiem PVS matricai pievienojot sudraba nanodaļiņas ieguvuši materiālu ar antimikrobiālām īpašībām medicīniskiem lietojumiem [113]. Savukārt Lee ar kolēģiem pētīja pallādijs (Pd)-polimēra katalītiskās īpašības konstatējuši, ka Pd nanodaļiņas integrējot tādu polimēru matricās, kā PA6 un polietilēna tereftalāts, var paātrināt šo polimēru termisko sadalīšanos [139]. Līdzīgos pētījumos platīna (Pt) nanodaļiņas integrējot polimēra matricā no Pt sola [140] vai elektroizgulsnēšanas procesā [141] katalītiskās

īpašības uzlabojušās, samazinot daļiņu izmērus līdz 4 nm, tādējādi palielinot to virsmas laukumu un novēršot aglomerātus.

Polimēru īpašību modificēšanai derīgas arī tādas oksīdu nanopildvielas, kā titāna dioksīda (TiO_2), cinka oksīda (ZnO) un hematīta ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanodaļiņas. Populārākās oksīdu nanodaļiņas polimēru NK ir TiO_2 , kas pievienotas polimēra matricai, īpaši anataza formā, nodrošina spēcīgas fotokatalītiskās īpašības: UV staru ietekmē uz to virsmas veidojas OH^- un O^{2-} radikāļi, kas spēj sadalīt lielu daļu organisko savienojumu un iznīcināt baktērijas [142]. Nanokompozītu iegūšanai ar magnētiskām īpašībām, matricā pievieno magnētisku oksīdu nanodaļiņas – ferītus [100].

Oksīdu nanopildvielas uzlabo arī polimēru mehāniskās īpašības. Palielinot oksīda nanodaļiņu koncentrāciju polimērā, pieaug arī mehānisko īpašību rādītāji (1.7. att.), pievienojot oksīda nanodaļiņas (40vol%) polimēra stiepes stiprība palielinās līdz 72.15 ± 0.35 MPa salīdzinājumā ar sākotnējo (36.61 ± 0.5 MPa), savukārt elastības moduļa vērtība attiecīgi pieaug no 2.89 ± 0.02 līdz 5.68 ± 0.03 GPa [70].



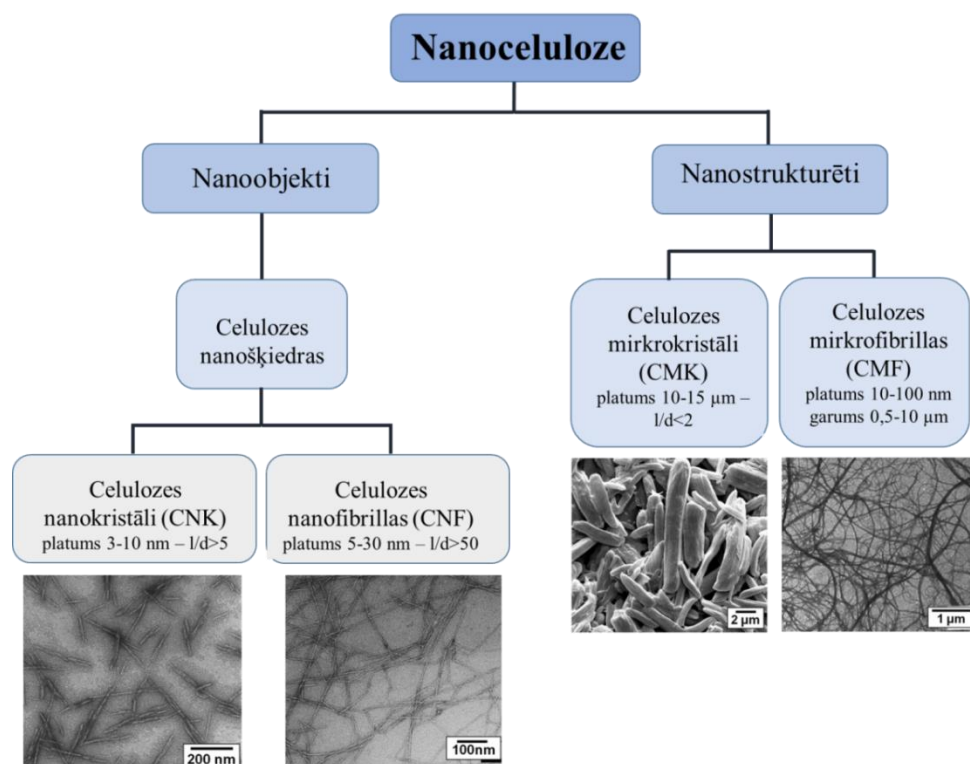
1.7.att. Polistirola/ bārija nitrāta niobīta ($\text{Ba}_3\text{Na}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$) nanokompozītu stiepes stiprības rādītāju izmaiņas mainoties modificējošās vielas koncentrācijai [70]

1.7.1. Celulozes nanopildvielas un to iegūšana

Salīdzinājumā ar naftas produktiem un neorganiskām nanodaļiņām, celulozes nanopildvielām ir vairākas priekšrocības: tās ir atjaunojams dabas resurss, bionoārdošas, biosaderīgas, ar zemu blīvumu, ar augstiem stiprības rādītājiem un

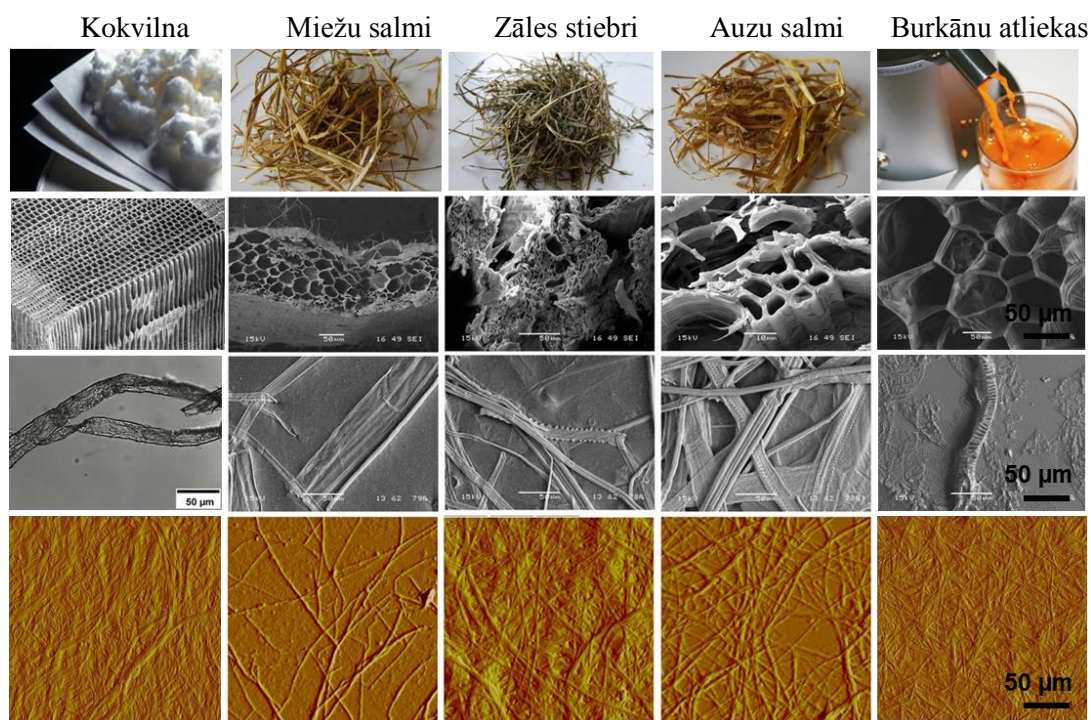
augstu izmēru attiecību, lielu īpatnējo virsmu, iespējams iegūt no dažādiem konkrētā reģiona augiem, un tām ir ievērojamas ekonomiskās priekšrocības [13].

Sadalot auga hierarhiskās struktūras elementārās šķiedrās un atbrīvojoties no amorfiem celulozes apgabaliem, var iegūt celulozes kristāliskās formas. Sasniedzot noteiktus izmērus literatūrā tās tiek sauktas par mikrokristālisko celulozi, mikrokristalītiem, nanokristālisko celulozi, nanokristāliem, nanodaļiņām vai celulozes nanošķiedrām [63]. Pavisam nesen TAPPI (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*) ir ierosinājusi standartizēt terminoloģiju attiecībā uz celulozes nanomateriālu terminiem un definīcijām (*Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial WI 3021*)[143] piedāvājot nomenklatūru, saīsinājumus un izmērus katrai apakšgrupai (1.8. att.). Darbā celulozes nanomateriālu apzīmēšanai izvēlēts termins nanoceluloze (NC), kas saskaņā ar piedāvāto standartu atbilst nanostrukturētām mikrofibrillām (CMF) ar diametru robežās no 10 līdz 100 nm un garumu robežās no 0,5 līdz 10 μm .



1.8. att. Celulozes nanomateriālu standarta termini [143]

NC iegūst no dažādiem celulozes avotiem: tunikātiem [144, 87], hitīna [275], liniem [145], kaņepēm [146-148], bakteriālās celulozes [149], koksnes [150] un citiem (1.9. att.).



1.9.att. Nanocelulozes iegūšanas avoti, šķiedru un tīmekļa morfoloģija [151]

NC izmēru attiecība, morfoloģija un stiprība ir atkarīga no celulozes izcelsmes, bet galvenokārt no iegūšanas metodes un apstrādes ilguma. Celulozes kristāliskās formas iegūšanai lieto tādas tehnoloģijas, kā skābes hidrolīze [152], apstrāde ar oksidētāju (TEMPO) [153-154], mehāniskās apstrādes [155], enzimatiskā hidrolīze [156-160], tvaika sprādziens [161-163] vai to kombinācijas.

Skābes hidrolīze ir biežāk lietotā metode celulozes nanokristālu (CNK) ieguvei, ar stipru sērskābes vai sālsskābes šķīdumu hidrolizējot nesakārtotos (amorfos) celulozes apgabalus, atstājot neskartus celulozes kristālus ar augstu garuma un diametra attiecību [164]. Literatūrā minēti arī fosforskābes [165-168] un bromūdeņražskābes lietojumi [169].

CNK kristāliskie veidojumi, kuru izmērs platumā ir 3-10 nm, bet izmēru attiecība >5 , parasti ir anizotropas formas (adatveida vai šķiedrveida), galvenokārt nūjiņām līdzīgas daļiņas; literatūrā tās apzīmē arī par nanomatiņiem (*angl.* - *nanowhiskers*) [170]. CNK bieži lieto kā pildvielu polimēra NK, kuros anizotropas formas CNK darbojas kā armējoša komponente mehānisko īpašību uzlabošanai. Salīdzinot skābes hidrolīzes CNK dimensijas atkarībā no celulozes avota (1.3. tab.), redzams, ka koksnes CNK garums variē no 100 līdz 200 nm un platumā no 3 līdz 5

nm [171], savukārt no bakteriālās celulozes iegūtie var sasniegt garumu no 100 līdz 1000 nm, bet platumu no 10 līdz 50 nm [172].

1.3.tabula

Celulozes nanokristālu dimensijas atkarībā no celulozes avota

Celulozes avots	garums (nm)	Platums (nm)	Literatūras avots
Bakteriālā celuloze	100-1000	10-50	[172]
Skujkoki	100-200	3-4	[173]
	100-150	4-5	[174]
Lapu koki	140-150	4-5	[174]
Kokvilna	70-170	5	[175]
	100-150	5-10	[172]
	200-300	8	[176]
Salmi	150-300	5	[177]
Tunikāti	100-1000	15	[176]
	500-1000	10	[178]
Kaņepes, šķiedras	-	30±10	[147]
	100-200	15	[179]
Lini, šķiedras	372±108	21±7	[145]

Par oksidētājiem izmanto arī nātrija hipohlorīta, nātrija bromīda un 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinyloxy radikāļa (TEMPO), vai 4-hidroksi-TEMPO maisījumus [180]. Pētījumā izmantojot 4-hidroksi-TEMPO atvasinājumu konstatēts, ka to lietot ir ekonomiski izdevīgāk nekā TEMPO [153]. Patentā [180] aprakstīta vairāku posmu celulozes iegūšanas metode no lignocelulozes atdalot lignīnu un hemicelulozes, vienlaicīgi to balinot un oksidējot, kā arī novēršot dabiskās celulozes ķīmiskus un mehāniskus bojājumus.

Literatūrā bieži NC iegūšanai izmantotas arī tādas mehāniskās apstrādes, kā augstspiediena smalcināšana [181], malšana dzirnavās [182], augstas intensitātes ultraskaņas [146] un kriogēna apstrāde [183]. Tās ir videi draudzīgākas, tomēr daudz energoietilpīgākas nekā ķīmiskās apstrādes, tādēļ nereti apstrādes tiek kombinētas. Augstspiediena smalcināšana nanocelulozes iegūšanai ir jauna metode, kas tiek dēvēta par videi salīdzinoši draudzīgu un bieži vien kombinācijā ar ķīmisku apstrādi ļauj iegūt vienmērīgus CNK [184]. Kopumā šie procesi veicina celulozes struktūras defibrilizāciju šķērsvirzienā, rezultātā tiek iegūtas garas mikrofibrillas.

Enzimātiskās hidrolīzes procesā enzīmi biomasas šķiedras sašķeļ līdz micro- un nanofibrillām [185]. Pētījumā [186] nanofibrillu iegūšanai priedes koksnes celuloze pakļauta kombinētai mehāniskai un fermentējošai apstrādei ar vienu vai

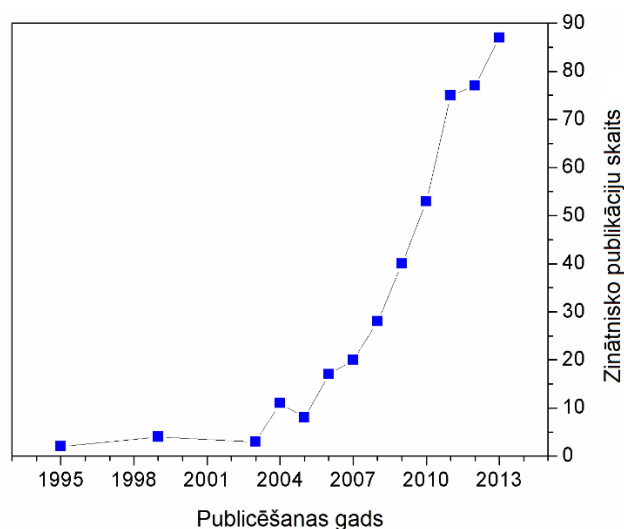
vairākiem koksnes degradējošiem fermentiem piemērojot salīdzinoši zemāku koncentrāciju nekā iepriekš veiktajos pētījumos.

Šobrīd kā daudzsološa pirmsapstrādes metode tiek plaši pētīta tvaika sprādziena autohidrolīze biomasas komponentu (hemicelulozes, lignīns, celuloze) atdalīšanai, iegūstot ķīmiskās izejvielas un materiālus [8;20;161;162] no dažādiem avotiem. Pētījumā [59] iegūta nanodimensiju celuloze no ananāsu lapām ar diametriem robežās no 5 līdz 60 nm, savukārt citi autori [58] no banānu šķiedrām ieguvuši augstu procentuālo nanocelulozes iznākumu salīdzinājumā ar citām tradicionālajām metodēm.

NC iegūšanas metodes kopumā raksturojamas ar to, ka jāizmanto ķīmiski agresīvas un toksiskas vielas, līdz ar to zaudējot to industriālā lietojuma pievilcību. Turklāt ķīmisko metožu produktivitāte ir zema. Maksimālais CNK iznākums skābes hidrolīzes apstrādē parasti ir mazāks par 50 % [174;152;178]; tikai dažos pētījumos lietojot spēcīgākus ķīmiskos reaģentus un palielinot apstrādes laiku un temperatūru panākts CNK iznākums līdz 70% [169]. Arvien vairāk zinātnieku cenšas CNK iegūt ekoloģiskā veidā, vairāk izmantojot mehāniskās apstrādes, izvēloties mazāk energoietilpīgas apstrādes ar augstas intensitātes ultraskaņu vai kombinējot tās ar citām metodēm.

1.9.1. Celulozes nanokompozīti

Izsīkstot neatjaunojamo resursu krājumiem un pieaugot sabiedrības interesei par biodegradējamām materiāliem, pētījumi dabisko nanomateriālu iegūšanas tehnoloģiju un lietošanas jomā kļūst arvien aktuālāki. Kopš pirmajiem pētījumiem gandrīz pirms 20 gadiem par nanocelulozes kā pildvielas nozīmīgo lietojumu NK zinātnisko publikāciju skaits ir ievērojami pieaudzis (1.10.att). Zinātnieki nanotehnoloģiju jomā ir vienisprātis, ka nanoceluloze un tās NK spētu mainīt pašreizējo skatījumu uz jau esošajiem produktiem, lai tos uzlabotu vai aizstātu ar jauniem.



1.10. att. Celulozes un polimēru nanokompozītiem veltīto zinātnisko publikāciju skaita pieaugums laikā no 1995. līdz 2013. gadam [188]

Zinātniskās literatūras studijas apliecina, ka vienas no populārākajām dabīgas izcelsmes nanopildvielām, kas integrētas hidrofilu un hidrofobu polimēru matricās NK iegūšanai, ir tieši NC. NC raksturīgās iezīmes, kas motivē to izmantošanu NK:

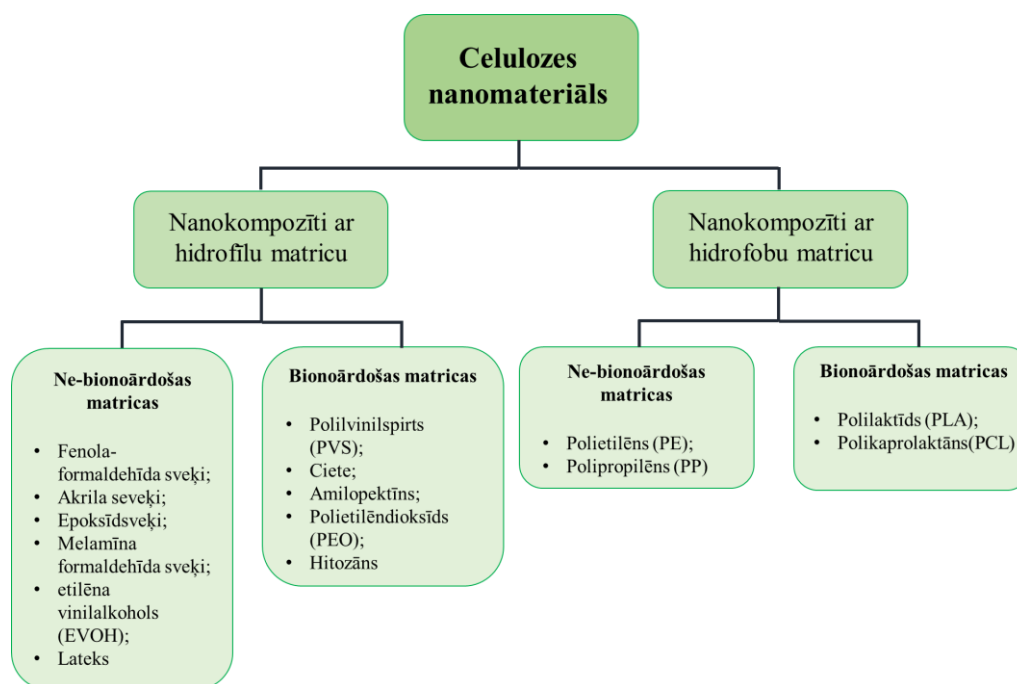
- 1) uz NC virsmas esošās hidroksilgrupas atvieglo funkcionalizācijas reakcijas;
- 2) NC iegūst no atjaunojamiem dabas resursiem videi draudzīgu materiālu izveidei;
- 3) liels virsmas laukums nodrošina labu sasaisti starp pildvielu un matricu;
- 4) augsta kontaktvirsmas nanoizmēru dimensiju dēļ rezultējas ar uzlabotām īpašībām pie zemas pildvielas koncentrācijas [189].

Apkopojot literatūras datus, jāsecina, ka nanocelulozi visbiežāk izmanto kā pildvielu polimēra matricās, tīras celulozes plānās kārtiņas, modificētas/kompozītu plānās kārtiņas un aerogelus. Interesants ir paradokss par NK izstrādi ar NC pildvielu, jo ir vēlams, lai polimēra matricā NC būtu gan labi disperģēta, gan arī veidotu NC tīklveida struktūru. Šeit parādās divi galvenie pētījumu virzieni. Viens no pētījuma virzieniem ir vērsts uz NK izveidi ar maksimāli labām un atkārtojamām īpašībām, attīstot tādas apstrādes, kas nodrošina labu NC dispersiju, kas novērš vispārēju NC aglomerāciju, palielinot efektīvo daļiņu skaitu un NC-matricas saskares zonu. Otrs pētījuma virziens ir vērsts uz NC tīkla struktūras veidošanu un uz NC-matricas saskares nodrošināšanu, lai palielinātu konkrētā polimēra pastiprināšanu.

Pēc pirmās CNK sintēzes, ko paveica Favier ar kolēģiem, CNK kā pildvielu sāka izmantot polimēru kompozītmateriālos, jo celulozes kristālu augsta stiepes

stiprība (~1 GPa) un Junga modulis (~150 GPa), kā arī liels īpatnējās virsmas laukums ļauj uzlabot kompozīta mehāniskās īpašības un kopējo izturību [155; 164;110; 190-196]. Novērotā celulozes efektīvā NK armēšanas spēja saistāma ar NC savstarpēji spēcīgu ūdeņraža saišu izveidošanos.

Kā redzams 1.11. attēlā veidojot celulozes NK kā matricas var izmantot gan bioloģiskās vidēs tādus stabilus polimērus, kā polietilēns (PE) vai polipropilēns (PP), gan arī tādus bionoārdošus polimērus kā polilaktīds (PLA), ciete vai polivinilspirts (PVS).



1.11.att. Celulozes nanokompozītu klasifikācija [197]

Nanotehnoloģiju straujā attīstība ir veicinājusi tādu NK izveidi, kuri paši būdami nanoizmēra materiāli, piemēram, polimēra nanošķiedras, tiek armēti ar vēl mazākiem nanoobjektiem, paverot plašākas lietošanas iespējas. Vairākos literatūras avotos ir minēts, ka ar NC pildītām elektrovērpētām polimēra nanošķiedrām no poli(vinilspirta) (PVS) [108;110], polipienskābes (PLA) [121;198], cietes [194;199], un poli vinilhlorīda (PVC) [86] ievērojami uzlabojas mehāniskās, termiskās un barjerīpašības. Šādus materiālus iespējams iegūt elektrovērpšanas procesā, gan no polimēra šķīdumiem, gan kausējumiem.

1.5. Elektrovērpšana

Polimēru nanošķiedras var iegūt tādos atšķirīgos procesos kā veidnes sintēze [201;202], pašmontāža [203], fāzes atdalīšana [204], elektrovērpšana [205] un citos

(1.4. tab.). No minētājiem procesiem elektrovērpšana ir vienīgā, ko šobrīd izdevies veiksmīgi pielāgot industriālai ražošanai un dažādiem polimēru materiāliem [200].

1.4. tabula

Nanošķiedru iegūšanas metodes [201-206]

Metode	Nanošķiedras	Komentāri
Veidnes sintēze (<i>angl. - template synthesis</i>)		
Polimēra šķīduma ekstrūzija caur nanoizmēra poru membrānu, polimēra sacietēšanu veicinošā šķīdumā.		<p><u>Priekšrocības:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - kontrolējams šķiedru diametrs un garums;; - vienkārša šķiedru iegūšana. <p><u>Trūkumi:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - nav iespējama nepārtrauktu šķiedru iegūšana; - nav pielāgojama industriālai ražošanai.
Pašmontāža (<i>angl. - self-assembly</i>)		
Process ietver molekulu autonomu organizēšanos šķiedru veida struktūrās.		<p><u>Priekšrocības:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - iespējams iegūt nanošķiedras ar ļoti mazu diametru (daži nanometri); <p><u>Trūkumi:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - sarežģīts process; - sarežģīta pielāgošana industriālai ražošanai.
Fāzes atdalīšana (<i>angl. - phase separation</i>)		
Polimēra sadalīšanās šķīdinātājā pie augstas temperatūras ar sekojošu šķīduma-šķīduma vai cietvielas-šķīduma fāzu sadalīšanos šķīduma temperatūru pazeminot.		<p><u>Priekšrocības:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - atkārtojamība; - vienkārša metode. <p><u>Trūkumi:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - nav piemērota visiem polimēriem; - sarežģīta pielāgošana industriālai ražošanai.
Elektrovērpšana		
Procesu vada augsta sprieguma līdzstrāvas lauks starp vadošu kolektoru un adatas tipa vai citas formas elektrodu, kurš ir saskarē ar polimēra šķīdumu, no kura izveidojas nepārtraukts polimēra pavediens, polimēra pavedienam pagarinoties līdz nanoizmēriem un, šķīdinātājam iztvaikojot, uz kolektora izveidojas nanošķiedra.		<p><u>Priekšrocības:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - pielāgojama industriālai ražošanai; - garas, nepārtrauktas šķiedras ar kontrolējamu diametru. <p><u>Trūkumi:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - dažu polimēru šķīdinātāju toksiskā iedarbība.

Neskatoties uz to, ka elektrovērpšanas pamatprincipi patentēti laika posmā no 1934. – 1944. gadam, aprakstot polimēra šķiedru iegūšanu elektrostatiskajā laukā [202], līdz 20. gs. beigām tas bija process ar ierobežotu lietojumu. Tikai salīdzinoši nesen (ap 1994. gadu) aktualizējoties nepieciešamībai iegūt nanoizmēra šķiedras daudzskaitlīgos pētījumos process piemērots nanošķiedru iegūšanai.

Šobrīd elektrovērpšana (EV) ir atzīta efektīva metode polimēra nanošķiedru iegūšanai [207] un ir viena no vienkāršākajām un populārākajām metodēm mikro/nano šķiedru iegūšanai ar ļoti lielu virsmas laukuma attiecību pret tilpumu [208]. Polimēra šķiedru diametram sarūkot no mikrometriem (10–100 μm) uz nanometriem (10×10^{-3} – 100×10^{-3} μm), masas un tilpuma attiecība palielinās pat par 1000. Pateicoties lielajam virsmas laukumam un porainībai, elektrovērpto šķiedru materiālus var izmantot tādos komerciālos produktos, kā filtrēšanas membrānās, audu inženierijā un aizsargājošajos apģērbos [209]. Nozīmīgi sasniegumi panākti arī funkcionālo nanošķiedru lietojumiem litija baterijās, saules baterijās, elektroniskajos sensoros un foto katalizatoros [210].

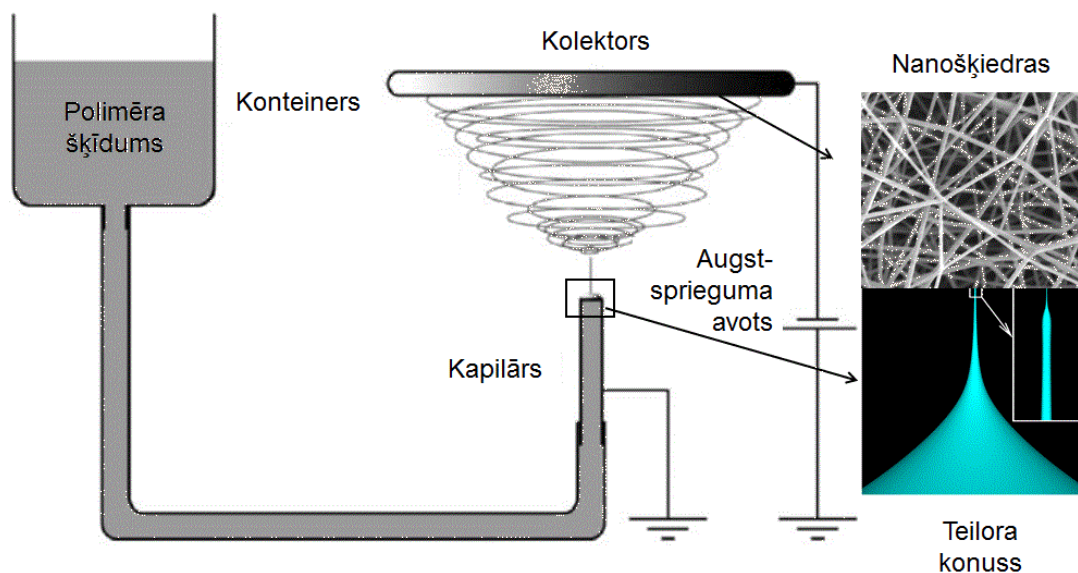
Elektrovērpto polimēru nanošķiedru mehānisko izturību nodrošina polimēra makromolekulu orientācija nanošķiedras garenvirzienā sekojot elektriskā lauka spēka līnijām; rezultātā sakārtotajās struktūras pieaug starpmolekulāro spēku iedarbība.

1.10.1. Elektrovērpšanas process

EV ir sarežģīts process, kas ietver hidrodinamiku, elektrostātiku, reoloģiju, aerodinamiku, kā arī tādus fizikālus procesus kā masas, siltuma un lādiņu pārnese starp cietām vielām un šķidrumiem [211].

EV procesa norisei nepieciešami divi elektrodi, starp kuriem pielikts līdzstrāvas elektriskais lauks ($\sim 1\text{kV/cm}$). Pirmā elektrovērpšanas iekārta, kas izmantota polimēra nanošķiedru iegūšanai no polimēra šķīdumiem parādīta 1.12. attēlā [212;213]. Tajā viens elektrods ir metāla kapilārs, kas ir saskarē ar polimēra šķīdumu, bet otrs metāla elektrods ir uztvērējs (parasti alumīnija follija), uz tā veidojas nanošķiedru tīmeklis. Palielinot elektriskā lauka intensitāti līdz zināmai robežai, pozitīvi lādētie joni pa kapilāru pārvietojas anoda virzienā, uz šķīduma virsmas sāk veidoties koniskas formas pagarinājumi (Teilora konusi) [214]. Turpinot palielināt elektriskā lauka intensitāti līdz sasniegta kritiskā robeža, atspēkojošais elektrostatiskais lauks pārvar šķīduma (parasti polimēra) virsmas spraigumu, rezultātā

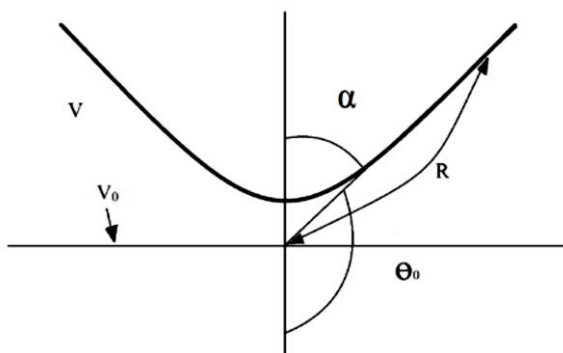
uzlādētais pavediens no šķīduma tiek izgrūsts caur Teilora konusa virsotni. Polimēra šķīduma pavediens pirmajā posmā iztaisnojas, bet turpmāk tas tiek pakļauts stiepei, kā rezultātā palielinās tā garums, bet diametrs samazinās līdz nanoizmēriem. Šķiedras veidošanās procesā polimēra šķīdinātājs iztvaiko, uz substrāta nonāk polimēra šķiedras.



1.12. att. Pirmās elektrovērpšanas iekārtas tehnoloģiskā shēma [215]

Šobrīd tiek lietotas divas fundamentāli atšķirīgas elektrovērpšanas metodes. Biežāk izmantotā adatas tipa elektrovērpšana galvenokārt balstās uz mehāniskajiem spēkiem un ģeometriskajiem robežnosacījumiem (adatas izmēra un veida). Otrā - bezadatas elektrovērpšanas metode balstās uz elektriskā lādiņa ierosinātu šķiedru pašveidošanās procesu uz atklātas virsmas elektroda; tā ģeometriskās formas var būt dažādas [210]. Abas metodes vieno šķiedras veidošanās caur Teilora konusa virsotni.

1.13. attēls ilustrē Teilora konusa veidošanos: ja sfēriskas formas šķidrums pieliek elektriskais lauks, šķidrums elektrizējas, tā forma virsmas spraiguma un elektrisko spēku mijiedarbības ietekmē sāk deformēties. Kad elektriskais lauks kļūst pietiekami intensīvs un elektriskais spēks pārsniedz piliena virsmas spraigumu, tas ieņem konusveida formu [216].



1.13. att. Teilora konusa veidošanās [215]

Virsmas spraigumam uz šķidruma virsmas ir kontraktīva tendence, kas ļauj tai pretoties ārējiem spēkiem. Virsmas spraigumu izraisa pilienā esošais kohezīvais spēks starp šķidruma molekulām. Molekulām šķidruma iekšpusē ir sabalansēts kohezīvais spēks, bet uz virsmas esošās molekulas iekšējo spēku iedarbībā tiek vilktas atpakaļ. Tādējādi virsmas spraigums uz šķidruma virsmas ir visur vienāds. Ja šķidruma pilienam tiek pielikts pietiekošs elektriskais spēks virsmas spraigumu pārvarēšanai, tas sāks deformēt pilienu. Saskaņā ar Teilora teoriju, uz šķidruma virsmas elektriskajam spēkam un virsmas spraigumam ir jābūt vienādam. Elektrisko spēku nosaka ar ekvipotenciālu līniju, tāpēc pilienu forma piemērosies ekvipotenciālās līnijas formai. Tādējādi pastāv divi pieņēmumi: 1) konusa virsma ir ekvipotenciāla virsma; 2) konuss pastāv vienmērīgā līdzsvara stāvoklī (elektriskais spēks un virsmas spraigums ir līdzsvaroti) [214;217.].

Elektriskā lauka intensitāti var palielināt, paaugstinot spriegumu vai mainot attālumu starp elektrodiem. Šķidruma kritisko spriegumu V_k (kV) saskaņā ar Teilora teoriju adatas tipa elektrovērpšanas procesā var noteikt ar vienādojumu (1.1.) [215]:

$$\sqrt{4 \ln \left(\frac{2h}{R} \right) \pi R \gamma 1,30(0,09)} < V_k < \sqrt{4 \ln \left(\frac{4h}{R} \right) \pi R \gamma 1,30(0,09)} \quad (1.1.)$$

kur V_k – kritiskais elektriskā lauka spriegums, kV;

h – distance starp elektrodiem, cm;

R – adatas ārējais rādiuss, cm;

γ – šķidruma virsmas spraigums, m/Nm;

un hidrostatiskais spiediens ir nulle.

Jāatzīmē, ka viskozitāte šajā vienādojumā nav iekļauta, jo tā kā šķidums nav kustībā viskozitāte ir nenozīmīga.

Bezadatas elektrovērpšanas procesā Teilora konusi veidojas uz brīvās elektroda virsmas, taču elektriskajam laukam iepriekš jāizraisa nestabili viļņi uz šķīduma virsmas. Lukas ar kolēģiem skaidroja pašorganizēšanās viļņu kritisko elektrisko intensitāti uz brīvās virsmas šķīduma ar vienādojumu (1.2.):

$$E_k = \sqrt[4]{4\gamma\rho g/\varepsilon^2} \quad (1.2.)$$

kur E_k – kritiskā elektriskā lauka intensitāte, kV;

ρ – šķīduma blīvums, mol/cm³;

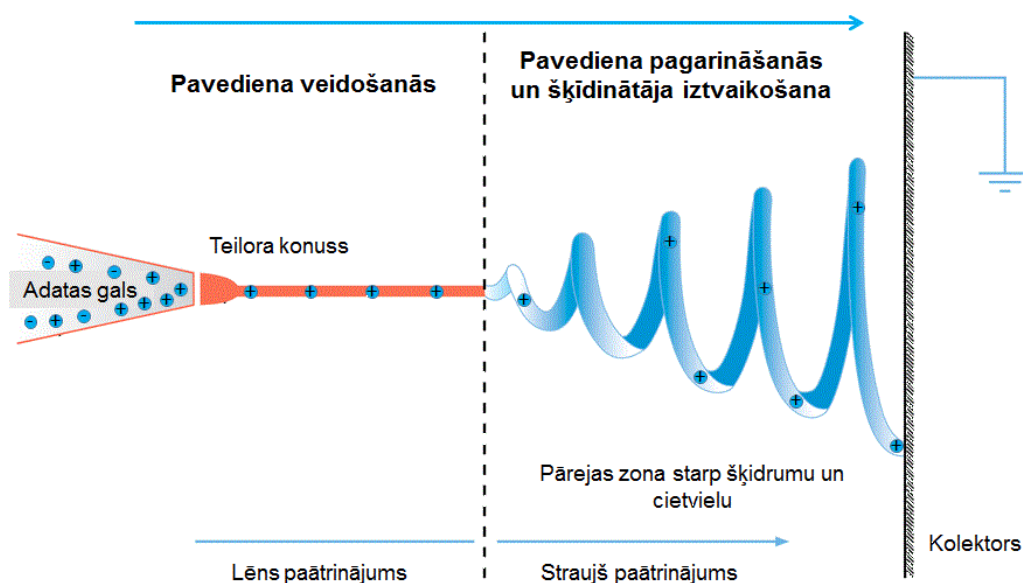
g – gravitācijas paātrinājums, s/m²;

γ – šķīduma virsmas spraigums, m/Nm;

ε – dielektriskā caurlaidība.

1.10.2. Adatas tipa elektrovērpšana

Pirms polimēra šķīdums no Teilora konusa pāriet nanošķiedrā, tas iziet caur - pavediena veidošanās, pavediena pagarināšanās un polimēra šķīdinātāja iztvaikošanas stadijām (1.14. att). Pavediena veidošanās stadijā šķīduma deformācijas kustību ietekmē elektriskais spēks, kamēr pagarināšanās stadijā noteicošais ir lokālais elektriskais spēks bez šķīduma deformācijas. Teorētiski un eksperimentāli ir pierādīts [218-220], ka dominējošais mehānisms nanošķiedras veidošanās procesā ir pavediena pagarināšanās, kas notiek mijiedarbojoties šķīduma viskozitātei, Kolumba spēkam un elektriskā lauka spēkam un iztvaikojot šķīdinātājam. Bez pagarināšanās procesa pavediens nespētu sasniegt nanoizmēra diametrus.



1.14. att. Adatas tipa elektrovērpšanas procesa shēma [217]

Adatas tipa elektrovērpšanas iekārtas ir daudz pētītas un ir iegūti nozīmīgi atklājumi, bet to produktivitāte ir ļoti zema. Lai iekārtas pielāgotu industriālas ražošanas apjomiem, nepieciešams novietot lielu skaitu adatu, kas ir liels izaicinājums ne tikai kvalitātes nodrošināšanai, bet arī iekārtas uzturēšanai [221].

1.10.3. Bezadatas elektrovērpšana

Vairums pētījumu balstās uz nanošķiedru formēšanu no polimēra šķīduma adatas tipa elektrovērpšanas ierīcēs. Samērā ierobežots ir publikāciju skaits, kas saistītas ar nanošķiedru iegūšanu bezadatas elektrovērpšanas procesā.

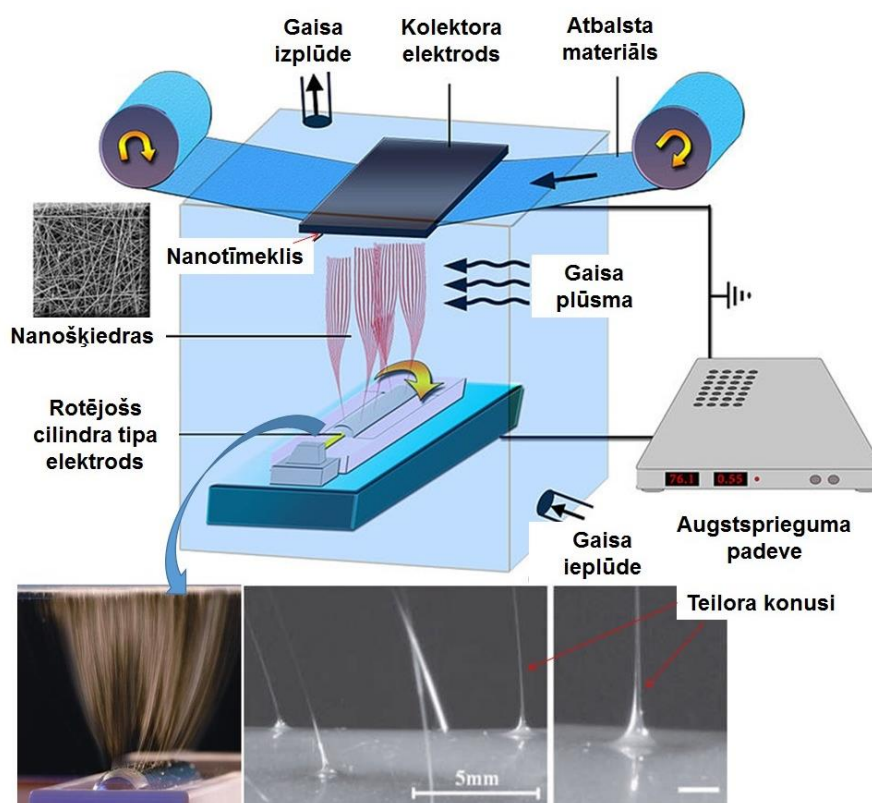
Bezadatas elektrovērpšanas (BAEV) metode pirmo reizi patentēta 1979. gadā [222], kas nodrošināja daudzu pavedienu vienlaicīgu veidošanos starp elektrodiem, pašorganizējoties uz šķiedru kolektora (elektroda) virsmas. Pētījumi liecina, ka ar BAEV metodi iegūto poli-(etilēna oksīda) (PEO) nanošķiedru apjoms vairāk nekā 260 reizes pārsniedz produktivitāti attiecībā pret masu, salīdzinājumā ar adatas tipa elektrovērpšanas metodi [223]. Tomēr, neskatoties uz metodes pozitīvajiem aspektiem, ir grūti kontrolējama nanošķiedru kvalitāte, jo ir daudz procesu ietekmējošu parametru.

BAEV rotējošs vērpsšanas elektrods daļēji iegremdēts polimēra šķīduma vannā. Elektrodam rotējot, tas pārklājas ar plānu polimēra kārtiņu. Rotējošajam cilindra tipa elektrodam tiek pielikts augsts spriegums (līdz 11 kV/cm pie minimālā attāluma 10 cm). Kad spriegums sasniedz kritisko robežu, uz cilindra neiegremdētās virsmas sāk veidoties Teilora konusi un no tiem izejošie pavedienu kūlīši haotiski izklienējas pa visu polimēra nosegtu rotējošā elektroda virsmu (1.16. att.) Pavedieni tiecas virzienā uz stacionāru savācošo elektrodu, kuram pāri pārvietojas atbalsta materiāls (substrāts).

BAEV mehānisms ir cieši saistīts ar augstas intensitātes elektriskā lauka ierosinātu nestabilitāti uz šķīduma virsmas. Šī parādība labi raksturo polimēra plāno kārtiņu uzvedību zem augsta sprieguma izmantojot paralēlo plāksņu elektrodu iekārtu, ko savos pētījumos apraksta Schaffer [224] un Dickey [225]. Līdzīgi BAEV procesā elektriskā laukā starpfāžu lādiņu ietekmē uz brīvās polimēra šķīduma virsmas tiek ierosinātas perturbācijas. Ja elektriskā lauka intensitāte ir pietiekama, elektriskais spēks uz šķīduma virsmas pārvar virsmas spraigumu, gravitāciju un atmosfēras spiedienu, kamēr perturbācijas būs tik tālu palielinājušās, lai izveidotos Teilora

konusi. No virsotnes izspiestie pilieni strauji pāriet pavedienā, jo attālums starp elektrodiem ir vairākkārtīgi lielāks nekā polimēra šķīduma slānis (1.15. att.) [226]. Kad polimēra kārtiņas biezums uz elektroda virsmas pieaug no 0,5 līdz 2 mm, EV ierosināšanai nepieciešamais spriegums samazinās no 68 uz 56,6 kV. Tas var būt skaidrojams ar to, ka biežāka polimēra kārtiņa veicina lielākus Teilora konusus. Tipisks Teilora konusu skaits un no tiem izejošo pavedienu skaits ir robežās no 3 līdz 4 gab./cm², to lielā mērā ietekmē polimēra šķīduma īpašības

2005. gadā Jirsaks ar kolēģiem patentēja rotējošu cilindra tipa elektrodu [227], lai elektrovērpšanu pielāgotu industriālai nanošķiedru iegūšanai. Šī tehnoloģija tika strauji komercializēta sadarbībā ar uzņēmumu *Elmarco* izveidojot iekārtu saimi ar zīmolu „Nanospider™” [228].



1.15. att. Bezadatas elektrovērpšanas tehnoloģija [226; 229]

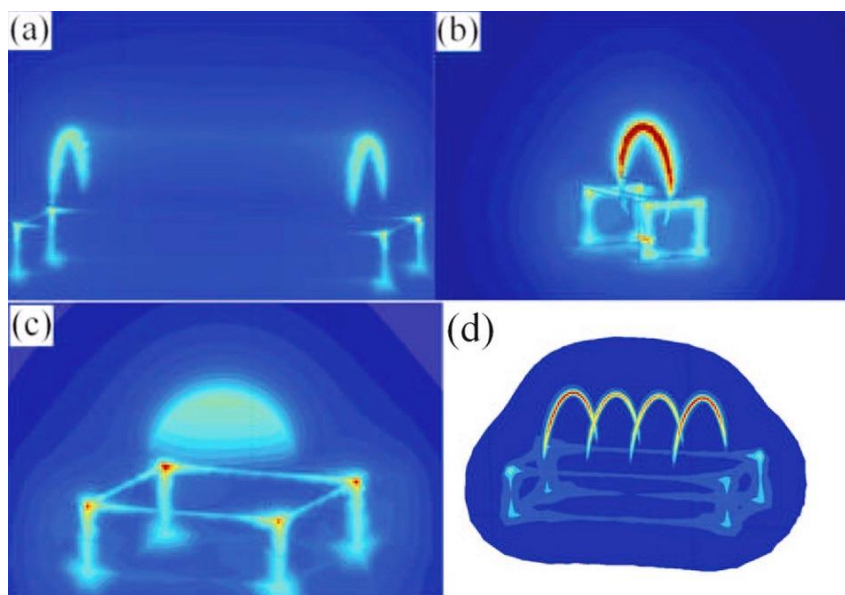
BAEV procesa atklātās virsmas šķiedru ģenerējošie elektrodi var tikt klasificēti 2 kategorijās: rotējoši un stacionāri elektrodi. Rotējošie elektrodi parasti darbojas nepārtraukti polimēra šķīdumā izraisot mehāniskas vibrācijas, kas palīdz izveidoties pavedienam. Stacionārajiem elektrodiem parasti tiek pielikts papildus spēks, piemēram, magnētiskais lauks [230].

Elektroda formai un izmēram ir noteicoša ietekme uz nanošķiedru kvalitāti un produktivitāti. Literatūrā ir pētīti vairāki to veidi – cilindra, diska, lodes, spirāles, stieples, pīķa, rotējošs un stacionārs stieples tipa elektrods. Daži no tiem parādīti 1.16. attēlā.



1.16. att. BAEV procesā lietoto elektrodu formas [231;232]

Atklātās virsmas elektrodiem nepieciešams pievadīt lielāku spriegumu, lai sasniegtu augstu elektriskā lauka intensitāti pa visu elektroda virsmu. Nepieciešamo elektrisko lauku ietekmē elektroda ģeometriskie izmēri. Pastāv uzskats, ka smailākas elektroda malas vai mazāks līknes rādiuss rada lielāku elektriskā lauka intensitāti uz elektroda malām [233] (1.17.att.), tādējādi šķīduma slāni darbojas spēcīgāks elektriskais lauks, kas ierosina pavediena veidošanos, rezultātā kopējais nepieciešamais spriegums var būt mazāks.



1.17. att. Elektriskā lauka intensitāte ap (a) cilindra (b) diska (c) lodes un (d) spirāles elektrodu [231;233].

Bezadatas elektrovērpšanas procesā nepieciešams pievienot lielāku spriegumu ne tikai tāpēc, ka jāsasniedz augsta elektriskā lauka intensitāte pa visu elektroda virsmu, bet arī tāpēc, ka jāpārvar gravitācijas spēks. Tajā pašā laikā bezadatas uz

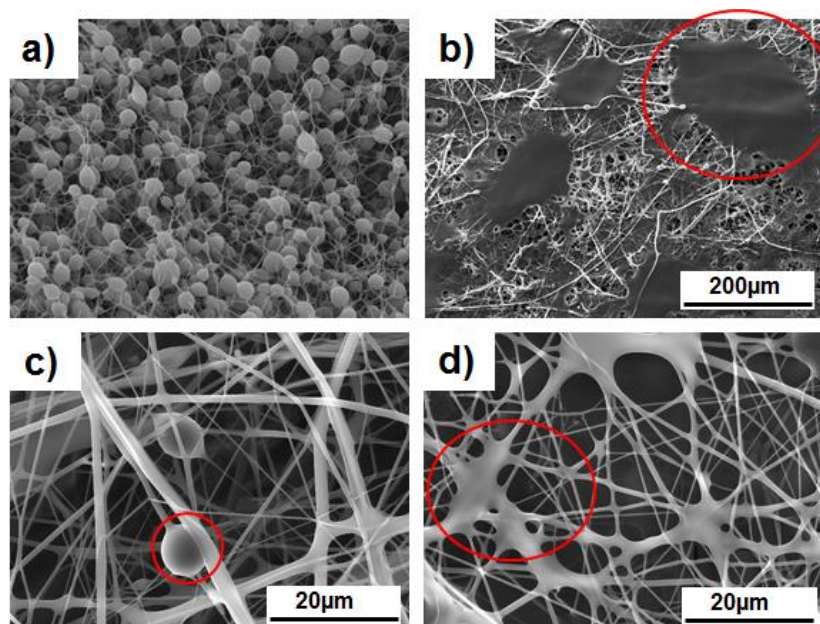
augšu vērsta elektrovērpšanas procesā novērsta viena no galvenajām adatas tipa EV procesa problēmām – adatas gala aizsērēšana [226]. Apkopojot literatūru, jāsecina, ka nepieciešama dziļāka izpēte par tādu parametru kā elektrodu veidu ietekme uz nanošķiedru veidošanās procesu un šķīduma perturbāciju (vibrāciju izpēti), kas ierosina pavedienu pašorganizēšanos uz elektroda virsmas.

1.10.4. Elektrovērpšanas procesa ietekmējošie faktori

Elektrovērpšanas procesu ietekmē neatkarīgie un atkarīgie parametri, kas kopumā klasificējami kā:

- (a) vērpšanas šķīduma parametri (šķīduma īpašības) - viskozitāte, elektrovadītspēja un virsmas spraigums;
- (b) procesa parametri – pievadītais spriegums un attālums starp elektrodiem;
- (c) apkārtējās vides parametri – temperatūra, apkārtējās vides mitrums, gaisa plūsma elektrovērpšanas kamerā (ja elektrovērpšana tiek veikta noslēgtā kamerā) [234].

Literatūrā ir pieejamas tikai dažas zinātniskās publikācijas par BAEV ietekmējošajiem parametriem [235-239]. Turpretim AEV parametri ir plaši pētīti. Katrs no iepriekš minētajiem parametriem ievērojami ietekmē nanošķiedru un nanošķiedru klājuma morfoloģiju. Pareizi piemērojot elektrovērpšanas procesa parametrus ir iespējams iegūt nanošķiedru nanotīklojumu ar vēlamu morfoloģiju un šķiedru diametru. Pie nepareizu elektrovērpšanas parametru izvēles novērojama dažādu defektu veidošanās (1.18.att.): saplūdušas nanošķiedru vai plēves veidošanos veicina paaugstināts mitrums, savukārt pērlīšu veidošanos – nepietiekama polimēra šķīduma viskozitāte.



1.18. att. Defektu veidošanās nepareizas elektrovērpšanas parametru izvēles rezultātā: a) [236], c) pērlīšu veida šķiedras; b) plēves veidošanās un d) saplūdušas šķiedras

BAEV procesu ar cilindrisko veltņtipa elektrodu ietekmē atkarīgie un neatkarīgie parametri (1.5. tab.) [235]. Neatkarīgos parametrus var regulēt un kontrolēt, savukārt atkarīgo parametru izvēle jāaskaņo ar neatkarīgajiem parametriem.

1.5. tabula

BAEV parametri [235]

Neatkarīgie parametri	Atkarīgie parametri
Polimēra koncentrācija (%)	Konusu blīvums (m^{-2})
Polimēra molekulmasa (g/mol)	Šķīduma caurlaides spēja (g/min/m) (<i>angl. – throughput</i>)
Viskozitāte (Pas)	Starpšķiedru laukumi/bezšķiedru zona (%) (<i>angl. – non-fibrous area</i>)
Šķīduma virsmas spraigums (mNm)	Šķiedru diametrs (nm)
Pieliktais spriegums (kV)	Šķiedru diametrs un diametru sadalījums
Cilindra elektroda griešanās ātrums (apgr./min)	Pavedienu veidošanās ilgums (s) (<i>angl. – life time of jets</i>)
Attālums starp elektrodiem (mm)	Vidējā strāva (<i>average current</i>) (A)
Atbalsta materiāla padeves ātrums (m/min)	Šķīduma caurlaides spēja uz vienu Teilora konusu (g/h) (<i>angl. – throughput per cone</i>)
Relatīvais gaisa mitrums (%)	Šķiedru diametrs, homogenitāte, defektu daudzums
Temperatūra (°C)	u.c.

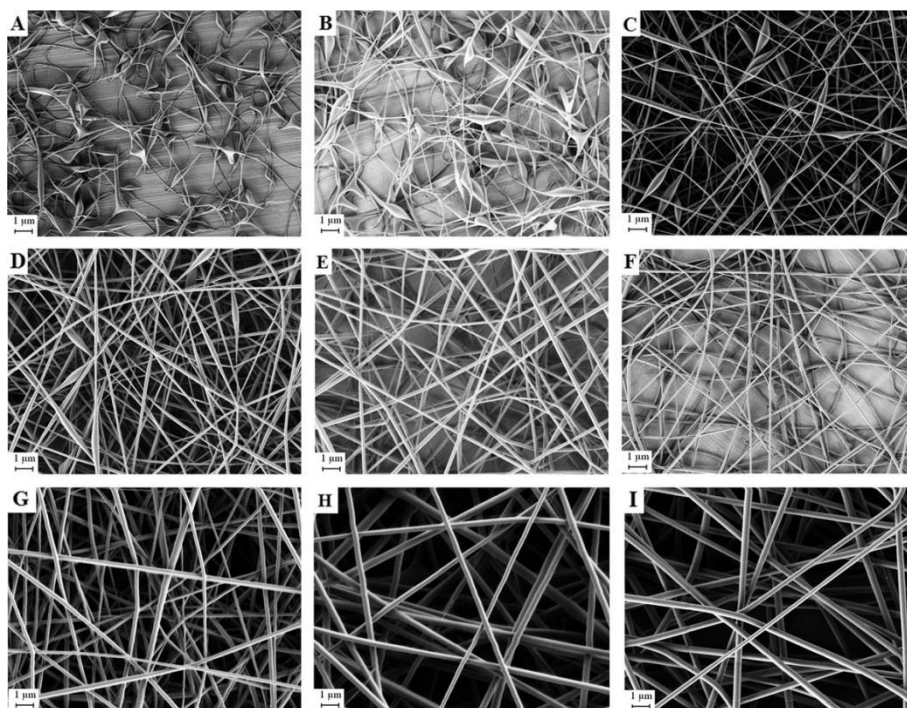
1.10.4.1. Vērpšanas šķīduma parametri

Elektrovērpšanas norisi ietekmē tādas polimēra šķīduma īpašības, kā polimēra molekulmasa, koncentrācija, šķīduma elektrovadītspēja, virsmas spraigums un

viskozitāte [209]. Literatūrā ir pierādīts, ka šķīduma parametri ne tikai ietekmē nanošķiedru klājuma morfoloģiju, bet arī nosaka to, vai elektrovērpšanas procesā izveidosies stabils pavediens [240;241].

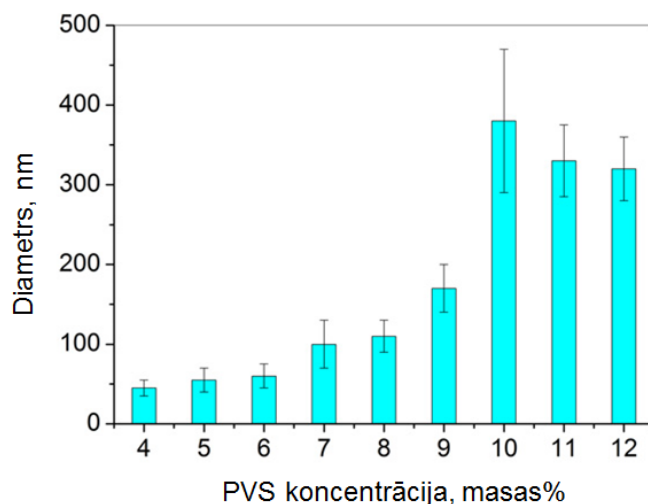
Lai iegūtu padziļinātāku sapratni par PVS šķīdumu un to ietekmi uz elektrovērpšanas procesu un nanošķiedru diametru Rosič ar kolēģiem pētījuši polimēra šķīduma fizikālās īpašības, secinot, ka polimēra šķīduma īpašības un elektrovērtu nanošķiedru tīklojumu morfoloģija savstarpēji korelē, kas var tikt izmantots, lai prognozētu elektrovērpšanu un nanošķiedru īpašības [242].

Atšķirībā no BAEV, kur pie pārāk zemas vai augstas PVS polimēra koncentrācijas elektrovērpšanas procesā nanošķiedru veidošanās netiek ierosināta un elektrovērpšana nenotiek, AEV pie zemas koncentrācijas (4 – 7 mas%) var novērot pērlīšu jeb sabiezējumu veidošanos šķiedru struktūrā (1.19. att. A-D). Šos defektus iespējams samazināt, palielinot polimēra cietvielas koncentrāciju robežās no 8 līdz 12 masas% (1.19. att. E-F)) [242] un šķīduma elektrovadītspēju, piemēram, pievienojot sāļus [200]. Savukārt, ja koncentrācija ir liela (>12 masas %), nav iespējama šķiedru nepārtraukta veidošanās, jo netiek nodrošināta vienmērīga šķīduma plūsma pie adatas, rezultātā šķiedru diametrs ievērojami palielinās [243].



1.19. att. Elektrovērtu nanošķiedru SEM mikrogrāfijas: (A) 4% PVS; (B) 5% PVS; (C) 6% PVS; (D) 7% PVS; (E) 8% PVS; (F) 9% PVS; (G) 10% PVS; (H) 11% PVS; (I) 12mas% PVS, spriegums 15 kV, polimēra šķīduma plūsmas ātrums $0,7 \text{ ml h}^{-1}$ un attālums starp adatu un kolektoru 15 cm [242]

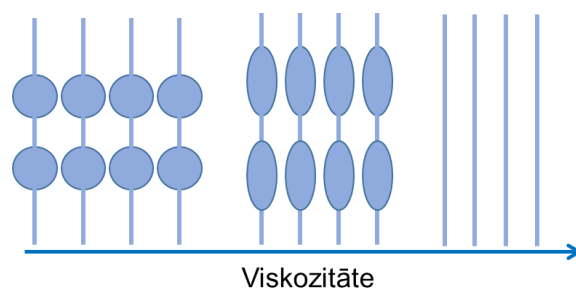
Jāievēro, ka palielinot polimēra koncentrāciju šķīdumā, palielinās šķīduma viskozitāte un šķiedru diametrs. 1.20. att. piemērā redzams, ka PVS [243;244] koncentrācijai pieaugot no 9 līdz 12 mas%, šķiedru diametrs palielinās vairākkārtīgi.



1.20. att. PVS koncentrācijas ietekme uz nanošķiedru diametru [242]

Polimēru molekulmasai arī ir nozīmīga ietekme uz reoloģiskajām un elektriskajām īpašībām, piemēram, viskozitāti, virsmas spraigumu un elektrovadītspēju [245]. Molekulmasa ir svarīgs šķīduma parametrs, jo augstas molekulmasas polimēri nodrošina vēlamo šķīduma viskozitāti, tādējādi veicinot šķiedru veidošanos EV procesā un ietekmējot to morfoloģiju. Ir pierādīts, ka līdzīgi kā ar polimēra koncentrāciju šķīdumā, AEV procesā pie pazeminātas šķīduma molekulmasas ir tendence veidot pērlīšu veida šķiedras, bet paaugstinātas molekulmasas šķīdumiem – šķiedras ar lielāku diametru. Polimēru molekulmasu veido liela daudzuma vienādi vai līdzīgi elementārposmi un to ķēdes, ietekmējot šķīduma viskozitāti, respektīvi, arī elektrovērpšanas procesu.

Nanošķiedru diametru, kvalitāti un vienveidību ietekmē polimēra ķēžu posmu daudzums, kas savukārt ietekmē šķīduma viskozitāti. Ja polimēra ķēžu blīvums ir mazāks par kritisko vērtību (to nosaka katra polimēru sistēma), pavediens elektrovērpšanas laikā salūzt, veidojoties defektiem (pērlītēm vai pilieniem), nevis šķiedrām [246-248]. Interesanti, ka pērlīšu morfoloģija uz šķiedrām maina formu, ja šķīduma viskozitāte izmainās. No pilieniem līdzīgas formas līdz izstiepta piliena vai elipses pie zemas viskozitātes, līdz vienmērīgi gludām šķiedrām, ja viskozitāte ir pietiekama [249-251]. Zong ar kolēģiem konstatēja, ka mainās ne tikai pērlīšu forma, bet palielinās arī attālums starp pērlītēm (1.21. att.) [252].



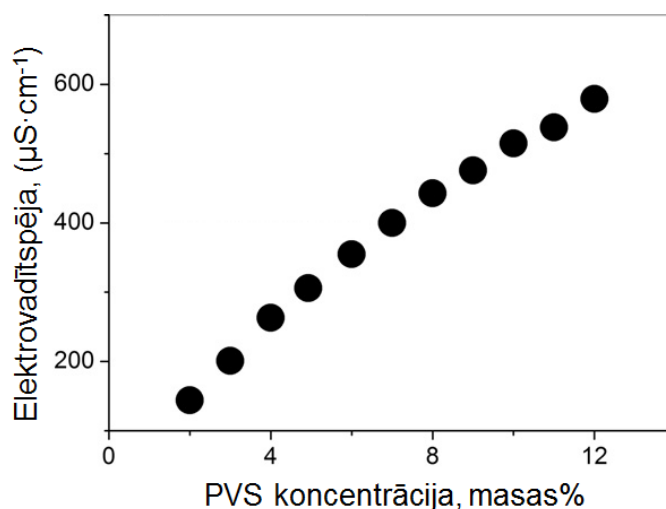
1.21. att. Viskozitātes ietekme uz nanošķiedru morfoloģiju

Ūdens bāzes polimēru šķīdumu viskozitātei jābūt robežās no 100-2000 mPa·s, lai spētu veidoties šķiedras. Šķīdumi ar viskozitāti virs 2000 mPa·s elektrovērpšanai ir nepiemēroti, jo plūsma ir nestabila lielās kohēzijas dēļ [234].

BAEV procesā pie relatīvi zemas molekulmasas (~60 000 g/mol) no PVS šķīdumiem šķiedras nav iespējams savērt [253;254].

1.10.4.2. Elektrovadītspēja

Šķīduma elektrovadītspēju galvenokārt nosaka polimērs, izmantotais šķīdinātājs un jonu saturs šķīdumā. Joniem, kas ir polimēra šķīdumā, ir ļoti liela ietekme pavediena veidošanās procesos. Polimēru šķīduma elektrovadītspēja ir atkarīga arī no polimēra koncentrācijas. 1.22. attēls uzskatāmi pierāda, ka palielinoties PVS koncentrācijai elektrovadītspēja pieaug, neskatoties uz to, ka PVS ir nejonu polimērs. Lai gan saskaņā ar ražotāja sniegto informāciju PVS var saturēt līdz pat 2% acetilgrupu atlikumus, kas kopā ar citiem uzlādētajiem piemaisījumiem veicina elektrovadītspējas palielināšanos.



1.22. att. PVS koncentrācijas ietekme uz elektrovadītspēju [242]

Ir konstatēts, ka palielinoties šķīduma elektrovadītspējai, ievērojami samazinās elektrovērpto nanošķiedru diametrs. Savukārt zema elektrovadītspēja ($\sim 300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (PVS, $<7 \text{ mas}\%$) nav pietiekoša, lai pavediens pagarinātos veidošanās procesā, tādējādi ierosinot nanošķiedru defektu veidošanos [242].

Hayati ar kolēģiem (1987) parādīja, ka ļoti vadoši polimēra šķīdumi spēcīga elektriskā lauka ietekmē ir nestabili, kas rada pavediena saliekšanos un pagarināšanos, kā arī plašu diametru izkliedi [255].

Zong pētīja jonu ietekmi uz nanošķiedru klājuma morfoloģiju [252], konstatējot, ka, polimēra šķīdumam pvienojot jonu sāļus, piemēram KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 un NaCl , elektrovērpto nanošķiedru morfoloģijā neveidojās defekti un diameters samazinās. Šī pieeja izmantojama arī citiem polimēriem, piemēram, PEO [250], kolagēna I tipa-PEO [256], PVS [257], poliakrilskābes (PAA) [258], poliamīda-6 [259] un citiem.

1.10.4.3. Virsmas spraigums

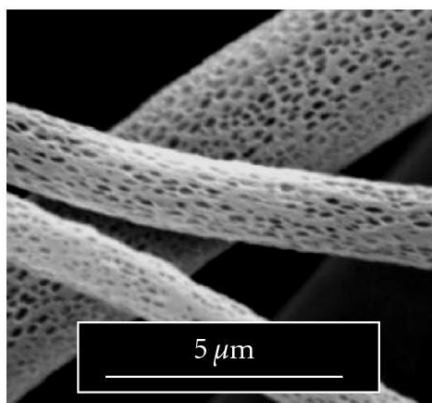
Šķīduma virsmas spraigumu ietekmē polimēra šķīdinātāja virsmas spraigums, polimēra polimerizācijas pakāpe un koncentrācija šķīdumā. Parasti augsts polimēra šķīduma virsmas spraigums izraisa pavediena nestabilitāti pirms substrāta sasniegšanas, dažos gadījumos arī pavediena veidošanos aizstāj pilienu izsmidzināšana [220]. Samazinot polimēra šķīduma virsmas spraigumu, samazinās pilienu vai pērlīšu veida nanošķiedru veidošanās iespējamība. Tomēr ne vienmēr zemāks šķīduma virsmas spraigums būs vairāk piemērots EV. Būtībā virsmas spraigums nosaka augšējās un apakšējās EV robežas, ja visi citi mainīgie parametri ir nemainās [250; 257; 260].

1.10.4.4. Procesas parametri

Procesas parametri ietver spriegumu un attālumu starp elektrodiem. Ja attālums starp elektrodiem un uztvērēju ir pārāk mazs, savērptās šķiedras tiecas salipt kopā, jo pirms tās sasniedz atbalsta materiālu šķīdums nav pilnīgi iztvaikojis [207]. Attālumam starp elektrodiem ir arī tieša ietekme uz polimēra pavediena pārvietošanās ātrumu un elektriskā lauka stiprumu. Lielāks attālums nodrošina ilgāku laiku, lai pavediens sasniegtu kolektoru/substrātu, turklāt polimēra šķīdinātājam ir ilgāks laika sprīdis, lai tas spētu iztvaikot un izveidotos polimēra šķiedra. Šķiedru diametram ir nosliece samazināties. Tai pašā laikā palielinot attālumu starp elektrodiem, samazinās elektriskā lauka stiprums, rezultātā paātrinājums ir mazāks, pavediens mazāk

izstiepjas, šķiedru diametrs palielinās. Tas izskaidro atšķirības pētījumu rezultātos, kur tiek atspoguļots gan šķiedru diametra pieaugums [261;262], gan samazinājums [263], palielinot attālumu starp elektrodiem. Dažos citos pētījumos atklāts, ka attālumam nav nozīmīgas ietekmes uz šķiedru diametru [243;264;265].

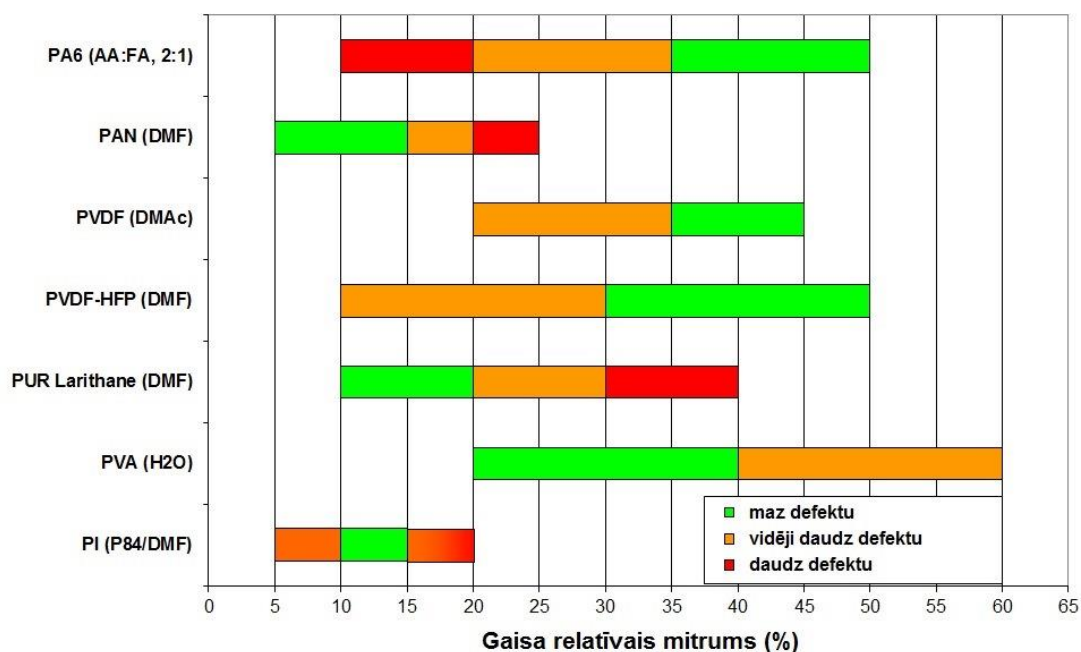
Ļoti svarīgs aspekts ir šķīdinātāja spējai iztvaikot [266]. Tas ir vēl viens iemesls nepieciešamībai optimizēt attālumu starp elektrodiem. Lai panāktu efektīvāku šķīdinātāja iztvaikošanu izstrādātas sausās un slapjās šķīdinātāja atdalīšanas metodes tieši elektrovērpšanas laukā. Šķīdinātāju atdala ar karstu gaisu vai inertas gāzes plūsmu, kas vērsta uz pavedienu (sausā) vai ievadot elektrovērpto šķiedru vannā arī citu šķīdinātāju, kurš labi sajaucas ar polimēra šķīdinātāju, bet pats polimērs tajā nešķīst (slapjā atdalīšana). Izmantojot slapjo metodi iespējams iegūt šķiedras ar porainu virsmu (1.23. att.), kā rezultātā pieaug šķiedras īpatnējā virsma, bet samazinās to stiprība.



1.23. att. No polimēra šķīduma elektrovērpta nanošķiedra ar porainu virsmu [267]

1.10.4.5. *Apkārtējās vides parametri*

Bez augstākminētajiem mainīgajiem, elektrovērpšanas procesu un šķiedru morfoloģiju ietekmē apkārtējās vides parametri, kas ietver mitrumu, spiedienu un vides temperatūru [268]. Elektrovērpšanas process parasti noris istabas temperatūrā normālos atmosfēras apstākļos, tomēr procesam optimāli klimatiskie apstākļi lielā mērā ir atkarīgi no vērpšanas šķīduma īpašībām un nanošķiedru tīmekļa paredzētā lietojuma. Būtiska relatīvā gaisa mitruma ietekme uz nanošķiedru morfoloģiju atkarībā no polimēra un tam atbilstoša šķīdinātāja parādīta 1.24. attēlā.



1.24. att. Gaisa relatīvā mitruma ietekme uz nanošķiedru klājuma morfoloģiju atkarībā no polimēra un tā šķīdinātāja [228]

Atkarībā no relatīvā gaisa mitruma telpā, mainās arī nanošķiedru diametrs. Ja ir zems gaisa mitrums (~10%), polimēra šķīdinātājs iztvaiko straujāk, rezultātā veidojas šķiedras ar lielāku diametru. Turpretī vidē ar paaugstinātu mitrumu (~60%) polimēra šķīdinātājs iztvaiko lēnāk, rezultātā šķiedru diametri ir mazāki. Tomēr paaugstinātā mitrumā (atkarībā no polimēra, bet sākot no 40%-70% relatīvā mitruma) nenotiek kvalitatīva šķiedru vērpsšanās un to vienmērīga morfoloģija, ierosinot defektu veidošanos [269].

Arī temperatūra lielā mērā ietekmē iegūstamo šķiedru morfoloģiju: paaugstinoties temperatūrai samazinās vērpsšanas šķīduma viskozitāte, radot iespēju iegūt nanošķiedras no augstas koncentrācijas polimēra šķīdumiem, kā arī paātrinās polimēra šķīdinātāja iztvaikošana [270].

Lai arī šeit apskatīti galvenokārt pētījumi par AEV un BAEV parametru ietekmi uz PVS šķīdumiem un to nanošķiedrām, līdzīgu rezultātu un sakarību interpretācija piemērojama arī elektrovērpsana no citiem polimēriem. Līdz šim literatūrā ir aprakstīti vairāk nekā piecdesmit dažādi polimēri, kas ir veiksmīgi pakļauti elektrovērpsšanai, iegūstot šķiedras ar diametriem no 3 nm līdz 1 μm [271]. 1.6. tabulā apkopoti AEV un BAEV parametri un to ietekme uz šķiedru veidošanos un morfoloģiju.

Šķīduma, procesa un vides parametri, to ietekme uz elektrovērpšanas norisi un šķiedru morfoloģiju

Parametri	Ietekme uz šķiedru morfoloģiju un elektrovērpšanu	
	Adatas tipa elektrovērpšana	Bez adatas elektrovērpšana
<i>Šķīduma parametri</i>		
Viskozitāte	Palielinoties viskozitātei, palielinās šķiedru diametrs	Palielinoties viskozitātei, palielinās šķiedru diametrs, un palielinās šķīduma caurlaides spēja
Polimēra koncentrācija	Palielinoties polimēra koncentrācijai palielinās šķiedru diametrs [226; 250]	Nav noteicošais faktors PVS vērpšanās spējai pie zemas molekulmasas [237] Vērpšanās spēja palielinās palielinoties koncentrācijai [237]
Polimēra molekulmasa	Palielinoties polimēru molekulmasai palielinās šķiedru diametrs, polimēra molekulmasa neietekmē elektrovadītspēju, bet ietekmē viskozitāti Palielinoties molekulmasai samazinās defektu koncentrācija (krelles)[272]	Palielinoties polimēru molekulmasai, palielinās šķīduma caurlaides spēja un šķiedru diametrs[235] PVS vērpšanas spēju noteicošs parametrs [237]
Elektrovadītspēja	Palielinoties elektrovadītspējai samazinās šķiedru diametrs	Palielinoties elektrovadītspējai, samazinās šķīduma caurlaides spēja, Teilora konusu blīvums [235] un polimēra šķīduma pavediena garums [229]
Virsmas spraigums	Nav pārlicinošu datu par ietekmi uz šķiedru morfoloģiju; augsts virsmas spraigums izraisa pavediena nestabilitāti pirms substrāta sasniegšanas. Samazinot virsmas spraigumu, samazinās pērlīšu veida šķiedras nanoklājumā	Nav datu
<i>Procesa parametri</i>		
Pieliktais spriegums	Palielinot spriegumu šķiedru diametrs samazinās	Palielinot spriegumu šķiedru diametrs samazinās
Attālums starp elektrodiem	Pie mazāka attāluma veidojas šķiedras ar lielāku diametru, jo samazinās elektriskā lauka stiprība, pārāk samazināts attālums var paaugstināt defektu veidošanos	Pie mazāka attāluma veidojas šķiedras ar lielāku diametru, jo samazinās elektriskā lauka stiprība
<i>Vides parametri</i>		
Mitrums	Palielināts mitrums ierosina defektu veidošanos	Palielināts mitrums ierosina defektu veidošanos
Temperatūra	Palielinoties temperatūrai, samazinās viskozitāte un nanošķiedru diametrs	Nav datu

1.10.5. Elektrovērtu nanošķiedru kompozīti un to īpašības

Lai uzlabotu elektrovērtu nanošķiedru mehāniskos rādītājus vai piešķirtu citas īpašības (piemēram, elektrovadītspēju, magnētismu utt.), tiek veidoti elektrovērtu nanošķiedru kompozīti. Elektrovērtu polimēra nanošķiedru kompozītus galvenokārt iegūst koloīdā polimēra šķīdumā, pirms elektrovērpšanas iejaucot nanodaļiņas. Iejaucamajām nanopildvielām ir jābūt ar mazāku izmēru nekā iegūstamās nanošķiedras

Literatūrā atrodami daudz pētījumi, kuros elektrovērtu polimēra nanošķiedru kompozītu mehānisko īpašību uzlabošanai tās armē ar pēc izmēriem mazākām nanopildvielām [273-275]. Veikti arī vairāki pētījumi, kuros elektrovērtu polimēra nanošķiedru mehāniskās īpašības uzlabotas pievienojot NC, kā arī lai uzlabotu termiskās īpašības un mehānisko īpašību saglabāšanu mitrās vidēs. Elektrovērtu polimēra nanošķiedru NC nanokompozīti un to mehāniskās īpašības sakopotas 1.7. tabulā.

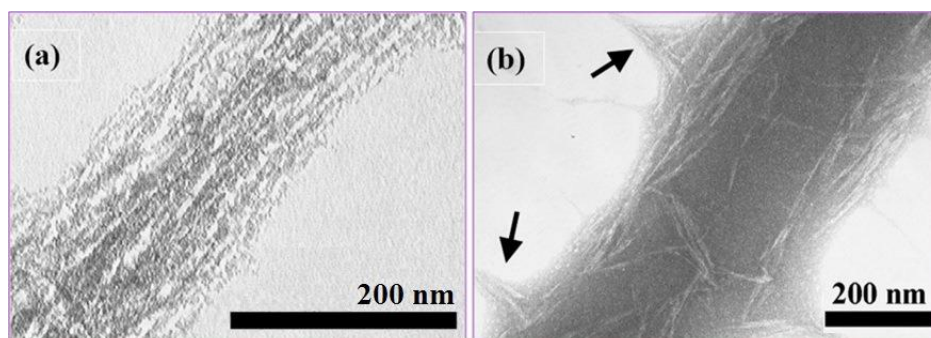
1.7. tabula
Elektrovērtu nanošķiedru kompozītu mehāniskās īpašības

Matrica	NC avots un izmēri	NC (mas%)	E_{max} (% pieaug.)	σ (% pieaug.)	ϵ_p (% pieaug.)	Lit. avots
PEO	Bakteriālā celuloze, d – 11±4 nm l – 420±190 nm	0-0,04	+193,9	+72,3	+233,3	[276]
PAA	Kokvilna	0-20	+3441,1	+1455,2	- 73,5	[277]
PEO	MKC, d – 10±3 nm l - 112±26 nm	0-20	+152	+180,4	- 47	[278]
PEO	Kokvilna, d – 5-10 nm l – 40-100 nm	0-20	+190,5	+377,5	-33,5	[279]
PVS	Rāmija, d – 3-10 nm l – 100-250 nm	0-15	+270,9*	–	–	[109]
PCL	Rāmija, d – 3-10 nm l – 100-250 nm	0-7,5	+64,3	+37,2	+49	[280]
PS	MKC	0-20	+1,79	+16	+20	[281]
PLA	Kokvilna, d – 92±3 nm l – 124±35 nm	0-10	+37	+30	-1,4	[282]
Zīds	Miza, d – 25-40 nm l – 400-250 nm	0-4	+300,3	+208	-55.6	[271]

* – stiepes stiprība šķērssaistītiem nanošķiedru kompozītiem; d – nanocelulozes diametrs; l – nanocelulozes garums; E_{max} – maksimālais Junga modulis; σ – maksimālā stiepes stiprība pie E_{max} ; \mathcal{E}_p – pagarinājums pārraušanas brīdī pie E_{max} .

Pirmais ar elektrovērtu kompozītu nanošķiedru iegūšanu saistīts publicētais pētījums satur ziņojumu par šķiedru no ūdenī šķīstoša PEO matricas, kas pastiprināta ar kristālisku CNK iegūtu no bakteriālās celulozes. CNK ar lielu izmēru attiecību un virsmas laukumu izmantota kā pildviela elektrovērtās PEO nanošķiedrās, kuru diametrs mazāks par 1 μm . Salīdzinājumā ar elektrovērtu PEO nanošķiedru klājumu, elektrovērtā nanošķiedru PEO+CNK kompozīta (CNK: 420 ± 190 nm garumā un 11 ± 4 nm platumā; 0,4 mas%) klājuma elastības modulis, stiepes stiprība un pagarinājuma palielinājies attiecīgi par 193,9%, 72,3% un 233,3%, apliecinot to, ka CNK efektīvi uzlaboja nanokompozīta mehāniskās īpašības [276].

Elektrovērpšanas procesā augstas intensitātes elektrostatiskajā laukā notiek nanopildvielu, tai skaitā NC orientācija nanošķiedras garenvirzienā [283] un polimēru šķiedru pagarināšanās to veidošanās procesa laikā. CNK orientācija novērota ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) [284;285] un transmisijas elektronu mikroskopu (TEM) [276-278;286]. 1.26. attēlā parādītas tipiskas TEM mikrogrāfijas CNK raksturīgajai orientācijai nanošķiedras kompozīta iekšpusē; 1.25.att. b mikrogrāfijā redzama CNK nanošķiedras radiāla anizotropija: CNK šķiedras vidus daļā ir izkārtotas haotiski, bet tuvāk ārējai virsmai tās vairāk orientējušās nanošķiedras ass virzienā.



1.25. att. PEO/CNK elektrovērtu nanokompozīta šķiedru TEM mikrogrāfijas (CNK 20 masas%). PEO šķīduma koncentrācija (a) 5 masas% un (b) 7 masas% (bultiņām norādot uz tipiskām sekundārajām nanošķiedrām [278])

Uzlabota sasaiste starp nanopildvielu un polimēra matricu ir noteicošs faktors polimēru nanokompozītu mehānisko īpašību uzlabošanai [279; 287-289]. Hidrofīlos polimēros, kuru sastāvā ir -OH grupas, starp makromolekulām un CNK veidojas ūdeņraža saites. Pētījumā [109] EV procesā iegūti PVS/CNK nanošķiedru kompozīti

ar atšķirīgu PVS acetilgrupu saturu. Ūdeņraža saites starp PVS un CNK konstatētas Furjē infrasarkanā spektra (FTIR) frekvenču joslā starp 3550 un 3200 cm^{-1} secinot: jo augstāka PVS hidrolīzes pakāpe (vairāk -OH grupu PVS ķēdēs), jo spēcīgāka PVS-CNK mijiedarbība. Lai apstiprinātu ūdeņraža saišu mijiedarbību pētījumā veikta dinamiski mehāniska analīze (DMA) stiepes režīmā konstatējot, ka palielinot CNK koncentrāciju no 0 līdz 15 masas%, nanokompozīta stiepes izturība pieaug no 15,45 MPa PVS nanoklājumam līdz 57,30 MPa PVS/CNK kompozītam pie koncentrācijas 15 masas%. Novērotā stiprības uzlabošanās galvenokārt skaidrota ar disperģētās CNK stieģojošo ietekmi un ūdeņraža saišu veidošanos [109].

PVS ir viena no biežāk lietotajām polimēra matricām nanošķiedru kompozītu iegūšanai elektrovērpšanas procesā. Tas ir daļēji kristālisks ūdenī šķīstošs sintētiskais polimērs. PVS piemīt lieliskas plāno kārtiņu veidojošas, emulģējošas un adhezīvas īpašības. PVS 1915. gadā atklāja F. Klatte [290]. W. O. Hermann un W. Haehnel [291] 1924. gadā pirmo reizi aprakstīja PVS iegūšanu stehiometriskā poli (vinilacetāta) pārziapošanā ar nātrija sārmu. Tas ir biodegradējams, biosaderīgs, hidrofilis, nav toksisks, nav kancerogēns ar lielisku elektrovērpšanas spēju. PVS var viegli izšķīdināt ūdenī kombinācijā ar citiem polimēriem, kurus nav iespējams elektrovērpēt, bet tie nepieciešami speciāliem lietojumiem.

PVS elektrovērpstu nanošķiedru zemā noturība vidēs ar augstu mitruma saturu kavē to izmantošanu nanošķiedru membrānās filtrācijai lielas plūsmas ūdens sistēmās vai vidēs ar augstu relatīvo mitrumu [292]. Vairākas ķīmiskas un fizikālas modifikācijas metodes ļauj uzlabot elektrovērpstu PVS nanošķiedru klājumu mehānisko noturību, piemēram, sasaldēšanas un atkausēšanas kristalizācija, karsēšana, apstarošana ar gamma starojumu vai ķīmisku šķērssaistes aģentu lietojums (glutāraldehīds, formaldehīds vai glicidilētera akrilāts) [293]. Minētās metodes nereti ir saistītas ar sarežģītu un laikietilpīgu sagatavošanu, speciālu iekārtu vai toksiskas iedarbības ķīmisku vielu izmantošanu [294]. Viena no perspektīvākajām alternatīvām ir PVS modificēšanai izmantot NC pildvielu.

Pētījumos [108;109; 295-297] konstatēts, ka integrējot celulozes nanokristālus PVS elektrovērpstās nanošķiedrās, nanokompozīta ūdens uzsūkšanas spēja samazinās pateicoties spēcīgām ūdeņraža saitēm starp matricu un CNK. Citā publikācijā ziņots, ka celulozes nanokristālu pildvielu pievienojot polimēra matricai, palielinās fizikāli modificētu (termiski apstrādāts 80°C, 2 h) elektrovērpstu PVS nanošķiedru strukturālā noturība, saglabājot struktūru arī pēc 24 h intensīvas maisīšanas ūdenī [109].

Vairums pētījumu par elektrovērptu nanokompozītu šķiedrām, pastiprinātām ar kādu no NC veidiem, koncentrējas uz to izgatavošanu, morfoloģijas, mehānisko un termisko īpašību izpēti. Maz pētītas iegūto nanošķiedru virsmas modifikācijas iespējas, viendabīgas CNK dispersijas nodrošināšana polimēra matricā, CNK saskares un orientācijas raksturošana elektrovērptā nanokompozīta šķiedrā, kā arī nanošķiedras nozīme kopējā nanošķiedru kompozīta klājumā. Vēl svarīgāk ir izpētīt šo nanokompozītu funkcionālo raksturojums un īpašības, lai radītu jaunus un īpašus lietojumus.

1.10.6. Elektrovērptu polimēra nanošķiedru tīmekļu lietojumi

Elektrovērptu nanošķiedru lietojumu spektrs ilustrēts 1.8. tabulā. Praktiskos lietojumos vairāk uzmanība vērsta uz elektrovērptu nanošķiedru klājumu filtrēšanas materiālu un membrānu izgatavošanu. Šobrīd tirgū vairāk pieejams ir stikla šķiedras augstas efektivitātes daļiņu gaisa filtrs (HEPA), kas filtrē no gaisa plūsmas daļiņas, kas nepārsniedz 0.3 μm. Tajā pašā laikā gan mājsaimniecībā, gan arī ražošanā, īpaši ar nanotehnoloģiju saistītās nozarēs nepieciešami filtri, kas var atdalīt daļiņas ar izmēriem pat zem 100 nm. Tādi filtri nepieciešami arī bioloģijā vīrusu filtrēšanai. Filtri uz porainas keramikas vai porainu polimēru bāzes var atdalīt nanodaļiņas, bet tiem ir pārāk maza caurlaidība un līdz ar to zema ražība (liela plūsmas pretestība).

1.8.tabula

Elektrovērptu nanošķiedru lietojumu jomas [200;298]

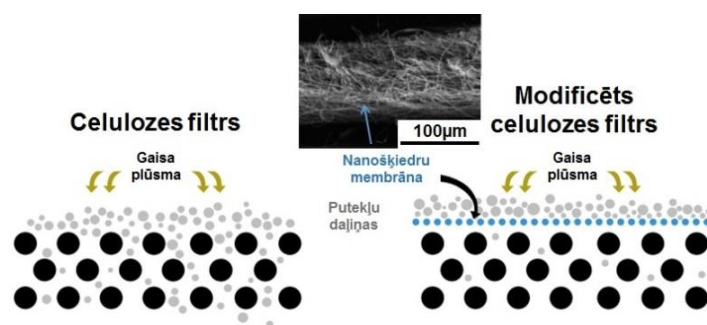
Sensori	Termiskie; bioķīmiskie; pjezoelektriskie; fluorescences; optiskie; ķīmiskie
Membrānu apgērbi	Ūdens necaurlaidīgi, elpojoši (ūdens tvaikus caurlaidoši), vēju necaurlaidoši, ļoti izturīgi
Filtrēšanas iekārtas	Šķidrums; gaisa; molekulu
Medicīnā	Zāļu transportēšana; audu inženierija (ādas, nervu, sirds, kaulaudu); biosensori; kosmētikās sejas maskas;
Akustiskie materiāli	Ar palielinātu skaņas absorbcijas koeficientu un samazinātu materiāla svaru;
Citi lietojumi	Bateriju slāņu atdalītāji; elektroniskās ierīces; saules baterijas, katalizatori u.c.

Elektrovērptu procesā iespējams iegūt porainas membrānas un filtrēšanas materiālus ar kontrolējamu morfoloģiju, porainību un poru izkliedi, caurlaidību, biezumu un šķiedru diametru (1.27. att.). Iegūto filtrēšanas materiālu caurlaidība ir lielāka (mazāka plūsmas pretestība) un filtrēšanas efektivitāte labāka. Lielākā šo filtru

priekšrocība ir spēja atdalīt nanodaļiņas ar izmēriem zem 100 nm, nezaudējot vai pat uzrādot augstāku plūsmas caurlaidību salīdzinājumā ar HEPA stikla šķiedras filtriem. Turklāt elektrovērpšanas metode filtru izgatavošanai ļauj izmantot dabai draudzīgus materiālus.

Elektrovērpšanas metode filtru izgatavošanai atklāta 1935. gadā Padomju Savienībā, 2. pasaules karā tos izmantoja aizsardzībai pret kodolaktīviem aerosoliem [299]. Šos filtrus arī mūsdienās dažviet vēl joprojām sauc par Petrianova filtriem un izmanto elpceļu aizsardzībai, piemēram, gāzmaskās un respiratoros. Tomēr iegūšanas un pētīšanas tehnoloģija nebija tiktāl attīstījusies, lai iegūtu nanošķiedras.

Lai uzlabotu filtru efektivitāti autoindustrijā gaisa attīrīšanai lieto celulozes filtrus ar elektrovērtu nanošķiedru membrānu uz virsmas (1.26.att.).



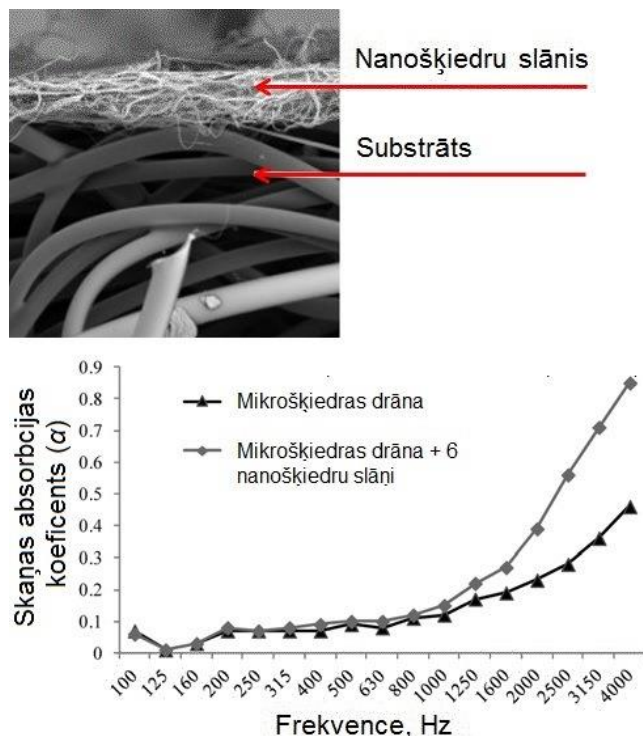
1.26. att. Nemodificēta un ar elektrovērtu šķiedru membrānu modificēta celulozes filtra šķērsriezums [300]

Ar EV metodi iegūtie nanošķiedru gaisa filtri *eSpin* [301] var no gaisa atdalīt alergēnus un nanoizmēra daļiņas; ražotājs sola arī ilgāku nanofiltru kalpošanas laiku. *eSpin* metode ļauj iegūt arī filtrus ūdens attīrīšanai un industriālām vajadzībām (dūmu un gaistošus organiskus savienojumu atdalīšanai), kā arī mitruma izturīgus nano pavedienus un bērnu autiņus ar lielāku absorbcijas kapacitāti [301]. Šādos filtros EV šķiedras nereti modificē ar kāda adsorbenta nanodaļiņām.

Kopumā no dažādiem materiāliem izgatavotus filtrus pasaulē piedāvā aptuveni 20 uzņēmumi. Galvenās priekšrocības un īpašības neaustajiem nanošķiedru materiāliem ir līdzīgas.

Elektrovērtu nanošķiedru tīmekļus izmanto arī skaņu izolējošu materiālu sastāvā. Skaņas absorbcija ir atkarīga no tādiem tīmekļa raksturlielumiem, kā šķiedru smalkums, blīvums un porainība. Visvairāk akustiskā enerģija tiek patērēta zonā starp vibrējošām gaisa daļiņām un poras virsmu: viļņa ātrums samazinās, un vibrējošo daļiņu kinētiskā enerģija pārvēršas termiskajā enerģijā. Absorbējot skaņu, skaņas viļņi

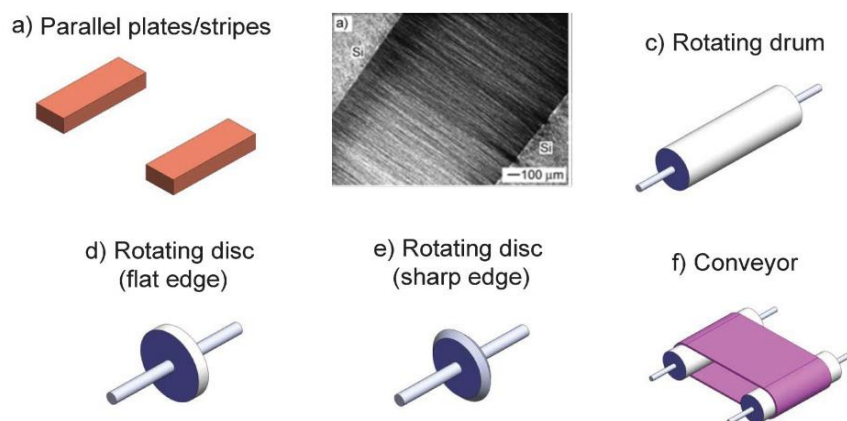
izolācijas materiālā galvenokārt pārvēršas siltumā. Nanošķiedras var uzlabot skaņas izolāciju produktos, palielinot to skaņas absorbcijas koeficientu, ļaujot samazināt materiāla biezumu un masu (1.27.att.) [302].



1.27. att. Mikrošķiedras un ar nanošķiedrām pārklātas drānas skaņas absorbcijas koeficientu izmaiņas atkarībā no skaņas frekvences [302]

Elektrovērtās šķiedras lieto arī biomedicīnā audu (ādas, nervu, sirds, kaulaudu) inženierijā, zāļu transportēšanai, kosmētikā un biosensoros [298], jo elektrovērtā šķiedru struktūra ir līdzīga cilvēka šūnu matricu un orgānu arhitektūrai, ko veido mikro un nano izmēra olbaltumvielu un glikoproteīnu šķiedras. Polikaprolaktāna (PCL) šķiedru virsmas īpašības nodrošina labu ķermeņa šūnu absorbciju un adhēziju, no tām izgatavo arī kaulu implantus. Jaunākajos pētījumos implantus izgatavo no PCL nanošķiedrām, lai palielinātu īpatnējo virsmu un audu adhēziju, kā arī paātrinātu šūnu migrācijas un difūzijas tempu [303].

Liels praktiskā lietojuma potenciāls audu reģenerēšanai ir vienā virzienā orientētām šķiedrām, jo šūnu kultūras aug uz šķiedrām to garenvirzienā un orientētos nanošķiedru substrātos audu attīstība un atjaunošanās notiek straujāk. Tie izmantojami, lai atjaunotu muskuļu un kaulu audus pēc operācijām vai smagām traumām. Orientētu šķiedru substrātu iegūšanai pieejami dažādas ģeometrijas elektrovērtā šķiedru kolektori (1.28. att.).



1.28.att. Kolektori orientētu nanošķiedru iegūšanai [304]

1.28. attēlā (a) redzamo kolektoru veido divas paralēli novietotas nekustīgas plāksnes. Elektrostatisko mijiedarbības spēku iedarbībā nanošķiedras tiek izstieptas starp plātnēm. Diemžēl šo metodi nav iespējams izmantot industriālos apjomos, aizvietojot plātnes ar kustīgiem kolektoriem – cilindriem, diskiem vai rotējošām lentām (1.28.att.).

Elektrovērpšanas tehnoloģijas pārnesei uz industriāliem lietojumiem nepieciešams pielāgot metodi tā, lai varētu iegūt lielus apjomus un nodrošinātu atkārtojamību. Šobrīd ražotāji piedāvā laboratorijas mēroga iekārtas, kurās elektrovērpšanu veic noslēgtā kamerā ar iespēju kontrolēt temperatūru ar precizitāti $\pm 0.5^\circ\text{C}$ un mitrumu ar precizitāti $\pm 1\%$ (1.9. tab.).

1. 9. tabula

Elektrovērpšanas iekārtu un nanošķiedru ražošanas uzņēmumi

Uzņēmums	Procesa veids	Min vid. šķiedras diametrs, nm	Ražošanas jauda
<i>Elmarco</i> [228]	BAEV	50	5.76 kg h ⁻¹
<i>Dienes Apparatebau Gmb</i> [305]	AEV	80	-
<i>Donaldson</i> [300]	EV	250	-
<i>Finetex</i> [306]	Daudzadatu EV	<100	6,5 kg h ⁻¹
<i>Xanof</i> [307]	BEEV	100	6-12 kg h ⁻¹
<i>E-Spin Nanotech</i> [301]		20-200	

Ņemot vērā nanošķiedru daudzsološās īpašības un potenciālos nanošķiedru lietojumus gandrīz vai katrā nozarē, varbūt ir pārsteidzoši konstatēt, ka tikai daži vairāku valstu kopuzņēmumi komercializē nanošķiedru izgatavošanu. No investoru skatījuma iemesli var būt dažādi: nepietiekams publikāciju skaits saistībā ar nanošķiedru iespējamiem lietojumiem, mārketinga datiem, bažas par smalko šķiedru

lielo cenu, pieejamo nanošķiedru tehnoloģiju ierobežota produktivitāte salīdzinājumā ar parasto tekstiliju masveida ražošanu, kā arī sabiedrības bažas par drošības, vides un sociālo ietekmi, integrējot sintētiskos nanomateriālus tirgū. Turklāt, vārds "nano" ir kļuvis kā reklāmas stratēģija daudziem produktiem un uzņēmumiem, no kuriem daži nav patiesi šajā sfērā.

1.6. Kopsavilkums

- Lignocelulozes biomasas pamatkomponentes ir lielmolekulāri polimēri: celuloze, lignīns un hemicelulozes, kā arī mazmolekulāras ekstraktvielas. Atkarībā no biorafinēšanā iekļautajām tehnoloģijām kāds no lielmolekulārajiem savienojumiem var kalpot gan kā izejviela, gan kā produkts nākamajai tehnoloģijai;
- Tvaika sprādziena autohidrolīzes procesā tiek atsegta ar lignīnu pārklāto šķiedru struktūra un celuloze, hemicelulozes un lignīns kļūst pieejamāks tālākajos apstrādes procesos radot iespēju īstenot biorafinēšanas un bezatlikumu tehnoloģiju principus;
- TSA ir izmantojama kā efektīva lignocelulozes priekšapstrādes metode kukurūzas lakstu, kaņepju šķiedru, kaņepju spaļu, banānu šķiedru un ananasu lapu šķiedru defibrilizācijai un šķiedrās esošā lignīna destrukcijai;
- Kaņepju spaļi līdz šim uzskatīti par šķiedru ieguves blakus lietojumiem, kompozītiem veltītie pētījumi aprobežojas ar tādu ierobežotas slodzes nestspējas celtniecības materiālu tehnoloģiju izstrādi, kā vieglās celtniecības plātnes, izolācijas materiāli un kaņepju kaļķbetons, tāpēc ir svarīgi papildināt šo blakusproduktu iespējamo lietojumu jomas ar augstāku pievienoto vērtību;
- Nanokompozītu īpašības ietekmē matricas materiāls, nanopildvielas materiāls, koncentrācija, izmērs, forma un tās orientācijas virziens matricā, kā arī adhēzija starp matricu un pildvielu. Nereti parādās tādas specifiskas nanokompozītu īpašības kā elektrovadītspēja, optiskās un magnētiskās īpašības, barjerīpašības, kas ievērojami paplašina to perspektīvos lietojumus;
- Salīdzinājumā ar mikropildvielu, pie līdzvērtīga ievadītā daudzuma nanopildvielai ir lielāka īpatnējās saskares virsma. Pat neliels daudzums pildvielas (0.01-5%) kompozītā ir pietiekams, lai nodrošinātu ievērojamu

elektrovadītspējas, materiāla stiklošanās temperatūras, mehānisko, elektrisko un fizikālo īpašību uzlabošanas;

- Nanocelulozi motivē izmantot nanokompozītu sastāvā tas, ka uz virsmas esošās hidroksilgrupas atvieglo funkcionalizācijas reakcijas, liels virsmas laukums nodrošina labu sasaisti starp pildvielu un matricu; tā tiek iegūta no atjaunojamiem dabas resursiem un ir piemērota videi draudzīgu materiālu izveidei;
- Nanocelulozes šķiedru izmēru attiecība, morfoloģija un stiprība ir atkarīga no celulozes izcelsmes, iegūšanas metodes un apstrādes laika. Celulozes kristāliskās formas iegūšanai lieto tādas tehnoloģijas, kā skābes hidrolīze, apstrāde ar oksidētāju, mehāniskās apstrādes, enzimatisko hidrolīzi, tvaika sprādziena autohidrolīzi vai to kombinācijas;
- Ja nanocelulozes iegūšanai izmanto ķīmiski agresīvas un toksiskas vielas, ķīmisko metožu produktivitāte ir zema. Maksimālais CNK iznākums skābes hidrolīzes apstrādē parasti ir mazāks par 50 %; tikai dažos pētījumos lietojot spēcīgākus ķīmiskos reaģentus un palielinot apstrādes laiku un temperatūru panākts CNK iznākums līdz 70%;
- Tvaika sprādziena autohidrolīzes procesā notiek tehnisko kompleksu defibrilizācija, bet netiek izjaukts celulozes I kristāliskais režģis ļaujot saglabāt celulozei I atbilstošu struktūru un mehāniskās īpašības;
- Bieži NC iegūšanai izmantotas tādas mehāniskās apstrādes, kā augstspiediena smalcināšana, malšana dzirnavās, augstas intensitātes ultraskaņas un kriogēna apstrāde. Tās ir videi draudzīgākas, tomēr daudz energoietilpīgākas nekā ķīmiskās apstrādes, tādēļ nereti apstrādes tiek kombinētas.
- Ar nanocelulozi pildītu polivinilspirta (PVS), polipienskābes (PLA), cietes un polivinilhlorīda (PVC) nanošķiedru mehāniskās, termiskās un barjerīpašības ievērojami uzlabojas. Nanošķiedru kompozītus iespējams iegūt elektrovērpšanas procesā gan no polimēra šķīdumiem, gan kausējumiem.
- Adatas tipa elektrovērpšanas iekārtas ir daudz pētītas, un iegūti nozīmīgi atklājumi, bet to produktivitāte ir ļoti zema. Iekārtu pielāgošana industriālai ražošanai ir liels izaicinājums ne tikai kvalitātes nodrošināšanai, bet arī iekārtas uzturēšanai;
- Ar nanošķiedru iegūšanu bezadatas elektrovērpšanas procesā saistītu publikāciju skaits ir ļoti ierobežots;

- Bezadatas elektrovērpšanas process nodrošina vienlaicīgu daudzu pavedienu veidošanos elektriskajā laukā starp vēršanas un savācošo elektrodu ar sekojošu pašorganizēšanos uz šķiedru kolektora virsmas, kas ļauj regulēt sortimentu un produktivitāti plašās robežās, procesu realizējot samērā vienkārši apkalpojamās rūpnieciskās iekārtās;
- Bezadatas augšup vērsta vēršanas procesā novērsta adatas gala aizsērēšana, kas ir viena no galvenajām adatas tipa elektrovērpšanas problēmām;
- Elektrovērpšanas procesu ietekmē trīs parametru grupas un to mijiedarbība: vēršanas šķīduma parametri (viskozitāte, elektrovadītspēja un virsmas spraigums); procesa parametri (pievadītais spriegums un attālums starp elektrodiem); apkārtējās vides parametri (temperatūra, mitruma saturs).
- Pareizi izvēloties vēršanas procesa parametrus iespējams iegūt nanošķiedru tīklojumu ar vēlamo morfoloģiju un šķiedru diametriem. Nepareizi saskaņotu tehnoloģisko parametru kopa veicina tādu defektu, kā saplūdušas nanošķiedras, plēves un pērlīšu veidošanos;
- Vērpjamā šķīduma virsmas spraigumu ietekmē polimēra šķīdinātāja virsmas spraigums, polimēra polimerizācijas pakāpe un koncentrācija šķīdumā. Pārāk augsts polimēra šķīduma virsmas spraigums izraisa pavediena nestabilitāti pirms substrāta sasniegšanas, dažos gadījumos pavediena veidošanos aizstāj pilienu izsmidzināšana;
- Svarīgs fizikāls aspekts ir šķīdinātāja spēja iztvaikot; to regulē optimizējot attālumu starp elektrodiem, kā arī ir izstrādātas sausās un slapjās šķīdinātāja atdalīšanas metodes: vēršanas laukā uz pavedienu vērsta karsta gaisa vai inertas gāzes plūsma (sausā) vai ievadot savērpto šķiedru tīmekli vannā arī šķīdinātāju, kas labi sajaucas ar polimēra šķīdinātāju, bet pats polimērs tajā nešķīst (slapjā atdalīšana).
- Kopumā publicēto pētījumu analītisks apskats ļauj secināt, ka pētījumi par videi draudzīgas tehnoloģijas izstrādi nanocelulozes iegūšanai, kā arī elektrovērpstu PVS/NC nanošķiedru kompozītu izstrāde kā armējošo komponenti izmantojot nanocelulozi šķiedru formā un parametru optimizācija visā tehnoloģisko operāciju secībā, ir aktuāli gan nopietnai zinātniskai pilnveidošanai, gan nepieciešami augstas pievienotās vērtības prototipu produktu un to tehnoloģiju izveidei.

2. METODISKĀ DAĻA

1.1. Materiāli

Promocijas darba eksperimentos nanoceluloze (NC) iegūta no divu kaņepju šķirņu šķiedrām un spaļiem: divmāju vietējā kaņepju klona – „Pūriņi” (P) un ES reģistrētas Polijā selekcionētas vienmāju rūpnieciskas kaņepju šķirnes „Bialobrzeskie” (B). Stiebri, novākti „Latgales Lauksaimniecības zinātnes centra” (LLZC) izmēģinājuma laukā Viļānu rajonā (Latvija), 2010. gada veģetācijas periodā.

P un B kaņepājiem veģetācijas perioda sākumā lietota slāpekļa mēslojuma deva N 60 kg/ha, kas uzskatāma par optimālu augstāka hlorofila satura iegūšanai, savukārt tās palielināšana negatīvi ietekmē hlorofila biosintēzi [308;309]. Veģetācijas periodā veikti fenoloģiskie novērojumi, noteiktas augu attīstības fāzes, veldres noturība, augu garums, biezība, kā arī veikta stiebru struktūras novērtēšana un noteikts hlorofila satura lapās. Veģetācijas perioda beigās veikta ražas uzskaitē, tās kvalitātes novērtēšana, paraugu pārstrāde lūksnes atdalīšanai no koksnainās stiebra daļas. Veģetācijas periodā piemērotie agrotehniskie parametri un frakcijas raksturojošie rādītāji sakopoti 2.1. tabulā. Daļa eksperimentālo kaņepju stiebru mērcēti rasā (tillināti) līdz gatavībai, kas tiek noteikta vizuāli un organoleptiski [33; 308-310].

2.1. tabula.

Kaņepju auga raksturojums [33; 308-310]

Darbība	P	B
Ražas novākšanas gads	2010.	
Audzēšanas vieta	LLZC, Viļānu raj., Latvija	
Izmēģinājuma lauka apstākļu raksturojums		
<i>augšnes tips</i>	trūdaini podzolēta glejaugsne	
<i>organiskās vielas saturs augsnē</i>	6.5 %	
<i>pH</i>	7,0	
<i>P₂O₅</i>	145 mg/kg augsnes	
<i>K₂O</i>	118 mg/kg augsnes	
Priekšaugš	Melnā papuve	
Kaņepju sēja	13. maijs	
Izsējas norma	70 kg ha ⁻¹	
N mēslojuma norma	N 60 kg ha ⁻¹	
Augu biezība uz m ²	148	160
Hlorofila saturs, SPAD vien.	45,2	48,7
Oglekļa saturs (N60, 2009), %	38,54	38,39
Ziedēšana	20. jūlijs	14. augusts
Ražas novākšana	7. septembris	16. septembris
Augu garums	1.35 m	2.70 m
Stumbra biezums	-	-
Salmiņu raža, t/ha	7,90	18,15
Lūksnes raža	-	810 g/m ²
Lūksnes saturs, %	31	35
Spaļu raža, t ha ⁻¹	3,8	7
Spaļu saturs, %	74-80	60-66
Augu krāsa	-	-
Sēklu raža, t ha ⁻¹	1,67	0,18
Eļļas saturs sausnē, %	38,6	32,5
Šķiedru kūlīšu stiepes stiprība, cN/tex	34,41	35,11
Šķiedru krāsa	pelēka	gaiši pelēka
Mērcēšanas pakāpe	līdz gatavībai	
Mērcēšanas ilgums	3 - 4 nedēļas	

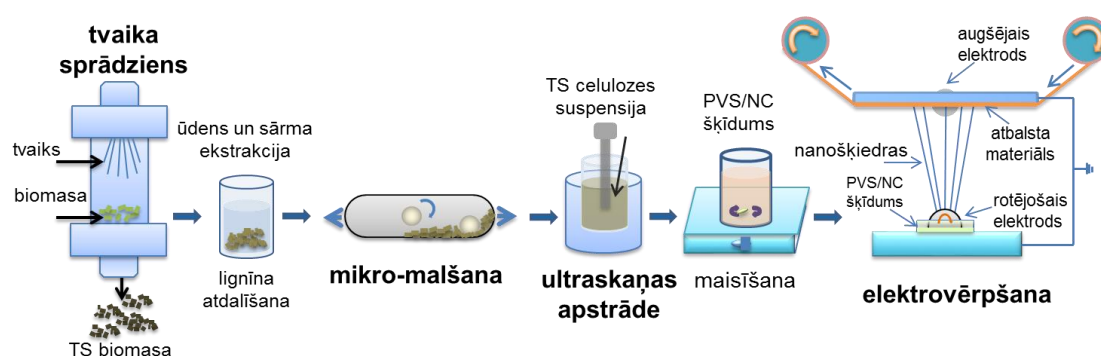
2010. gada vākuma "Pūriņu" un "Bialobzeskie" šķirnes kaņepju šķiedru (turpmāk PŠ vai BŠ) un spaļu (turpmāk PS vai BS) ķīmisko komponentu proporcijas uzrādītas 2.2. tabulā.

Ķīmisko komponentu proporcijas šķiedrās un spaļos [33]

Kaņepju varietāte	Celuloze, %	Hemiceluloze, %	Lignīns, %	Pektīni, %	Tauki un vasks, %
PŠ	64,2	23,79	7,96	1,37	0,82
PS	45	20,6	22,9	0,25	5,2
BŠ	66,38	18,84	5,68	1,52	0,52
BS	Nav datu				

1.2. Tehnoloģijas

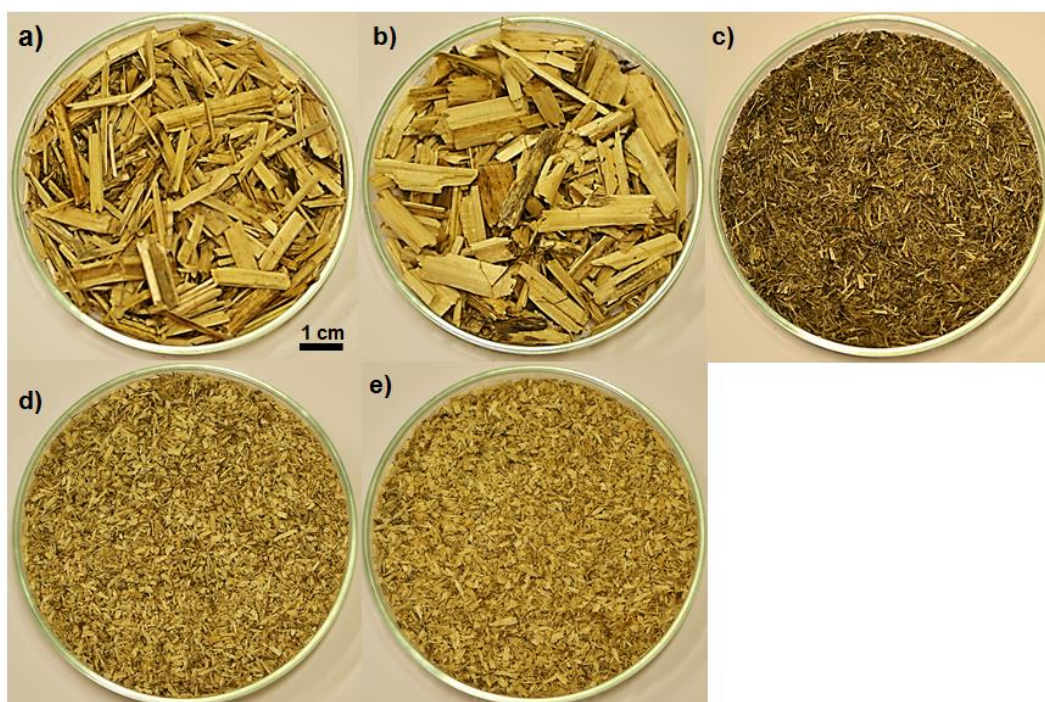
Nanošķiedru kompozīta tehnoloģiskajā secībā iekļauts: 1) šķiedru un spaļu sagatavošana tvaika sprādziena autohidrolīzei (TSA); 2) šķiedru un spaļu apstrāde TSA procesā; 3) TSA masas frakcionēšana; 4) celulozes defibrilācija un disperģēšana ar ultraskaņu; 5) polimēra un nanocelulozes vērpijamā šķīduma sagatavošana un 6) elektrovērpšana (2.1. att).



2.1. att. Nanošķiedru kompozīta iegūšanas tehnoloģiskā secība

1.1.1 Šķiedru un spaļu sagatavošana

Apstrādei pakļautās šķiedras un spaļi iegūti no tillinātiem stiebriem. Pirms paraugu sagatavošanas šķiedras atlasītas, attīrītas no spaļiem, putekļiem, citiem piejaukumiem un izķemmētas. Paraugu PŠ un BŠ šķiedras sagrieztas ~2 mm garos nogriežņos (2.2. att). Savukārt PS un BS paraugu sagatavošanas procesā spaļi attīrīti no šķiedrām, citiem piejaukumiem, mazgāti, lai atbrīvotos no putekļiem un smiltīm un žāvēti (22 ± 0.5 °C līdz nemainīgam svaram). Attīrītie spaļi samalti firmas „Retsch” iekārtā ar sieta acu izmēriem 2 mm (2.2. att d;e).



2.2. att. Kaņepju šķiedru (c) un spaļu paraugi pirms (a, b) un pēc (d, e) sasmalcināšanas

Pirms TSA tika noteikts kaņepju šķiedru un spaļu relatīvais mitrums. Mitruma noteikšanai izmantota Preciza XM 120 iekārta pie sildīšanas temperatūras 103° C, parauga iesvars robežās no 2-3 g.

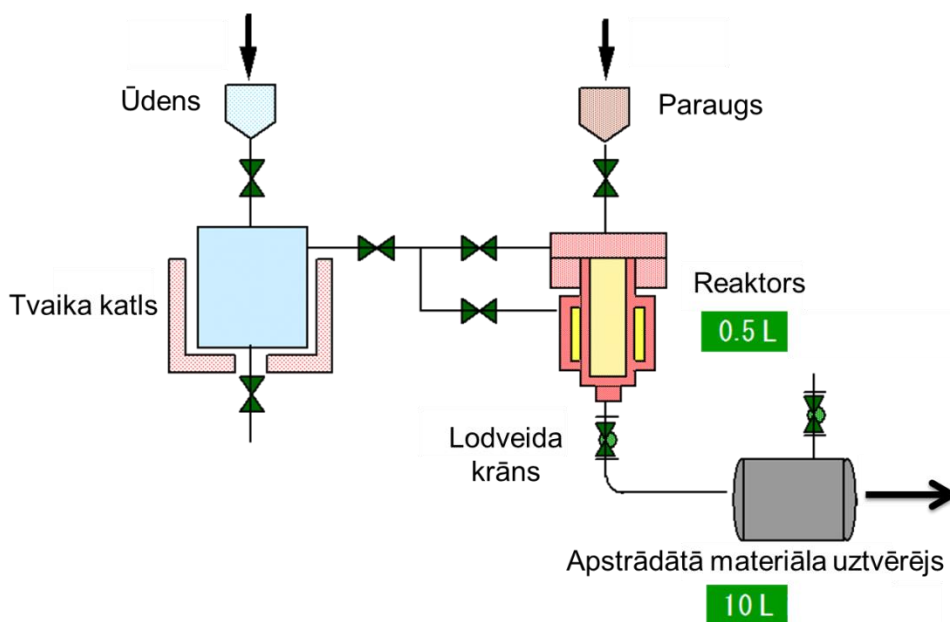
1.1.2 Tvaika sprādziena auto-hidrolīze

Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes (TSA) procesā lignocelulozes šķiedrās notiek tādas ķīmiskas izmaiņas, kā būtiska lignocelulozes struktūras destrukcija, hemicelulozes frakciju hidrolīze, lignīna depolimerizācija, celulozes defibrilizācija un kristalizācijas līmeņa paaugstināšanās.

Eksperimentālajā TSA iekārtā ietilpst tvaika ģenerators un reaktors (2.3. att). TSA iekārtā iepildīto ūdeni karsējot, iegūst piesātinātu tvaiku, vienlaicīgi uzsilst arī reaktors. Pēc iestatīto parametru sasniegšanas, reaktorā ievieto biomasu, pēc tam to hermētiski noslēdz. Zem spiediena esošais tvaiks no ģeneratora tiek ielaists reaktorā, kur vidēji 30 s laikā tiek sasniegti vajadzīgie apstrādes parametri: spiediens un temperatūra.

Reakcijas laiks tiek skaitīts no brīža, kad reaktorā sasniegts paredzētais spiediens un temperatūra. Kad apstrādes laiks beidzies, atver lodveida krānu,

pārtraucot biomasas autohidrolīzi; strauji samazinoties spiedienam, apstrādātais materiāls tiek defibrilizēts nonākot no reaktora uztvērējā (2.3. att). Viena TSA ciklā apstrādāti 500 ml biomasas. Pēc TSA biomasas paraugi tiek savākti no uztvērēja un žāvēti $22 \pm 0,5$ °C līdz nemainīgam svaram). Katrā biomasas paraugā ietilpst 10 ciklos iegūti atkārtējumi.



2.3. att. Tvaika sprādziena auto hidrolīzes iekārta [50]

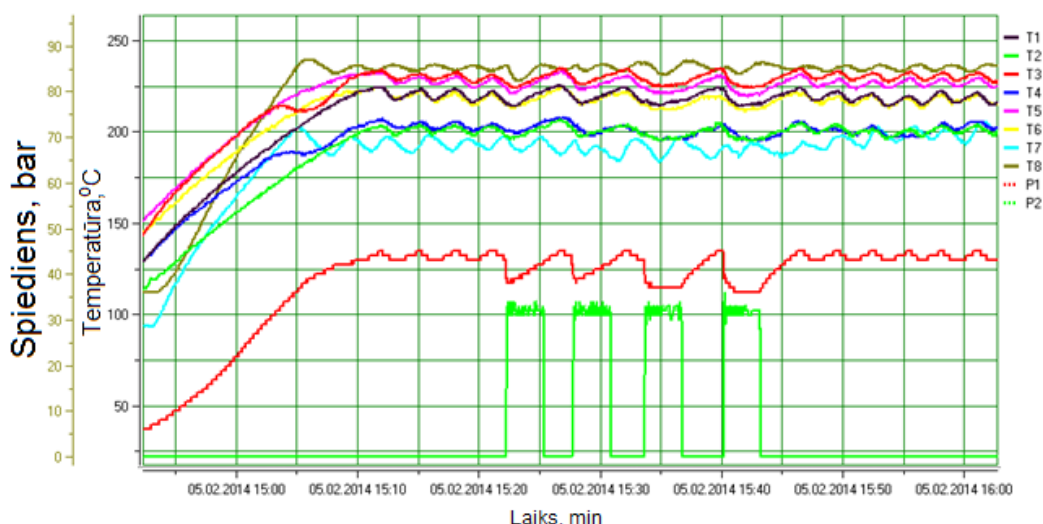
TSA apstrādes intensitāte raksturota ar rādītāju log R_0 , kas tiek apzīmēta kā reakcijas koordināte un izsakāma ar vienādojumu (2.1.) [311]:

$$R_0 = t * \exp \frac{(T-100)}{14,75} \quad (2.1.)$$

kur, t – apstrādes laiks, min;

T – temperatūra, °C.

2.4. attēlā parādīts TSA apstrādes režīmu sensoru parametru pieraksts. T1-T6 – tvaika ģeneratoru iekšējās un ārējās temperatūras; T7, T8 – reaktora ārējā un iekšējā temperatūra; P1, P2 – attiecīgi, tvaika spiediens ģeneratoros (izejošais) un reaktorā. Pie TSA apstākļiem (T 235 °C, t 3 min) maksimālais lādiņu skaits ir līdz 10 atkarībā no apstrādājamā materiāla.



2.4. att. TSA apstrādes režīma (T 235 °C, 3 min, 32 bar) sensoru parametru pieraksts

Tā kā dažādi kombinējot temperatūru un laiku, var panākt vienu un to pašu apstrādes kvalitāti [312] eksperimenti veikti temperatūras robežās no 180 – 235° C, izvēloties apstrādes laiku 1 vai 3 min (2.3. tab.).

2.3. tabula

Kaņepju šķiedru un spaļu paraugu TSA apstrādes režīmi

Režīmu apzīmējumi	Laiks, min	Temperatūra, °C	Spiediens, bar	logR ₀
TS1	1	180	10	2,36
TS2	1	200	16	2,94
TS3	1	220	23	3,42
TS4	1	235	23	3,98
TS5	3	235	32	4,45

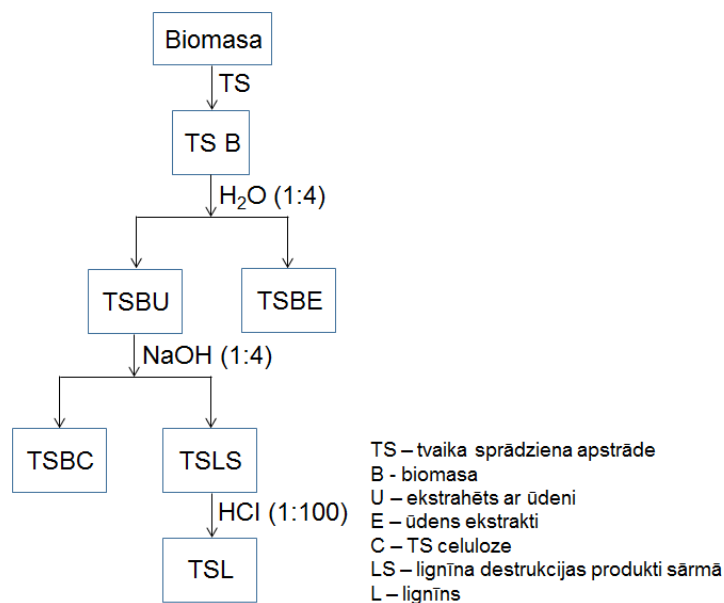
1.1.3 Tvaika sprādziena masas frakcionēšana

Ķīmisko komponentu atdalīšanai, TSA iegūtais materiāls frakcionēts pēc Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas institūta „Eko-efektīvas biomasas konversijas” laboratorijas izstrādātas metodikas [313] (2.5.att.). Atbilstoši metodikai eksperimenta plānā paredzētajiem variantiem atdalītas hemicelulozes, celuloze un lignīns, un noteikts to daudzums (2.4.tab.).

Piloteksperimenta varianti

Paraugs	Materiāls	Tvaika sprādziena (TS)	Ūdens un sārma ekstrakcija (E)
Šķiedras			
PŠ	Šķiedra	-	-
PŠ TS	Šķiedra	+	-
PŠTS E	Šķiedra	+	+
BŠ	Šķiedra	-	-
BŠ TS	Šķiedra	+	-
BŠ TS E	Šķiedra	+	+
Spaļi			
PS	Spaļi	-	-
PS TS	Spaļi	+	-
PS TS E	Spaļi	+	+
BS	Spaļi	-	-
BS TS	Spaļi	+	-
BS TS E	Spaļi	+	+
Malti spaļi			
MPS	Spaļi	-	-
MPS TS	Spaļi	+	-
MPS TS E	Spaļi	+	+
MBS	Spaļi	-	-
MBS TS	Spaļi	+	-
MBS TS E	Spaļi	+	+

- izvēlētie paraugi tālākām apstrādēm pamatojoties uz optimālākajiem apstrādes režīmiem



2.5. att. TSA materiāla ķīmisko komponentu atdalīšanas shēma

Pēc biomasas apstrādes ar TSA seko ūdens ekstrakcija (1:4). Ūdens ekstraktos (TSBE) pāriet šķīstošie saharīdi un oligosaharīdi, kas radušies no hemicelulozēm TSA

procesā, kā arī neliela daļa lignīna destrukcijas produktu. Ūdens ekstraktus filtrējot, iegūti atlikumi pēc ekstrakcijas ar ūdeni (TSBU) un ūdens ekstrakti (TSBE) (2.5.att).

Atlikumu ekstrakcija turpināta ar 1M sārmu (NaOH) attiecībā 1:4, izšķīdinot lignīnu un ūdenī nešķīstošus hemiceluložu destrukcijas produktus. Pēc sāрма šķīduma nofiltrēšanas iegūta nebalinātā celuloze (TSBC) un sāрма ekstrakti ar šķīstošo lignīnu (2.5. att., TSLS).

Sārma apstrādei izmantotā sāрма koncentrācija 1M NaOH ir minimālā, kas nepieciešama, lai no šķiedru virsmas atdalītu lignīna destrukcijas produktus, kā arī ievērojami samazinātu hemiceluložu daļu [314]. Sārma ekstraktu šķīdumu neitralizē ar 32% HCl (sālsskābi). Uz katru nofiltrēto litru sāрма šķīduma pievieno 10 ml 32% HCl. Pēc HCl pievienošanas, lignīns no šķīduma izgulsnējas un to atdala, neitralizēto šķīdumu dekantējot un filtrējot (2.5. att., TSL). Lai pilnībā izmazgātu lignīnu no neitralizētā šķīduma, to atšķaida ar sākotnējam ekstraktam ekvivalentu ūdens tilpumu un nofiltrē, iegūstot blīvu un tumšu masu ar 90% mitrumu. Pēc tam lignīna destrukcijas produkti (TSL) tiek žāvēti normālos apstākļos līdz nemainīgai masai, rezultātā iegūstot TS lignīnu [315].

Absolūti sausa (a.s.) materiāla iesvari (TSA, ekstrakcijai ar ūdeni un ekstrakcijai ar sārmu) kā arī parauga a.s. atlikumi pēc apstrādes rēķināti pēc formulas (2.2.):

$$m_{a.s.} = m_{g.s.} \frac{100 - W_{rel.}}{100}, \quad (2.2)$$

kur $m_{a.s.}$ – materiāla absolūti sausa masa, kg;

$m_{g.s.}$ – materiāla masa ar noteiktu mitrumu, kg;

W_{rel} – materiāla noteiktais relatīvais mitrums, %

Procentuālais iznākums (n) no a. s. materiāla iesvara (TSA, ekstrakcijai ar ūdeni un ekstrakcijai ar sārmu) aprēķināts pēc formulas (2.3.):

$$n = \frac{m_i}{m_{atl.}} * 100, \quad (2.3.)$$

kur m_i – materiāla a.s. masa, kg;

$m_{atl.}$ – atlikuma a.s. masa pēc atbilstošas ekstrakcijas, kg.

Tālāk seko rēķināšana uz procentiem no absolūti sausa iesvara tvaika sprādziena auto-hidrolīzei.

1.1.4 Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes celulozes mehāniskā un ultraskaņas apstrāde

Lai sagrautu TSBC paraugu aglomerātus, kas strauji izveidojas pēc ekstrakcijas žāvēšanas laikā, paraugi malti 10 minūtes lodīšu dzirnavās Retsch MM200 ar frekvenci - 30.0 1/s. Viendabīgai celulozes suspensijas homogenizācijai ūdens vidē pielietota sasmalcināšana ar ultraskaņu, izmantojot Hielscher ultraskaņas iekārtu UP200Ht ar sonotrodu S26d14, darbības frekvence 26 Khz, strāvas stiprums 200 W, amplitūda 100%, apstrādes laiks 30 minūtes. Procesa efektivitāti nosaka ultraskaņas radīta spēcīga mehāniska oscilējoša enerģija, kas ūdens vidē rada pietiekošus hidrodinamiskus spēkus intensīvai celulozes šķiedru sadalīšanai līdz nanolīmeņa struktūrām [316].

1.1.5 Šķīdumu sagatavošana elektrovērpšanai

Polimēra šķīduma sagatavošanai tika izmantots PVS (Moviol 28-99, Mw ~ 145000, Polyvinilalkohol 28-99, polimerizācijas pakāpe ~3300, acetilgrupu atlikumi 0.2-1.0%), *Sigma Aldrich*. Lai iegūtu PVS šķīdumu, attiecīgais daudzums PVS (2.5. tab.) granulu izšķīdināts ūdenī un maisīts uz elektriskā AREC, Velp Scientifica maisītāja 2 h 80 °C, maisīšanas ātrums 1000 apgriezieni minūtē. Kā pildviela nanokompozītu iegūšanai izmantota no kaņepju spaļiem iegūtā nanoceluloze. Optimālu PVS un nanocelulozes proporciju noskaidrošanai attiecībā uz vērpšanas procesa norisi un nanokompozītu īpašībām, sagatavoti vērpšanas šķīdumi atbilstoši eksperimenta plānam (2.5.tab.) variējot gan PVS, gan celulozes saturu, gan to kopējo saturu vērpšanas šķīdumā. Kā jau tika pieminēts literatūras apskatā, ir grūti izpētīt tieši nanopildvielas sadalījumu un nepieciešamo pildvielas daudzumu, un paredzēt, kā tā ietekmēs NK īpašības kopumā. Taču ir iespējams veikt eksperimentālo mehānisko, termisko, kā arī citu īpašību pārbaudi. Tādēļ ir svarīgi izvēlēties optimālu pildvielas koncentrāciju, kas maksimāli uzlabotu NK mehāniskās vai citas fizikālās īpašības. Nanocelulozes kā pildvielas koncentrācija kompozītā variēja robežās no 1 – 25 % no kopējās kompozīta veidojošo materiālu koncentrācijas.

Vērpšanas šķīdumu kompozīcijas

Kompozīts	Paraugs	PVS, g	NC, g
-	PVS	10	0
1%	PVS/ NC	9,9	0,1
11%	PVS/ NC	9,9	1
17%	PVS/ NC	9,9	2
5%	PVS/ NC	9,5	0,5
-	PVS	9	0
1%	PVS/ NC	9	0,1
10%	PVS/ NC	9	1
18%	PVS/ NC	9	2
15%	PVS/ NC	8,5	1,5
-	PVS	8	0
5%	PVS/ NC	8	0,1
25%	PVS/ NC	8	1
20%	PVS/ NC	8	2

kompozīti, kuriem tika noteiktas mehāniskās, optiskās, kalorimetriskās, termiskās īpašības un šķīdību; pārējās kompozīcijas sastādītas, lai noteiktu koordinātes virsmas projekcijai, īstenojot daudzfaktoru eksperimenta plānošanu šķīduma viskozitātes un elektrovadītspējas pētīšanai.

1.3. Lietotās īpašību testēšanas metodes un aprīkojums

1.1.6 Viskozitātes noteikšana

Noteikta līmeņa šķīduma viskozitāte ir nepieciešams priekšnosacījums, lai elektrovērpšana notiktu, tādēļ svarīgi izpētīt kādas viskozitātes robežas atbilst izvēlētajam nanokompozīta sastāvam. Visiem sagatavotajiem šķīdumiem noteikta viskozitāte, izmantojot rotācijas viskozimetru HAAKE Viscotester 6 plus, Thermo, kas mēra šķidrās vielas pretestību pie noteikta ātruma, apgriezīnu skaits minūtē 12, mērīšanas diapazons līdz 2500 mPa·s, šķīdumu temperatūra $22 \pm 0,5$ °C.

1.1.7 Elektrovadītspējas noteikšana

Pirms elektrovērpšanas, sagatavotajiem paraugu šķīdumiem tiek noteikta elektrovadītspēja ar iekārtu WINLAB Data Line Conductivity meter, šķīdumu temperatūra $22 \pm 0,5$ °C

1.1.8 Elektrovērpšana

Elektrovērpšana (EV) veikta izmantojot firmas *Elmarco* laboratorijas tipa bezadatas (atklātas šķīduma virsmas) elektrovērpšanas iekārtu Nanospider LAB 200 ar cilindrisku veltņtipa elektrodu. Elektrovērpšanas procesa parametri apkopoti 2.6. tabulā. Par atbalsta virsmu izmantots neausts polipropilēna materiāls, virsmas blīvums $Q = 21,5 \pm 3 \text{ g/m}^2$. Elektrovērpšana veikta bez atbalsta materiāla padeves ātruma ar intervāliem 15-30 sekundes, kopā 5 min un ar atbalsta materiāla padeves ātrumu 0,2 m/min, 5 kārtās.

2.6.tabula.

2.7. Elektrovērpšanas procesa parametri

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

Elektriskā lauka stiprums elektrovērpšanas procesā tika noteikts pēc formulas (2.4.)[317]:

$$E_{max} = 0,9 \frac{\frac{U}{2}}{r \left[\ln \left(\frac{r+x}{r} \right) \right]}, \quad (2.4.)$$

kur E_{max} – elektriskā lauka stiprums, kV/cm

U – pievadītais spriegums, kV;

r – elektroda rādiuss, cm;

x – attālums starp elektrodiem, cm.

1.1.9 Optiskās īpašības

1.1.9.1 Infrasarkanā Furje spektroskopija

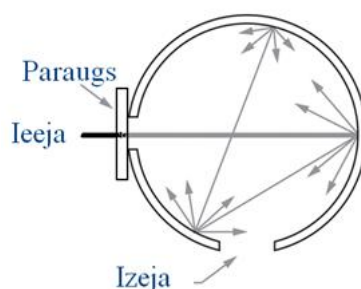
Furjē infrasarkanā spektroskopija (FTIR) izmantota, lai raksturotu TS apstrādes parametru un ūdens un sārma ekstrakcijas ietekmi uz kaņepju šķiedru un spaļu ķīmiskajām izmaiņām. Pavājinātās pilnīgās atstarošanas infrasarkanā spektroskopija (ATR-FTIR) izmantota, lai konstatētu NC klātbūtni elektrovērtajos nanokompozītos un noteiktu to ierosinātās ķīmiskās izmaiņas. Ķīmiskās saites absorbē infrasarkanā enerģiju un pie attiecīgajiem viļņu garumiem infrasarkanajā absorbcijas spektrā novērojamas absorbcijas joslas. Dažādas saites absorbē dažādas enerģijas IS kvantus, un tādēļ pētāmajā vidē ir iespējams noteikt kādu elementu savstarpējās saites tur pastāv un ir iespējams identificēt struktūras elementus pēc IS absorbcijas spektrā redzamajām joslām [318].

Spektru uzņemšanai tika izmantota Perkin Elmer, Spectrum One FT-IR Spectrometer iekārta (skanēšanas reižu skaits - 32, izšķirtspēja 4 cm^{-1} apgabalos $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ un $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$), datu apstrādes programma Spectrum.

Cietvielu paraugiem sagatavotas tabletes pēc sekojošas metodes: paraugs tiek samalts bumbu dzirnavās Retsch MM200, apstrādes laiks 10 min, pēc tam 0,002 g parauga tiek sajaukts pietā ar 0,2g kālija bromīdu (KBr) pulveri, jo FTIR metode pamatojas uz starojuma intensitātes salīdzināšanu starp pētāmo vielu un KBr etalonparaugu [319] Sagatavoto pulveri ieber presformā un ievieto hidrauliskajā presē zem spiediena $\sim 5 \cdot 10^3\text{kg/cm}^2$ uz 1 minūti.

1.1.9.2 UV-vis spektrometrija

Lai izmērītu elektrovērpto nanošķiedru klājumu gaismas absorbciju tika izmantots UV-vis spektrofotometrs Shimadzu UV-3700 (Shimadzu Scientific Instruments Kioto, Japāna) viļņa garuma diapazonā no 240-800 nm. Absorbcijas spektrs tika mērīts izmantojot integrālo sferu ISR-240A pārklātu ar bārija sulfātu pēc mērījuma shēmas, kas attēlota 2.6.attēlā.



2.6. att. Difūzās gaismas atstarošanas mērījuma shēma

Ar integrālo sfēru mērījumus veic paraugu ievietojot krītošās gaismas priekšā, kur tā atspoguļojas no parauga visos virzienos sfēras iekšpusē (difūza izkliede).

Difūzās gaismas atstarošanas mērījumus nanošķiedru kompozītu paraugiem noteica gaismas absorbciju A_s , izmantojot vienādojumu [320]:

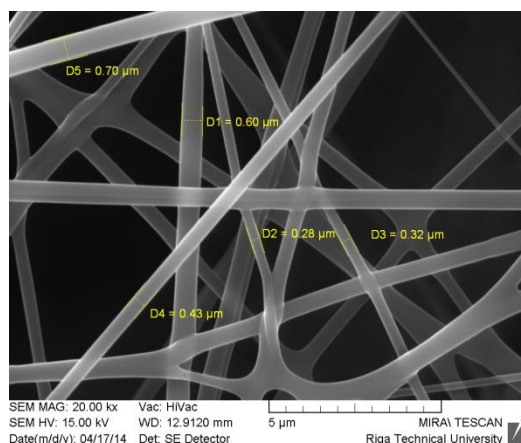
$$A_s = \frac{I}{I_0}, \quad (2.5.)$$

kur I_0 – krītošās gaismas starojuma intensitāte,

I – no parauga atstarotās gaismas intensitāte.

1.1.10 Skenējošā elektronu mikroskopija

Mikrostruktūra dažādām paraugu grupām analizēta, izmantojot augstas izšķirtspējas skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM). Kopumā izmantoti vairāki SEM – augstas izšķirtspējas HRSEM, Helios Nanolab, FEI (ASV), Tescan-MIRA (Čehija) un Tescan TS 5634 (Čehija). Elektrovērpoto nanošķiedru diametri (2.7.att.) (vismaz 100 katram paraugam) noteikti pēc vismaz 5 SEM mikrogrāfijām, izmantojot CorelDRAW Graphics Suite X6 programmatūru, ņemot testa paraugus no dažādām nanošķiedru klājuma vietām. Iegūtie dati apstrādāti un analizēti ar matemātiskās statistikas metodēm (aritmētiskais vidējais, minimālās un maksimālās vērtības, standartnovirze, ticamības intervāls, histogrammas, salīdzinoši grafiki, izmēru attiecība) Microsoft Excel vidē.



2.7.att. Nanošķiedru diametru mērījumi

1.1.11 Enerģijas dispersīvās rentgenstaru spektroskopijas analīze

Enerģijas dispersīvā rentgenstaru spektroskopija (EDS) mikrogrāfijās redzamo fāžu elementu ķīmiskā sastāva analīze veikta ar SEM Mira Tescan HF ar Oxford Inca X-sight EDX detektoru.

1.1.12 Atomspēku mikroskopija

Celulozes pildvielu izmēru noteikšanai pagatavota koloidāla sistēma ūdenī. Daļiņu disperģēšanu veica izmantojot ultraskaņas mikseri Hielscher UP200Ht ar sonotrodu S26d14. Pēc tam koloidālo sistēmu uzpilināja uz vizlas vai polikristāliskā korunda (polikora) virsmas un žāvēja 105 °C. Paraugu virsmas topogrāfijas analīze veikta izmantojot atomspēku mikroskopiju ar augstas izšķirtspējas skenējošās zondes mikroskopu A Veeco Dimension Edge (VEECO, ASV) bezkontakta režīmā piemērojot Si nanozondes ar smailes diametru 10 nm. Virsmas topogrāfija tika mērīta laukumā 1x1 μm.

1.1.13 Transmisijas elektronmikroskopija

Celulozes pildvielas izmēru un morfoloģijas novērtēšanu veica ar FEI-Philips Tecnai 10 transmisijas elektronu mikroskopu (TEM) (80 kV). Celulozes daļiņas ūdenī uzpilināja uz ar varu pārklāta Formvar/oglekļa sietiņa ar acu skaitu 400.

1.1.14 Mehānisko īpašību noteikšana

Nanokompozītu mehāniskās īpašības noteiktas ar Instron Universal Tester (Model 2519-107) iekārtu un Bluehill programmatūru; deformēšanas ātrums – 1mm/min, pieliktā slodze – 1 N. Parauga parametri: platums – 10 mm, garums – 20

mm. Eksperimentu laikā noteikta sagraušanas stiepes stiprība (σ_{st}), elastības jeb Junga modulis (E) un relatīvais pagarinājums (ε).

$$\sigma_{st} = \frac{F}{S}, \quad (2.6.)$$

kur: σ_{st} – sagraušanas stiepes stiprība, $N \cdot m^{-2}$;

F – spēks,

S – šķērsriezuma laukums, mm^2

$$\Delta l = l_1 - l, \quad (2.7.)$$

kur Δl – absolūtais pagarinājums, mm;

l – parauga sākotnējais garums, mm;

l_1 – parauga garums pēc deformācijas, mm.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}, \quad (2.8.)$$

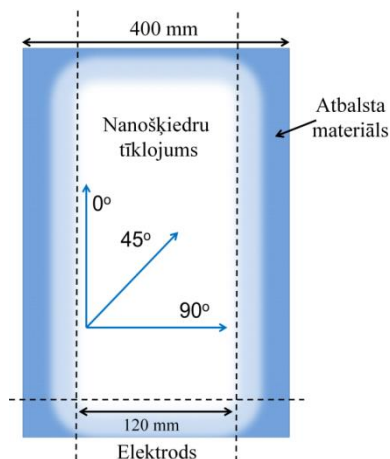
kur ε – relatīvā deformācija, %;

Δl – absolūtais pagarinājums, mm;

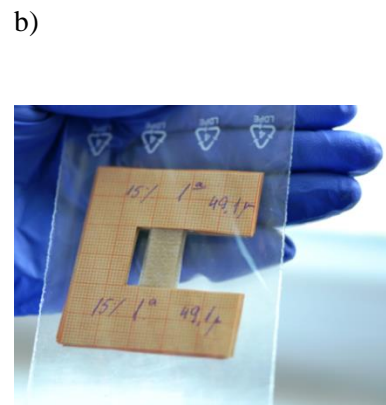
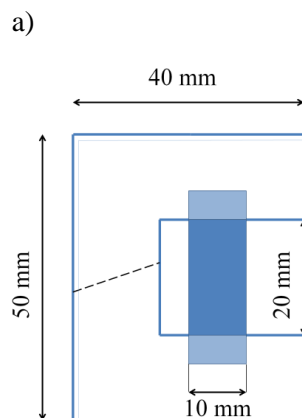
l – parauga sākotnējais garums, mm;

Testu paraugi sagatavoti no diviem tīmekļu tipiem ar atšķirīgiem vēršanas parametriem: 1) substrāta padeves ātrumu 0,2 m/min; testēšanas virzieni paralēli, perpendikulāri un diagonāli attiecībā pret elektrodu (2.9. att.); 2) bez padeves ātruma, vērējot uz vietas 5 min (testēšanas virziens – paralēli elektrodam). Paraugi izgriezti no centrālās substrāta daļas, lai nodrošinātu vienmērīgu biezumu. Paraugu biezums noteikts ar universālo mikrometru FRANK-PTI, ar precizitāti līdz 1 μm . Vidējais paraugu biezums dažādām kompozīcijām ~100 μm . Katram nanokompozītam sagatavoti 10 papīra šablonā iestiprināti paralēlie paraugi (2.10. att., b).

Nanošķiedras tīmekļa paraugu sagatavošanai stiepes stiprības noteikšanai netika orientētas kādā noteiktā virzienā, jo ir izotropiskas, tādēļ arī mehāniskās īpašības noteiktas paralēli attiecībā pret savācošo un rotējošo cilindra tipa elektrodu. Lai pierādītu nanošķiedru izotropiju tika noteikti stiepes stiprības rādītāji dažādos virzienos, attiecībā pret elektrodu.



2.9.att. Paraugu izgriešanas virzieni



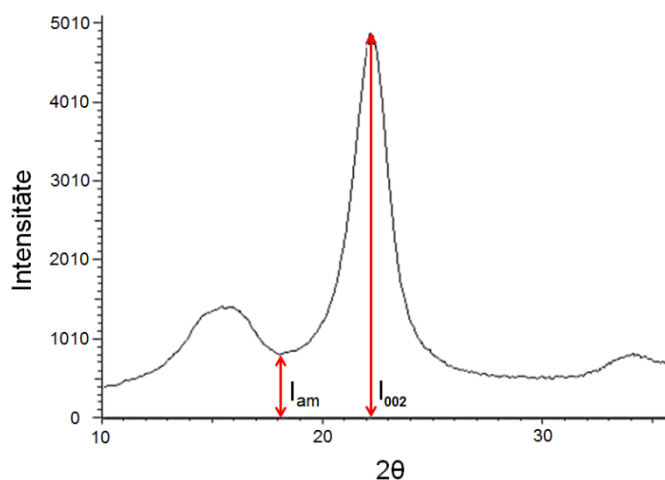
2.10.att. Parauga parametri un testēšanai sagatavots paraugs

1.1.15 Rentgenstaru difraktometrija

Lai noteiktu paraugā ietilpstošās kristāliskās fāzes pēc dažādām apstrādes metodēm izmantota rentgenstaru difraktometrijas (RTG) analīze, izmantojot iekārtas Rigaku Ultima (Japāna) un Bruker D8 Discover. Izmantots monohromātisks starojums $\text{CuK}\alpha$ ar viļņa garumu 1,54180 Å. Difrakcijas spektri ierakstīti ar skenēšanas ātrumu 0,5s/0,02° no 5-45° 2θ skalā un LynxEye pozīcijas jutīgu detektoru.

Celulozes paraugu kristāliskuma pakāpe novērtēta ar Segala empīrisko metodi, pēc difrakcijas spektra nosakot kristāliskās celulozes pīķa augstuma (I_{002}) un kopējās amorfās daļas ($I_{am.}$) augstuma attiecību, kā parādīts 2.11. attēlā un izteikts ar formulu [321]:

$$C, \% = \frac{I_{002} - I_{am.}}{I_{002}} \times 100 \quad (2.9.)$$



2.11. att. Paraugu kristāliskuma noteikšana no rentgenstaru difrakcijas spektra

1.1.16 Diferenciāli skenējošā kalorimetrija

Polimēra un nanošķiedru kompozītu kalorimetriskās īpašības (stiklošanās temperatūra (T_g), kušanas maksimālā temperatūra (T_m), kristalizācijas temperatūra (T_c) kristāliskās daļas kušanas vai kristalizācijas siltuma efekts (ΔH), kristāliskuma pakāpe (χ_c)) noteiktas, izmantojot diferenciālo skenējošo kalorimetru DSC 822e METTLER TOLEDO slāpekļa atmosfērā. Testēšanas parametri: režīms – sildīšana-dzesēšana-sildīšana; pirmās sildīšanas intervāls no +25 °C līdz +240 °C; dzesēšanas intervāls no +240 °C līdz -25 °C; otrās sildīšanas intervāls no -25 °C līdz +240 °C; sildīšanas ātrums – 10 °C/min; dzesēšanas ātrums – 30 °C/min, parauga aptuvenā masa – 8 mg.

PVS polimēra kristāliskuma pakāpe (χ_c) nanokompozītā noteikta pēc kristāliskās fāzes kušanas siltumefekta, pieņemot, ka 100% kristāliskam PVS šis lielums ir 158 J/g [322]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_m^0} * 100, \quad (2.10.)$$

kur ΔH_m – nanokompozīta kristāliskās fāzes kušanas siltumefekts;

ΔH_m^0 – PVS kristāliskās fāzes kušanas siltumefekts;

w – parauga svars.

1.1.17 Elektrovērpšanas procesa neatkarīgo mainīgo ietekmes novērtēšana uz tīmekļa diametru raksturojošiem parametriem

Parametru ietekmes novērtēšanai piemērota regresijas analīze, pirmās pakāpes pilns faktoru eksperiments ar sekojošu matemātisko modeļu analīzi un to ģeometrisku interpretāciju.

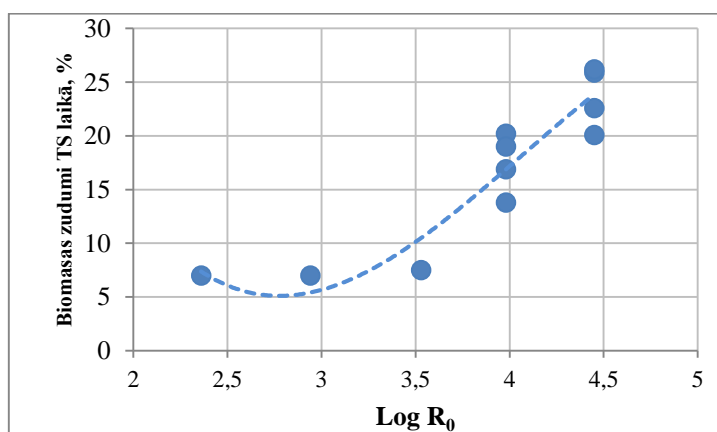
3. REZULTĀTI

3.1. Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes ietekme

3.1.1. Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes masas frakcionēšana

Ķīmisko komponentu atdalīšanai materiāls pēc tvaika sprādziena autohidrolīzes (TSA) frakcionēts pēc Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas institūta „Eko-efektīvas biomasas konversijas” laboratorijas izstrādātas metodes (aprakstīta 2.2.2 apakšnodaļā). Frakcionēšanas procesā tiek atdalīti galvenie kaņepju šķiedru un spaļu komponenti – hemicelulozes, celuloze un lignīns, un noteikts to daudzums.

Kaņepju šķiedru un spaļu komponentu sastāvs pēc TSA svārstās atkarībā no procesa barguma vērtības. Paraugu masas zudumi attiecināmi uz gaistošajām komponentēm TSA procesa laikā un saistāmi ar TSA režīmu ietekmi uz apstrādājamo materiālu. Pirms TSA sagatavotajiem kaņepju šķirnes „Bialobrzskie” un „Pūriņi” šķiedru un spaļu paraugiem noteikts to mitrums, kas šķiedru paraugiem svārstījās robežās no 6-7%, savukārt spaļiem no 7-14% atkarībā no parauga (šķirnes un priekšapstrādes (mazgāšanas)). Ņemot vērā šķiedru un spaļu mitruma saturu, aprēķināta absolūti sausa (a.s.) masa pirms un pēc TSA. Pēc iegūtajiem rezultātiem konstatēts, ka TSA laikā zūd noteikta daļa no apstrādājamā materiāla. Materiāla zudumi saistāmi ar hemicelulozes gaistošo savienojumu izdalīšanos [333;334]. Palielinoties TSA temperatūrai vai laika vienībai (barguma faktoram R_0), palielinās arī apstrādājamā materiāla masas zudumi, ko uzskatāmi uzrāda 3.1.attēls.



3.1. att. Kaņepju biomasas zudumi pēc TS atkarībā no barguma faktora

Paredzamo šķiedru un spaļu biomasas zudumu % pie apstrādes barguma robežās no $\log R_0=2,36$ līdz $\log R_0=4,45$ ļauj aprēķināt vienādojums (3.1.).

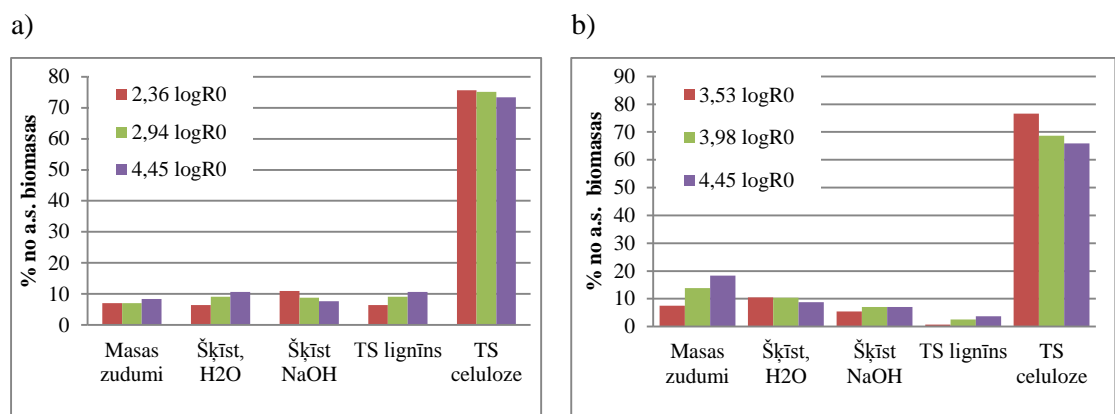
$$Yz = 161.17 - 135.88 (\log R_0) + 37.15 (\log R_0)^2 - 3.04 (\log R_0)^3, \quad (3.1.)$$

kur: Yz – paredzamais šķiedru un spaļu biomasas zudums, %;

Determinācijas koeficients = 0,88

Šķiedras

Pēc TS ($\log R_0=3,53 - 4,45$) šķiedras ekstrahētas ar ūdeni, kurā izšķīda 7,3 – 8,8 % no sākotnējās biomasas. Šajā šķīdumā pāriet daļa pēc TSA palikušās hemicelulozes, kā arī niecīgos daudzumos hidrolizētā celuloze un mazmolekulārie fenoli [312]. Līdz ar to var pieņemt, ka pēc TSA un ūdens ekstrakcijas, atlikušajā šķiedru masā hemiceluložu saturs ir samazinājies. Tālāk atlikušo masu pakļaujot sārma ekstrakcijai šķīdumā pāriet 4,5 – 7,1% no sākotnējās biomasas masas (3.2. att.).



3.2.att. Kaņepju šķiedru „Bialobrzieskie” (a) un „Pūriņi” (b) pēc TSA ķīmiskās frakcionēšanas rezultāti

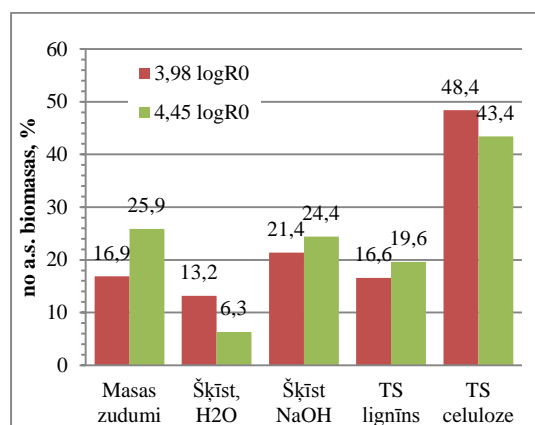
Kā ir zināms, NaOH šķīdumā pāriet šķīstošais lignīns [335], kuru tālāk izgulsnējot ar sāļsskābi un nofiltrējot iegūst TS lignīnu [336]. No TS3 ($\log R_0=3,53$) masas izdalītā lignīna ir vismazāk (0,75%), bet no TS4 ($\log R_0=3,98$) un TS5 ($\log R_0=4,45$) masām iegūtais lignīns attiecīgi sastāda 2,5 un 3,7%, kas ir gandrīz uz pusi mazāk nekā PŠ – 8% [33], kas nozīmē, ka atlikusī daļa vēl joprojām ir šķiedru struktūrā.

Pēc TSBL izgulsnēšanas paliek TS šķiedru masa, ko dēvē par TSA celulozi. Rezultāti rāda, ka TS3 ($\log R_0=3,53$) celuloze sastāda 76,6% no sakontējās biomasas, kurā ir konstatēts tikai 64,2% (3.2.att.b). Toties TS4 ($\log R_0=3,98$) un TS5 ($\log R_0=4,45$) celuloze sastāda attiecīgi 68,7% un 65,9 % no a.s. biomasas (3.2. att.b). Tas nozīmē, ka TS celulozē, visticamāk, vēl paliek TS lignīns, kas pilnībā neizšķīst sārma un ka TSA procesā kaņepju biomasas komponenti (celuloze un lignīns) saglabājas, bet izmainās (modificējas) to iekšējā struktūrā.

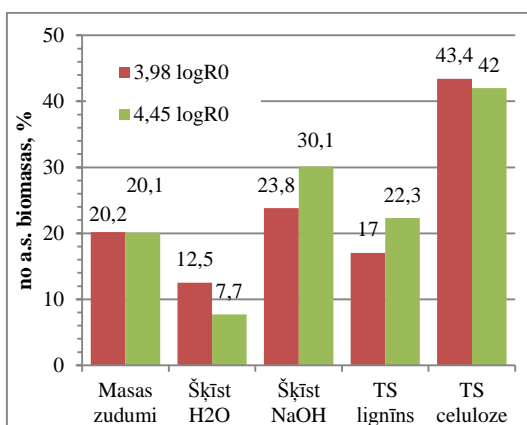
Spaļi

Arī kaņepju spaļu komponentu sastāvs pēc TSA svārstās atkarībā no procesa barguma vērtības. Pēc TS4 ($\log R_0=3,98$) un TS5 ($\log R_0=4,45$) spaļi ekstrahēti ar ūdeni, kurā no BS izšķīda 6,3 – 13,2% no sākotnējās biomasas, bet no PS – no 7,7 – 12,5% (3.3. att.). Tālāk atlikušo masu pakļaujot sārma ekstrakcijai šķīdumā pāriet no 21,4 – 24,4% parauga masas BS gadījumā, bet PS paraugam no 23,8 – 30,1% no sākotnējās biomasas masas pirms TSA.

a)



b)



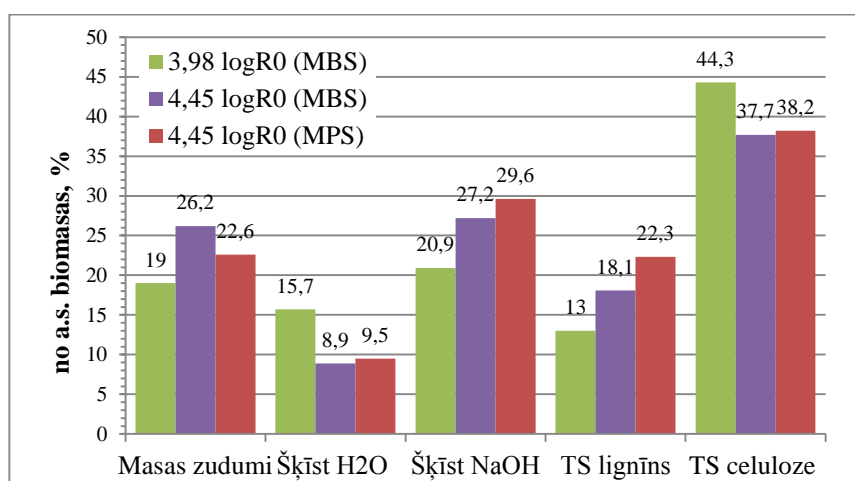
3.3.att. Kaņepju spaļu „Bialobrzskie” (a) un „Pūriņi” (b) pēc TSA ķīmiskās frakcionēšanas rezultāti

No TS4 ($\log R_0=3,98$) BS un PS masas izdalītā lignīna ir vismazāk un vienlīdz vienāds to daudzums abiem paraugiem ~17%, bet no TS5 ($\log R_0=4,45$) iegūtais lignīns attiecīgi sastāda 19,6% un 22,3% (3.3. att., a; b), kas ir tuvs rādītājs kaņepju šķirnes „Pūriņi” spaļos noteiktajam lignīna daudzumam – 22,9% [33], jāsecina, ka ar TSA apstrādei sekojošu TSA masas frakcionēšanu iespējams atdalīt 97% spaļos esošā lignīna.

Pēc TSBL izgulsnēšanas paliek TSA celuloze, kas dažādiem paraugiem svārstās atkarībā no TSA barguma parametra. TS4 ($\log R_0=3,98$) celuloze sastāda 48,4% (BS) (3.3. att. a) un 43,4% (PS) (3.3. att. b) no sākotnējās biomasas, kurā šķirnes „Pūriņi” spaļiem tā ir 45% [33]. TS5 ($\log R_0=4,45$) celuloze sastāda attiecīgi 43,4% (BS) un 42 % (PS) no a.s. biomasas.

Maltu kaņepju spaļu (M) (~2mm) komponentu sastāvs pēc TSA atkarībā no procesa barguma vērtības parādīts 2.14. attēlā. Pēc TS4 ($\log R_0=3,98$) un TS5 ($\log R_0=4,45$) sekojošā ūdens ekstrakcijā no parauga MBS izšķīda 8,9 – 15,7% no sākotnējās biomasas (3.4. att.), bet no MPS pie barguma parametra $\log R_0=4,45$ – 9,5% (3.4. att.). Tālāk atlikušo masu pakļaujot sārma ekstrakcijai šķīdumā pāriet no

20,9 – 27,2% parauga MBS gadījumā, bet MPS paraugam – 29,6% no sākotnējās biomasas masas pirms TSA.

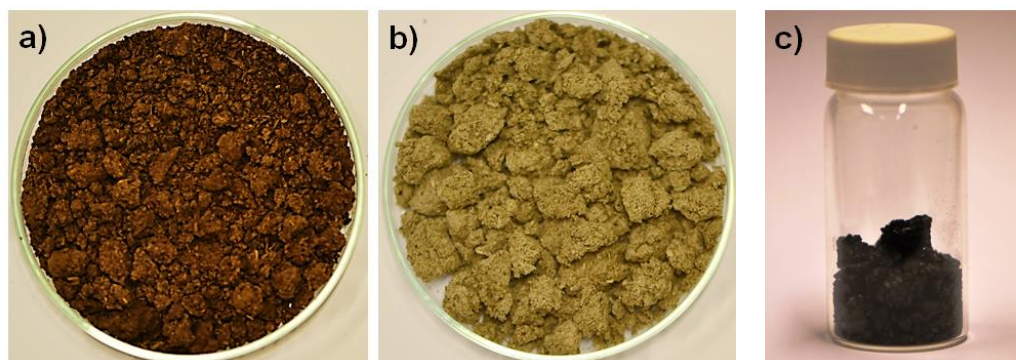


3.4. att. Maltu kaņepju spaļu šķirnes „Pūriņi” (MPS) „Bialobzeskie” (MBS) ķīmiskās frakcionēšanas rezultāti pēc TS

No MBS parauga pie TS4 barguma parametra vērtības $\log R_0=3,98$ izdalītais lignīns ir tikai 13%, bet pie TS5($\log R_0=4,45$) iegūtais lignīns attiecīgi sastāda 18,1% (3.4. att.). No parauga MPS izdalītais daudzums 22,3% sakrīt ar izdalīto lignīna apjomu no nemaltiem PS un ir tuvs kaņepju šķirnes „Pūriņi” spaļiem noteiktajam lignīna daudzumam – 22,9% [33].

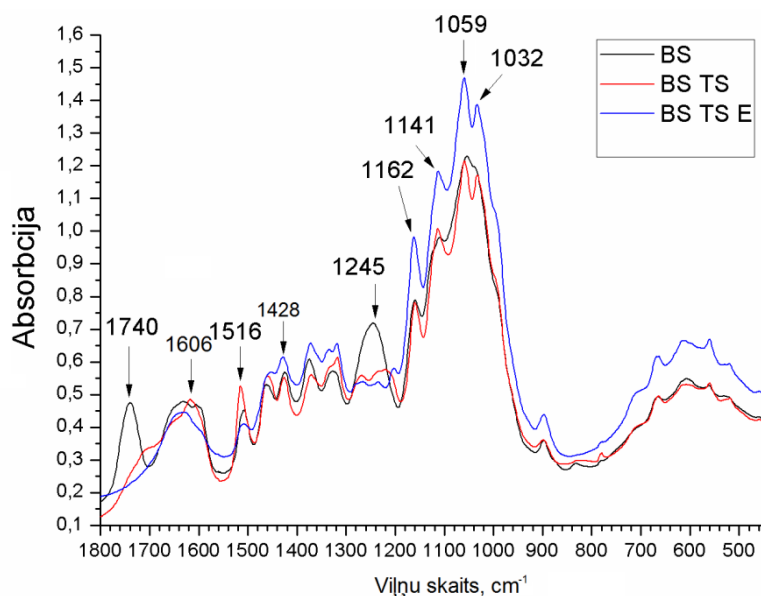
Maltu spaļu TSA celuloze pie TSA barguma parametra $\log R_0=3,98$ paraugā MBS ir 44,3%, bet pie TSA barguma parametra $\log R_0=4,45$ tās daudzums MBS ir 37,7%, bet MPS 38,2 % no a.s. biomasas iesvara TSA (2.14. att.).

Fotogrāfijas ar kaņepju spaļu paraugiem pēc TSA, ekstrakcijas ar ūdeni un sārnu, un ekstrahētais lignīns parādīts 3.5. attēlā. No attēliem redzams, ka parauga krāsa pēc ūdens un sārma ekstrakcijas ir ievērojami gaišāka, kas norāda uz lignīna atdalīšanu.



3.5. att. Kaņepju spaļi (PS) pēc TSA ($\log R_0=4,45$); a – biomasas pēc ekstrakcijas ar ūdeni; b – atlikums pēc ekstrakcijas ar ūdeni un sārnu (TS celuloze); c – lignīns pēc sārma šķīduma neutralizēšanas (TSA lignīns)

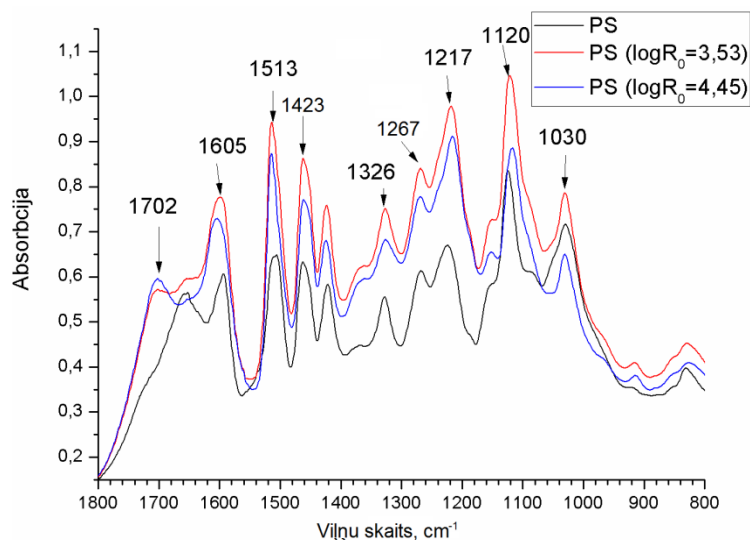
Kaņepju spaļu un šķiedru FTIR spektri apstiprināja izmaiņas ķīmiskajā struktūrā pēc TSA, ūdens un sārma ekstrakcijas. FTIR spektros (3.6. att.) pēc TSA apstrādes parādās celulozei I raksturīgās maksimumu intensitātes (1059 un 1032 cm^{-1}), kas pēc sekojošas ūdens un sārma ekstrakcijas ievērojami palielinās [337]. Savukārt karbonilsavienojuma maksimums pie 1740 cm^{-1} (C = O saišu svārstības, esteru karbonilgrupu grupu svārstības) [338] pēc TSA samazinās norādot uz pektīnu, vasku un hemiceluložu komponentu destrukciju, pavisam izzūdot pēc sekojošas ūdens un sārma ekstrakcijas (3.6. att.). Karboksila grupas (metil-esterificētas) absorbēšanas reģionā pie 1606 - 1630 cm^{-1} izraisa jonizētas COO- grupas [339-345]. Pēc TSA arī lignīna raksturīgie maksimumi pie 1428 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} (raksturīga aromātiskām C-H plaknes deformācijām siringilvienībās) un 1606 cm^{-1} (C=O saišu svārstības) [111] ievērojami samazinās un vērojama korelācija ar lignīna spektra smaiļu kritumu šķiedrās pēc ūdens un sārma ekstrakcijas ((BS TS E) 3.6.att.)



3.6. att. FTIR spektrs BS spaļiem, pēc TS5 ($\log R_0=4,45$) (BS TS) un pēc ūdens un sārma ekstrakcijas (BS TS E) spektra amplitūdā 1800 - 450 cm^{-1}

3.7. attēlā redzami PS lignīnu FTIR spektri pirms TSA, pēc TS3 ($\log R_0=3,53$) un TS5 ($\log R_0=4,45$) spektra amplitūdā 1800 - 450 cm^{-1} . Ekstraģēto lignīnu spektri uzrāda lignīnam raksturīgos signālus. Lignīniem pēc TS ir ievērojams pieaugums visā spektra joslā, īpaši lignīnam raksturīgajos spektra maksimumos (1513 cm^{-1} , 1423 un 1267 cm^{-1}) [347]. Tā kā kaņepes pieder pie *Angiosperm* tipa kopienas, kaņepju lignīns ir cietkoksnes (lapu koksnes) tipa lignīns [337] ar augstāku metoksilgrupu saturu, mazāk koncentrēts un vairāk pakļaujas ķīmiskai iedarbībai nekā skujkoku lignīns.

Kaņepju lignīna absorbcijas joslu frekvences un maksimālās intensitātes norādītas 3.1. tabulā [348]. Frekvencēm 1326 un 1267 cm^{-1} atbilstošas virsotnes norāda uz koniferilspirta un sinapilspirta gredzena vibrācijām. Lignīnu absorbcijas signāls frekvenču joslā 1702 - 1605 cm^{-1} ir intensīvāks un plašāks pēc TSA.



3.7.att. FTIR spektrs ekstrahētajam PS spaļu lignīnam pirms TSA, pēc TS3 ($\log R_0=3,53$) un TS5 ($\log R_0=4,45$) spektra frekvenču joslā 1750-550 cm^{-1}

3.1. tabula

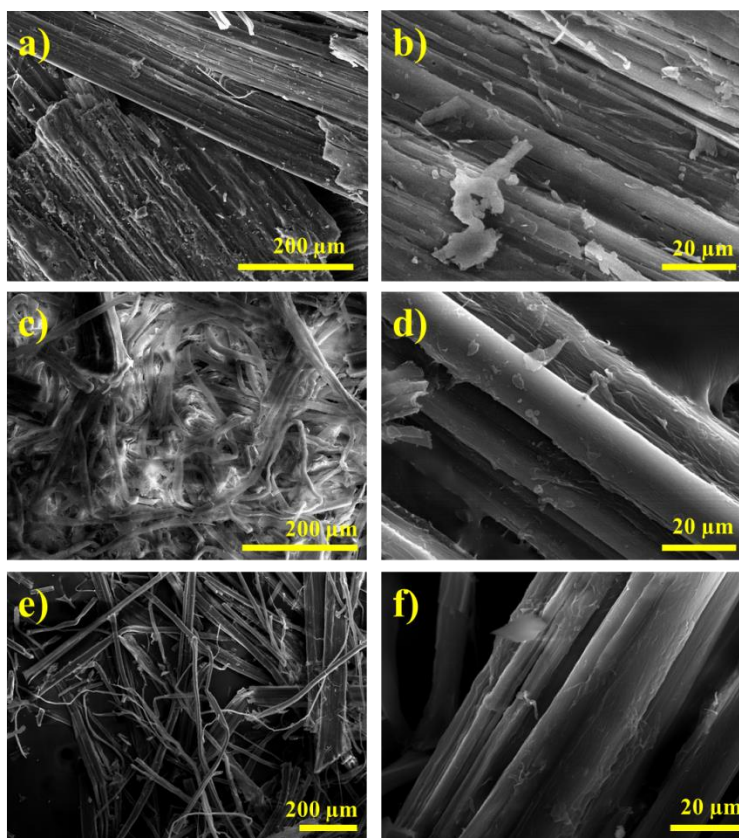
Absorbcijas smailes un to identifikācija [337;246-348]

Absorbcijas joslas frekvence, cm^{-1}	Komponentes
3000 -3600	Celuloze, lignīns, hemiceluloze, ūdens, neorganiskās sastāvdaļas
2920	Organiskās komponentes
1738	Hemiceluloze
1740	Pektīns un vasks, samazinoties liecina par šo komponentu atdalīšanu
1732 – 1720	Samazinās, ja no šķiedru virsmas noskalo hidrolizēto hemicelulozi
1618	Lignīns, augsta intensitāte
1515	Lignīns (vidēji augsta)
1460; 1324	Lignīns (vidēji augsta)
1426; 1372	Lignīns (zema intensitāte)
1268	Samazinoties norāda uz lignīna destrukciju
1245	Samazinoties pēc apstrādes ar sārnu, lignīns tiek atdalīts no šķiedru virsmas, raksturīga aromātiskām C–H plaknes deformācijām siringilvienībās
1032; 1059; 1375;1325; 1430	Celuloze

Balstoties uz apkopoto informāciju iegūtajos FTIR absorbciju spektros paraugu grupām izdalīti raksturīgākie kaņepju komponentu absorbcijas signāli un veikta to identifikācija, apstrādes stadijās izsekojot attiecīgā procesa izsuktās ķīmiskās izmaiņas.

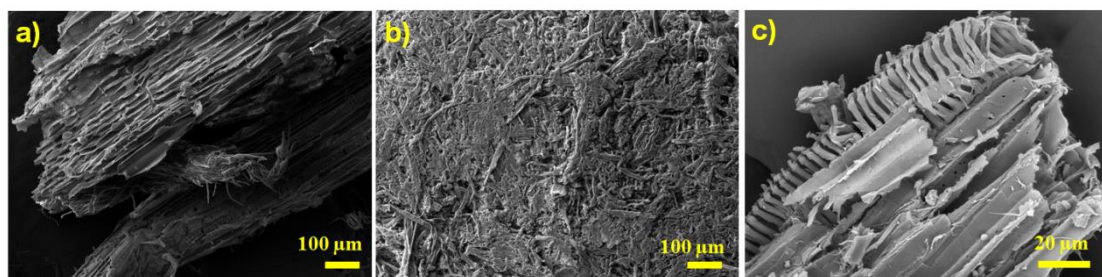
3.3.3. Mikrostruktūras izmaiņas tvaika sprādziena auto-hidrolīzes un ekstrahēšanas procesos

Kā iepriekš minēts, TSA ir termomehāniska apstrāde ar autohidrolīzes efektu, kuras laikā biomasa tiek sagrauta ķīmiski un fizikāli. Kaņepju šķiedru un spaļu mikrostruktūra pirms un pēc TSA, kā arī pēc ūdens un sārma ekstrahēšanas analizēta ar skenējošo elektronu mikroskopiju. SEM mikrogrāfijas ar galvenajām kaņepju spaļu vizuālajām izmaiņām pēc TSA un sekojošas ekstrahēšanas ar ūdeni un sārma parādītas 3.8. att. Neapstrādātu šķiedru struktūra ir viengabalaina (3.8. att., a un b), mikrogrāfijās pēc TSA ($\log R_0 = 4,45$) apstrādes (3.8.att., c un d) redzams, ka daļa šķiedru kūlīšu ir sadalījušies līdz mazākiem izmēriem, līdztekus vēl joprojām samērā liels ir šķiedru kūlīšu īpatsvars ar izmēriem 20 μm un pat vairāk, kas liecina, ka apstrādes režīma intensitāte nav bijusi pietiekoša un vienmērīga, lai sadalītu visus šķiedru kūlīšus; bez tam uz šķiedru/kūlīšu virsmas redzams TSA laikā izdalījušos amorfo komponentu nevienmērīgs slānis, kas sasaistījis šķiedras žāvēšanas procesā. Pēc ūdens un sārma ekstrahēšanas (3.8.att., e un f), TSA procesā izdalīto vielu slānis uz šķiedru virsmas ir ievērojami samazinājies un novērojama šķiedru virsma ar izteiktu mikrofibrilu strukturējumu (3.8.att. f), jo ūdens un sārma ekstrahēšanas laikā no paraugu virsmas tiek atdalīta lielākā daļa lignīna, kas PŠ gadījumā pie TS5 ($\log R_0 = 4,45$) bija 3,7% (3.3. att. b).



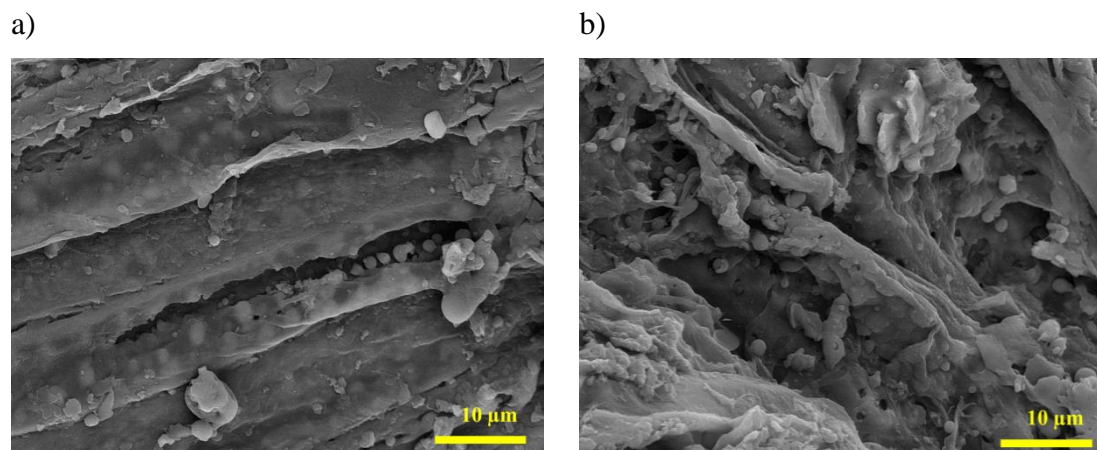
3.8.att. PŠ SEM mikrogrāfijas dažādos palielinājumos pirms TS (a;b), pēc TS5 ($\log R_0 = 4,45$) (c;d) un pēc ūdens un sārma ekstrakcijas (235 °C, 32 bar, 3 min) (e;f)

Mehāniskās atdalīšanas procesā spaļu (PS) struktūra tiek sagrauta (3.9. att., a), uz virsmas labi saskatāmas paralēlas šķiedras un trauku elementi. Pēc TS5 ($\log R_0 = 4,45$) kompleksi tiek sagrauti dziļākā līmenī (3.9. att. b), novērojama šķiedru defibrilizācija mazākos šķiedru kūļos, atsevišķās šķiedrās un to fragmentos. Šķiedru kūļi uzreiz pēc TSA ir elastīgi un viegli sagraujami, bet pēc žāvēšanas novērojama cieša adhēzija starp atsevišķajām šķiedrām (3.9. att. b). Lielākā palielinājumā novērojami atsegti trauku fragmenti (3.9. att. c).



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

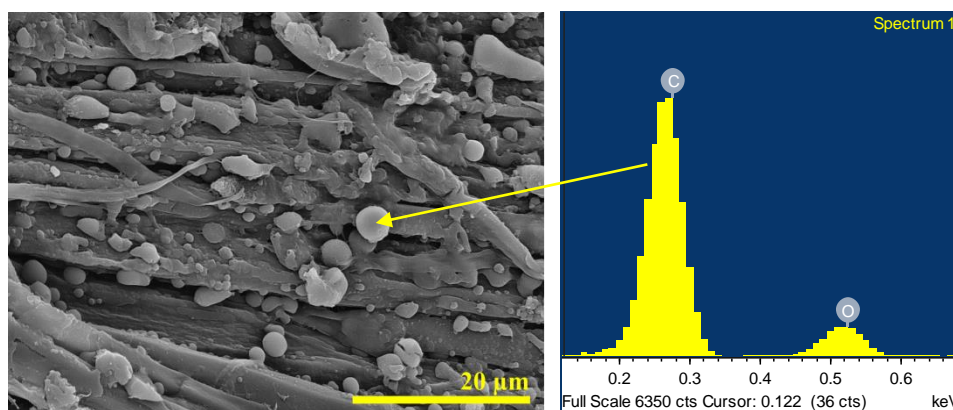
Literatūrā minēts [163], ka TSA laikā sagraujot biomasas pirmatnējās šūnu sienīgas, atklājas dažādi orientētas mikrofibrilas, kas žāvējot pārklājas ar TSA procesā atdalītajām ekstraktvielām (sagrauto lignīnu, oligocukuriem) veidojot klājumu (3.10. att. b)



3.10. att. Kaņepju spaļu SEM mikrogrāfijas pēc TS 3($\log R_0=3,98$) (a) un TS5 ($\log R_0=4,45$) (b)

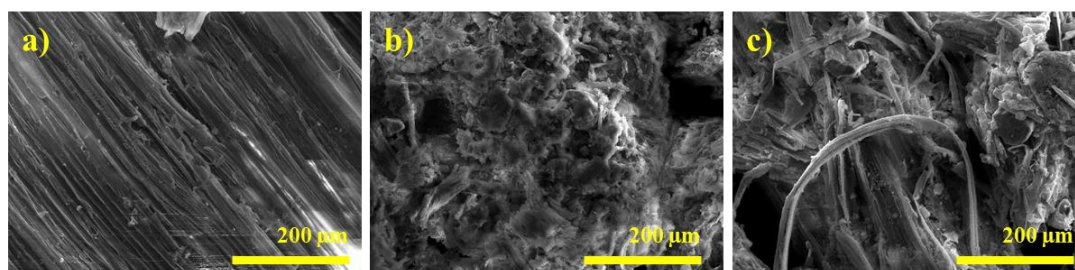
Lai identificētu sfērisko veidojumu ķīmiskos elementus, kas konstatēti uz PS virsmas pēc TSA apstrādes (3.11.att.) veikta EDX analīze (paraugs PS TS5). Apskatot iegūto rezultātu (3.11.att.) nav grūti redzēt, ka sfēriskie domēni galvenokārt satur oglekli, kas ir gan lignīna, gan hemicelulozes sastāvā. Nereti uz celulozes materiāliem var novērot dažāda veida mikroorganismus vai sēnītes, bet tādā gadījumā sfēriskiem domēniem būtu jā satur slāpekļis (N).

Lignīna sfērisko klasteru veidošanās novērota arī iepriekš uz koksnes pēc TSA apstrādes [50]. TSA procesā lignīnam ir tendence sadalīties un nogulsnēties sfērisku daļiņu veidā uz ārējo un iekšējo šūnu virsmas, kā arī šūnu sienīgu iekšpusē, starp daļēji sadalītām šūnapvalka lamellām. Barguma parametra vērtībai palielinoties no $\log R_0=3,98$ līdz $\log R_0=4,45$ palielinās arī lignīna domēnu koncentrācija uz šķiedru virsmām (3.10. att. a un b). Tādā pašā veidā barguma parametrs ietekmē izdalītā lignīna daudzumu (3.3. att.).



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

Mehāniskā malšana pirms TSA palielina spaļu paraugos sīko daļiņu, sarauto šķiedru un to fragmentu saturu, kā arī veselu mazo šķiedru saturu (3.12. att. b un c).

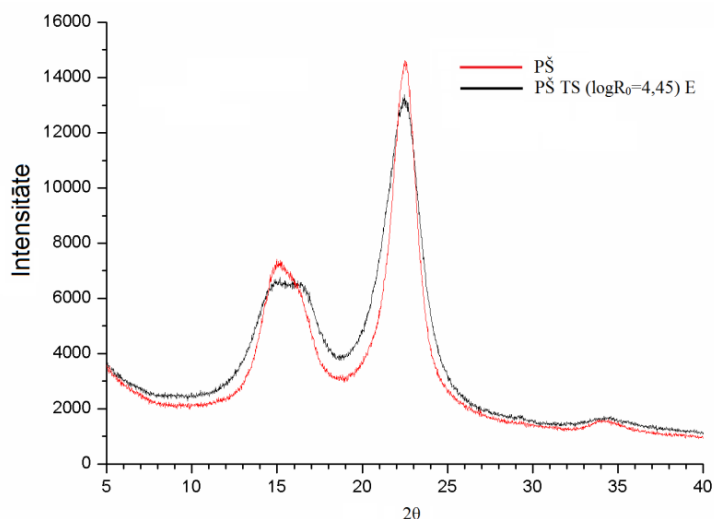


3.12. att. Maltu kaņepju spaļu SEM mikrogrāfijas pirms TSA (a), pēc TS5 ($\log R_0=4,45$) (b) un pēc ūdens un sārma ekstrakcijas (c)

Vislabākos rezultātus iespējams iegūt veicot kaņepju šķiedru un spaļu TSA pie barguma parametra $\log R_0=4,45$ ar sekojošu H_2O un sārma ekstrakciju, kas ļauj atdalīt uz šķiedru virsmas esošo lignīnu. Pie zemākas barguma parametra vērtības nenotiek pietiekoši efektīva produktu sadalīšana, bet pie augstākiem barguma parametriem novērojama dabīgo šķiedru produktu destrukcija. TSA apstrādei labāk pakļaujas kaņepju spaļi, kas skaidrojams ar poraināko struktūru un ķīmisko sastāvu (kaņepju spaļos ir lielāks lignīna un hemicelulozes saturs [33], kas efektīvi atšķēļas TSA laikā). TSA iedarbības efektivitāti uz kaņepju spaļiem iespējams uzlabot kaņepju spaļus iepriekš samālot. Kaņepju augs šķirnei nav izšķirošā nozīme uz TSA procesa iznākumu. No rezultātiem kopumā iespējams secināt, ka nanoizmēru pildvielu iegūšanai turpmāk izmantojami TSA apstrādāti spaļi, kas pirms apstrādes samalti.

3.3.4. Tvaika sprādziena auto-hidrolīzes ietekme uz kaņepju celulozes kristāliskuma pakāpi

Lai novērtētu kaņepju šķiedru kristāliskās celulozes struktūras izmaiņas pēc TS salīdzinājumā ar neapstrādātām šķiedrām veikta rentgenstaru difraktometrija. Pēc iegūtajām difraktogrammām (3.13. att.) noteikta celulozes kristāliskuma pakāpe atbilstoši metodikai, kas aprakstīta 2.3.8. apakšnodaļā. PŠ pēc TSA novērojams izteiktāks difrakcijas maksimums pie $22,5^\circ$, norādot uz celulozes I struktūru un attiecīgi noteiktu kristāliskuma pakāpes palielināšanos no 69% neapstrādātām šķiedrām līdz 78% pēc TSA ar sekojošu ūdens un sārma ekstrakciju, kas skaidrojams ar šķiedru ieskauto amorfo reģionu sagraušanu [59].



3.13. att. Kaņepju šķiedru rentgenstaru difraktogrammas pirms un pēc TSA ($\log R_0=4,45$)

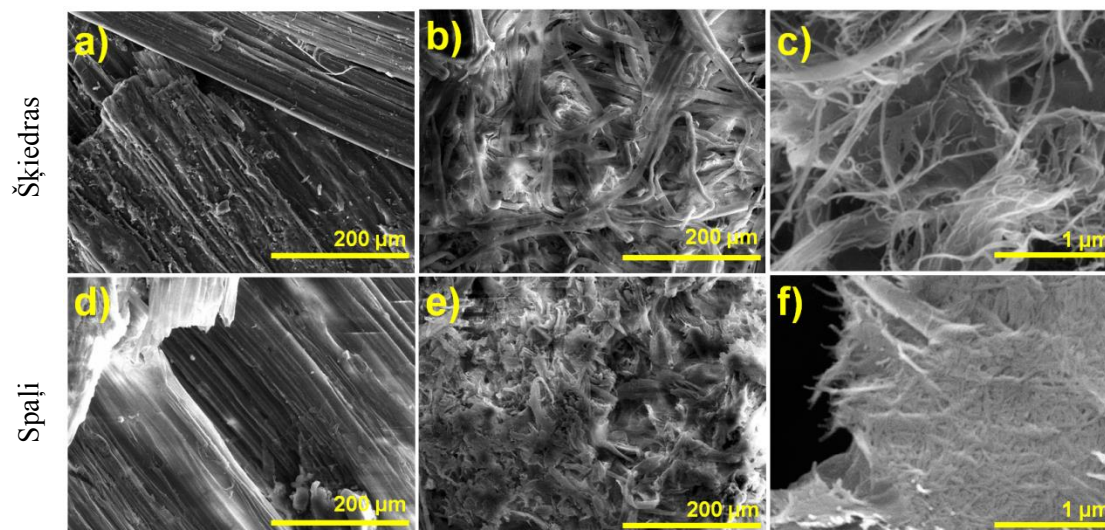
3.4. Nanocelulozes iegūšana un granulometrija

Tālākai izpētei izvēlētas no Pūriņu genotipa iegūtās šķiedras un spaļi (attiecīgi PŠ un PS), tā kā iepriekšējos eksperimentos būtiskas kaņepju šķirnes specifiskas izsauktas atšķirības TSA apstrādei pakļautajos paraugos netika novērotas. „Pūriņi” kā vietēja kultūra ir piemērota audzēšanai Latvijas klimatiskajos apstākļos, kas arī bija viens no izvēles kritērijiem.

Pirms apstrādes ar ultraskaņu (US) paraugi pakļauti TSA (3.4. att.) pie barguma faktora $\log R_0=4,45$, kas noteikts balstoties uz iepriekšējos eksperimentos novērtēto barguma faktoru ietekmi uz šķiedru materiāla mikrostruktūru, šķiedru defibrilācijas pakāpi un frakciju izmēriem.

Tvaika sprādziena autohidrolīzes procesā noteiktos apstākļos rodas arī nano izmēra daļiņas [163], tomēr tās ir nepietiekamā daudzumā attiecībā pret visu apstrādāto biomasu. Turklāt TSA procesā iegūtais produkts ir samērā nevienmērīgs, tādēļ nepieciešams apstrādāto biomasu (TSBC) pēc ūdens un sārma ekstrakcijas pakļaut mehāniskai apstrādei bumbu dzirnavās, lai sagrautu aglomerātus, kas izveidojušies TSBC žāvēšanas laikā.

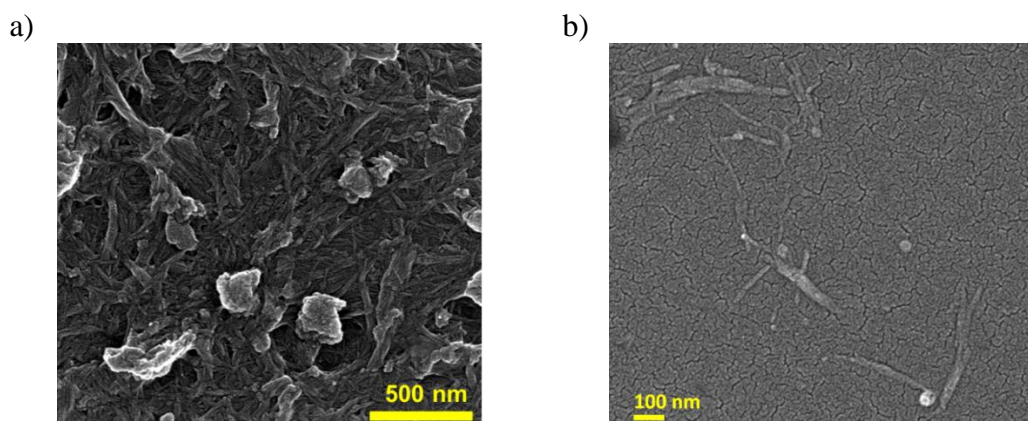
Lai uzlabotu TSBC sistēmas stabilitāti un vēl vairāk samazinātu to veidojošo struktūru izmērus un veidotu pietiekami stabilu koloidālu šķīdumu, paraugi pēc apstrādes bumbu dzirnavās pakļauti disperģēšanai ūdens vidē ar US. Izsekojot strukturālās izmaiņas SEM mikrogrāfijās redzams, ka neapstrādātu PŠ un PS (3.14. att. a un d) struktūru veido salīdzinoši lielu izmēru bloki, uz to virsmas identificējamas elementārās šķiedras. Pēc TS apstrādes pie temperatūras 235°C un spiediena 32 bar un laika 3 min ($\log R_0=4,45$) hemicelulozes hidrolizējas un kļūst ūdenī šķīstošas, bet lignīns daļēji depolimerizējas. Tā kā makro- un mikrofibrillas sasaistošās vielas TSA procesā tiek atdalītas un sekojošos ekstrakcijas procesos daļēji izšķīst ūdenī, notiek šķiedru defibrilācija (3.14.att. b un e). Līdztekus vērojama arī šķiedru kompleksu rašanās (aglomerācija) paraugu žāvēšanas procesā veidojoties starpmolekulāro ūdeņraža saišu sasaistei [338]. 3.14. attēla c un f mikrogrāfijās viegli ievērot, ka pēc US apstrādes ir nanoizmēra lineāras nanostruktūras.



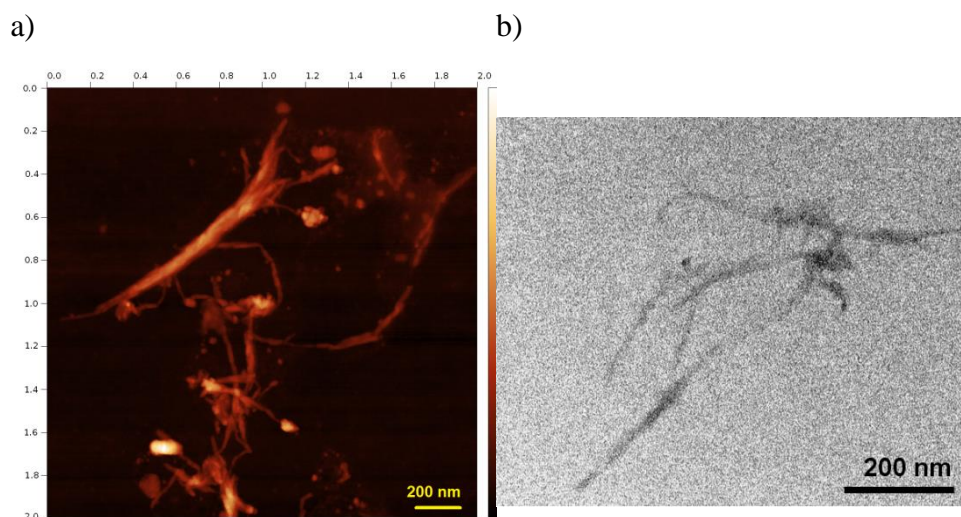
3.14. att. Neapstrādātu (a; d), ar TSA (b; e), TSA un ultraskaņu (c; f) apstrādātu kaņepju šķiedru un spaļu SEM mikrogrāfijas

No spaļiem iegūta NC lielākā palielinājumā apskatāma 3.15. attēlā. NC raksturošanai uzņemti TEM un AFM attēli (3.16. att.), novērojama NC tieksme

aglomerētēs.

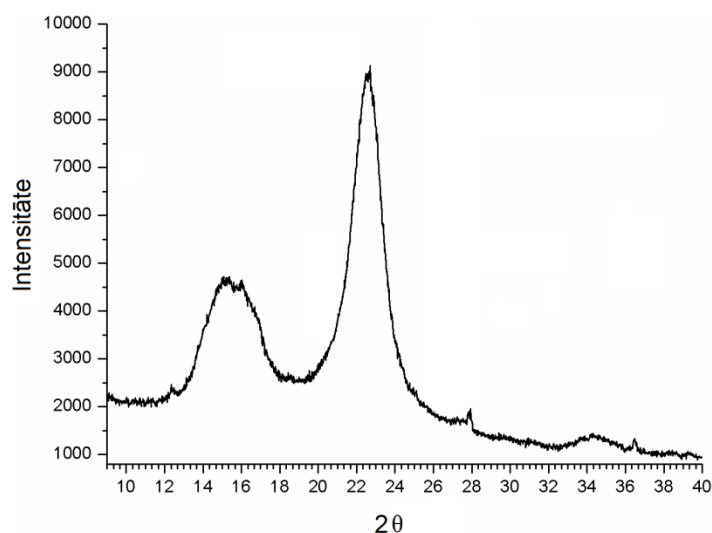


3.15. att. Kaņepju spaļu nanocelulozes SEM mikrogrāfijas



3.16. att. Kaņepju spaļu nanocelulozes virsmas topogrāfiskais attēls (a) un TEM mikrogrāfija (b)

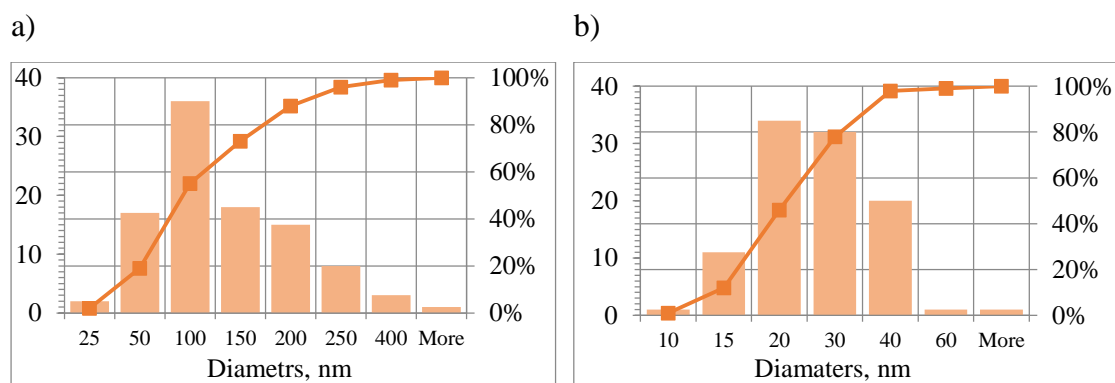
Lai novērtētu kaņepju NC kristāliskās celulozes struktūras izmaiņas pēc TSA, mikro-malšanas bumbu dzirnavās un ultraskaņas apstrādes veikta rentgenstaru difraktometrija (3.17. att.), noteikta NC kristāliskuma pakāpe atbilstoši 2.3.8. apakšnodaļā aprakstītai metodikai. Difraktogrammā novērojams izteikts difrakcijas maksimums pie $22,5^\circ$, norādot uz celulozes I struktūras saglabāšanos un attiecīgi noteiktu kristāliskuma pakāpi 79,2 %.



3.17. att. Kaņepju spaļu NC rentgenstaru difraktogramma

Iegūto NC šķiedru izmēri (diametrs un garums) noteikti pēc vismaz 100 nanošķiedru garuma un diametra mērījumiem SEM mikrogrāfijās.

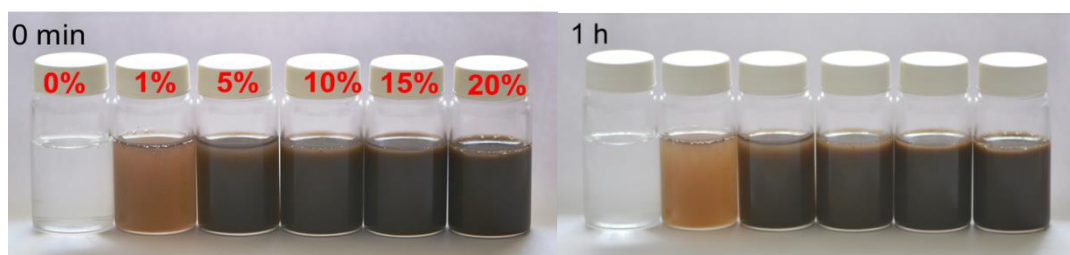
Analizējot kaņepju spaļu un šķiedru nanoizmēru celulozes diametru sadalījumu pēc US apstrādes konstatējams, ka no kaņepju šķiedrām iegūtu NC diametri variē robežās no 24 līdz 400 nm (3.16. att. a), 60 % šķiedru diametrs nepārsniedz 100 nm, vidējais aritmētiskais diametrs 115 ± 8 nm pārbīdīts nedaudz uz lielāko diametru pusi ņemot vērā, ka nelielā daudzumā (~22 %) saglabājušies nepietiekoši sašķelti šķiedru kompleksi ar diametriem robežās no 250 līdz 400 nm. No spaļiem iegūtu NC šķiedru diametri (3.18. att. b) variē robežās no 9 līdz 40 nm, 80 % šķiedru diametri nepārsniedz 30 nm, vidējais aritmētiskais diametrs 25 ± 1 nm. Šķiedru īpatsvars ar diametru, kas pārsniedz 40 nm, ir niecīgs. Ņemot vērā ievērojami mazāko spaļu šķiedru vidējo diametru un salīdzinoši šauru diametru variācijas intervālu, elektrovērpšanai vairāk piemērotas ir no spaļiem iegūtās šķiedras.



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

No spaļiem iegūtu NC garums pēc US apstrādes variē robežās no 142 līdz 319 nm ar vidējo aritmētisko vērtību 216 ± 16 nm. Šķiedru izmēru attiecība 9 atbilst celulozes nanofibrilu izmēriem pēc TAPPI standarta [143]. Tā kā šķiedru izmēru attiecība ir svarīgs parametrs, kas nosaka potenciālās armējošās komponentes spēju palielināt kompozīta pretestību slodzei, no kaņepju spaļiem iegūtās celulozes nanofibrilas var uzlabot PVS nanošķiedru mehānisko stiprību.

Pēc US apstrādes no kaņepju spaļiem iegūtās NC šķiedras iemaisītas PVS ūdens šķīdumā, veidojot elektrovērpšanas šķīdumu. No sagatavoto šķīdumu fotogrāfijām (3.19. att.) redzams, ka NC koloīdi PVS ūdens šķīdumā ir noturīgi pret sedimentāciju un stundas laikā nav novērojama nekāda NC nogulsnešanās, kas ir pilnīgi pietiekams laiks nemainīgas koloīda stabilitātes nodrošināšanai EV procesā. PVS šķīdums pilda gan NC daļiņu stabilizatora funkciju, kas neļauj izveidoties daļiņu aglomerātiem, gan nanošķiedru kompozīta polimēra matricas funkciju. Jāpiezīmē, ka vērpšanas šķīdumi ir polidispersa koloidāla sistēma, jo satur dažāda izmēra celulozes daļiņas līdz 1000 nm vienā dimensijā. Jāpiebilst, ka vairums literatūras avotos [145; 172-179;187] skābes hidrolīzes procesā iegūtās nanocelulozes daļiņas pakļauj centrifugēšanai, lai atbrīvotos no liela izmēra aglomerātiem un bieži vien veic atkārtotu hidrolīzi, bet darbā šis starpposms nav nepieciešams, jo EV process pats frakcionē daļiņas, kuras savu dimensiju dēļ ir iespējams ievērt polimēra pavedienos.



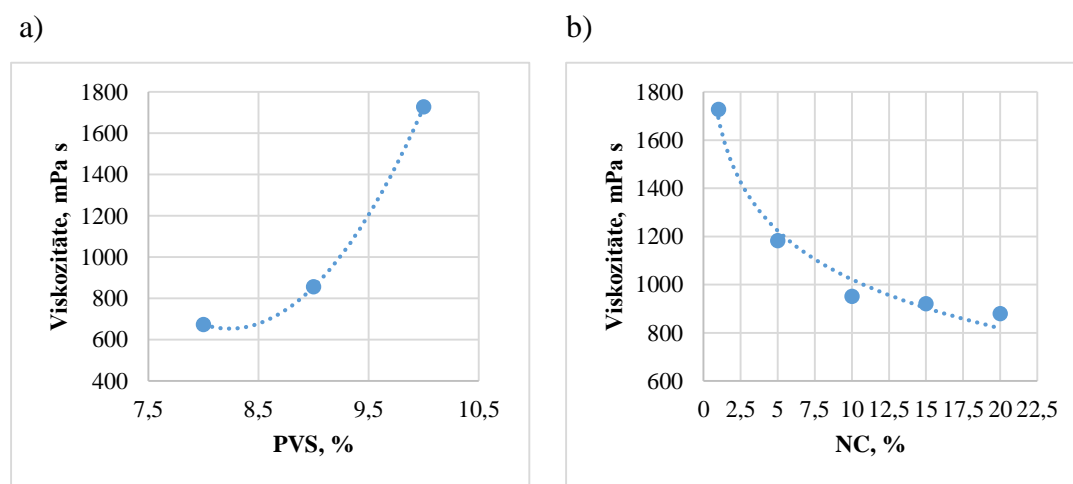
3.19. att. PVS ūdens šķīdumu (10mas%) ar dažādu NC saturu (0-20 mas%) stabilitāte

3.5. Vērpšanas šķīdumu īpašības

Vērpjamo šķīdumu kompozīciju viskozitāte un elektrovadītspēja ir svarīgi elektrovērpšanas procesa parametri, kas ietekmē nanotīmekļa šķiedru morfoloģiju un īpašības, kā arī spēju veidot pavedienus no šķīduma.

3.5.1. Viskoziāte

PVS šķīdumu viskoziāte ir atkarīga no polimēra molekulasmasas, šķīduma koncentrācijas un izmantotā šķīdinātāja. Vienādas PVS molekulasmasas (~145 000 M_w), bet atšķirīgu koncentrāciju šķīdumu viskoziātes mērījumi (3.20. att., a) rāda, ka pieaugot PVS koncentrācijai šķīdumā robežās no 8 līdz 10 mas%, viskoziāte palielinās nelineāri no 673 mPa·s līdz 1728 mPa·s, izmaiņas apraksta vienādojums (3.2.). Vērpjamajam šķīdumam pievienojot NC procentuālā sastāva robežās no 1 mas% līdz 20 mas%, šķīduma viskoziāte samazinās kopumā (3.20., att. b) no 1727 mPa·s līdz 880 mPa·s. Logaritmiska funkcija (3.3.) ļauj aprakstīt nelineāro sakarību apskatītajās NC koncentrācijas izmaiņu robežās un aprēķināt izvēlētajai koncentrācijai atbilstošu viskoziāti.



3.20. att. PVS koncentrācijas (a) un NC koncentrācijas (b) ietekme uz PVS šķīdumu viskoziāti

$$Y_{V1} = 24013.0 - 5673.5 X_{PVS} + 344.5 X_{PVS}^2 \quad (3.2.)$$

kur: Y_{V1} - PVS vērpjamā šķīduma viskoziāte, mPa·s;

X_{PVS} - PVS saturs vērpjamajā šķīdumā, mas%

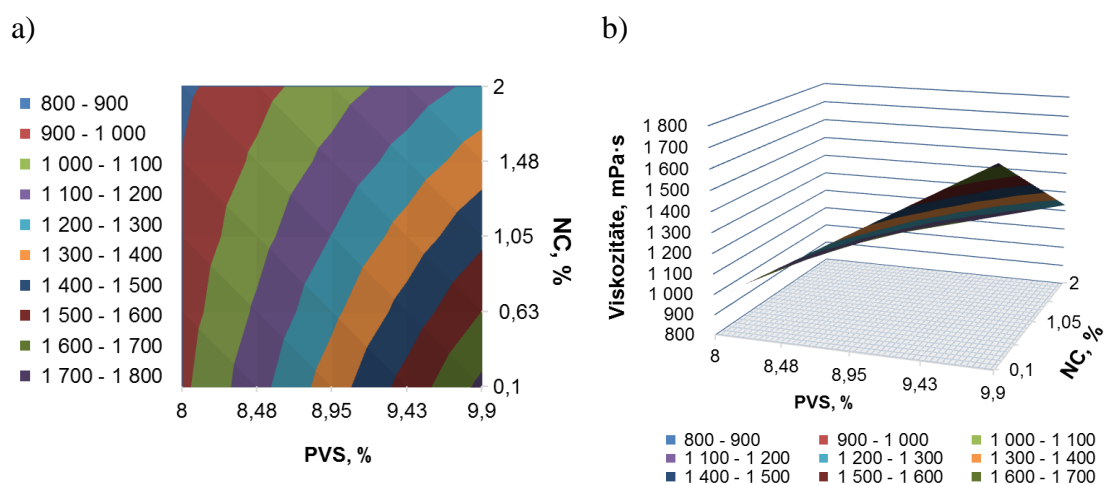
$$Y_{V2} = 1693,2 - 291,6 \ln(X_{NC}), \quad (3.3.)$$

kur: Y_{V2} - PVS/NC vērpjamā šķīduma viskoziāte, mPa·s;

X_{NC} - NC saturs vērpjamajā šķīdumā, mas%

Pētot PVS un NC koncentrācijas mijiedarbības efektus uz vērpjamā šķīduma viskoziāti, pilna pirmās pakāpes eksperimentā iegūtie rezultāti atspoguļoti grafiski (3.21.att.) un matemātiska modeļa - nepilna otrās pakāpes polinoma formā (3.4.).

Vienādojuma lineāro locekļu koeficienti rāda, ka PVS/NC šķīduma viskozitāti vairāk ietekmē PVS procentuālais saturs (lielāks koeficients pēc absolūtās vērtības) un pieaugot PVS saturam, viskozitāte palielinās. Savukārt palielinot NC koncentrāciju šķīduma viskozitāte samazinās (koeficients ar “-” zīmi). Nozīmīgs arī mijiedarbības efekts, kas rāda, ka vienas komponentes procentuālo sastāvu palielinot, otras komponentes procentuālais sastāvs jāsamazina (koeficients pie $X_{PVS} X_{NC}$ ar “-” zīmi). Divu dimensiju šķēlumu grafikā (3.21. att. a) var nolasīt nepieciešamās viskozitātes iegūšanai atbilstošas PVS un NC koncentrācijas.



3.21.att. NC procentuālā satura ietekme uz PVS/NC šķīdumu viskozitāti

$$Y_{V2} = 1203.75 + 274.75 X_{PVS} - 148.75 X_{NC} - 99.75 X_{PVS} X_{NC}, \quad (3.4.)$$

kur Y_{V2} – viskozitāte, mPa·s;

X_{PVS} – PVS koncentrācija vēršanas šķīdumā, mas %

X_{NC} – NC koncentrācija vēršanas šķīdumā, mas %

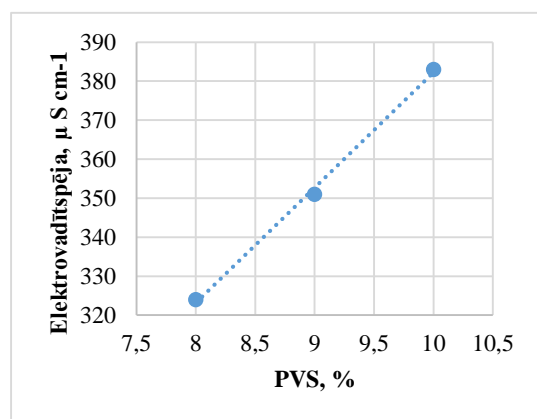
3.5.2. Elektrovadītspēja

PVS šķīdumu elektrovadītspēja pieaug lineāri palielinot PVS koncentrāciju šķīdumā no 324 līdz 383 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (3.22. att., a), sakarība aprakstāma ar vienādojumu (3.5.). Lai gan PVS nav jonu saturošs polimērs, tomēr pēc ražotāja norādījumiem tas var saturēt acetilgrupu atlikumus līdz 1%, kas kopā ar citiem iespējamajiem piemaisījumiem veicina elektrovadītspējas palielināšanos [242].

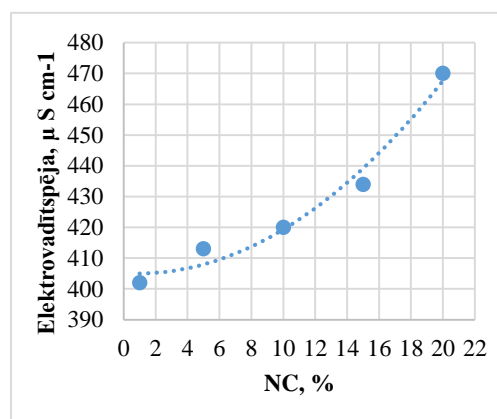
Vērjamā šķīduma PVS/NC elektrovadītspēja palielinās no 402 līdz 470 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nelineāri palielinoties NC koncentrācijai (3.22. att., b). Izmaiņu raksturu var aprakstīt ar otrās pakāpes polinomu (3.6.). Elektrovadītspējas pieaugums palielinoties NC koncentrācijai, skaidrojams ar iespējamo NaOH piemaisījumu, kas saglabājies

pēc nātrija sārma ūdens ekstrakcijas. Lai arī spaļi pēc sārma ekstrakcijas mazgāti, pieļaujams, ka neliela negatīvi lādētu hidroksiljonu klātbūtne uz šķiedru virsmas vēl saglabājas, kas sveicina elektrovadītspējas pieaugumu, palielinot NC saturu PVS šķīdumā. Tā kā sārmi ir elektrolīti, kas ūdens šķīdumā disociējot, kā vienīgos anjonus veido hidroksīdjonus. NaOH ir iedalāmi stiprajos elektrolītos ($\alpha > 30\%$) un to disociācijas pakāpes α skaitliskā vērtība, kas rāda, cik liela elektrolīta daļa ir disociējusi jonus ir 73 %.

a)



b)



3.22. att. PVS koncentrācijas (a) un NC koncentrācijas (b) ietekme uz PVS šķīdumu elektrovadītspēju

$$Y_{EV1} = 87.17 + 29.50 X_{PVS}, \quad (3.5.)$$

kur: Y_{EV1} – PVS vēršanas šķīduma viskozitāte, mPa s;

X_{PVS} – PVS koncentrācija vēršanas šķīdumā, mas%;

Determinācijas koeficients 0,998

$$Y_{EV2} = 405.08 - 0.27 X_{NC} + 0.17 X_{NC}^2, \quad (3.6.)$$

kur: Y_{EV2} – PVS/NC vēršanas šķīduma viskozitāte, mPa s;

X_{NC} – NC koncentrācija vēršanas šķīdumā. %;

Determinācijas koeficients 0,98

Pilna faktoru eksperimenta 2^2 rezultātā iegūts matemātiskais modelis:

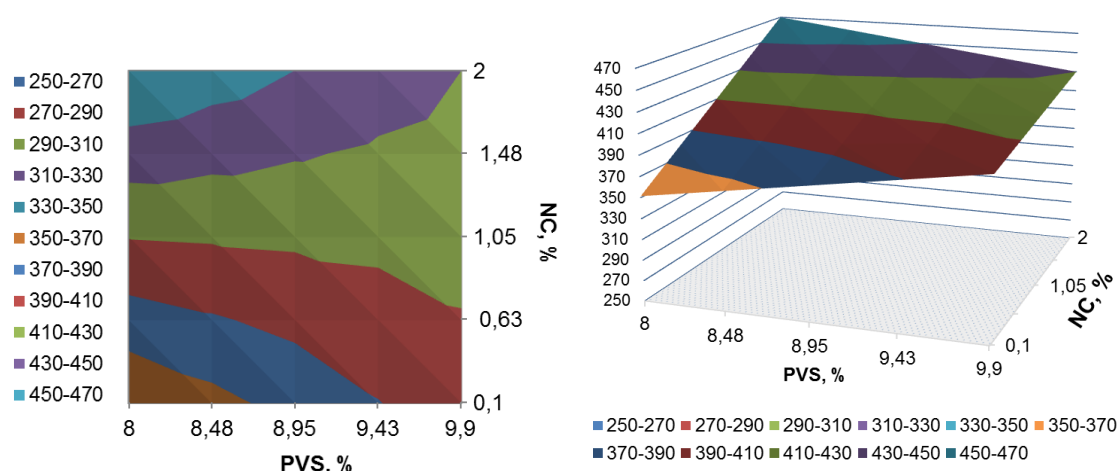
$$Y_{EV} = 413.3 + 2,65 X_{PVS} + 36,65 X_{NC} - 22.65 X_{PVS} X_{NC}, \quad (3.7.)$$

kur: Y_{EV} – elektrovadītspēja, $\mu S \cdot \text{cm}^{-1}$;

X_{PVS} – PVS koncentrācija, mas.%;

X_{NC} – nanocelulozes koncentrācija, mas%;

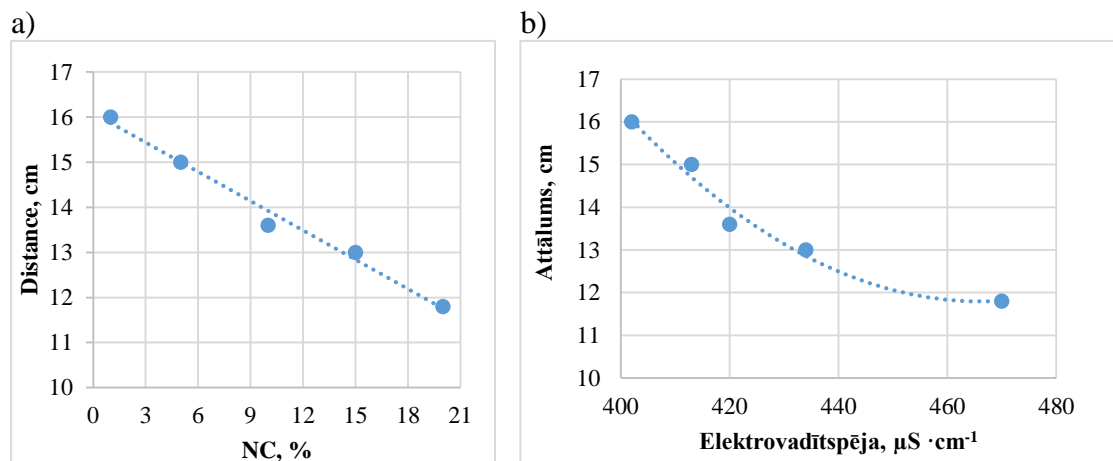
Y_{EV2} vienādojuma (3.7.) lineāro locekļu koeficienti rāda, ka NC koncentrācija galvenokārt nosaka elektrovadītspēju, kā arī parāda, ka līdztekus svarīga ietekme ir NC un PVS koncentrāciju attiecībām - jo lielāka NC koncentrācija, jo mazākai jābūt PVS koncentrācijai (3.23.att.). Vislielākā elektrovadītspēja ir 450-470 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ atbilst maksimālajai NC koncentrācijai kompozītā (20 mas%) un PVS koncentrācijai robežās no 8 līdz 8,5 mas%. Pie NC koncentrācijas no 2 līdz 1,5 mas% iespējams nodrošināt elektrovadītspēju robežās no 430 līdz 450 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Viszemākās vērtības eksperimenta robežās konstatējamas pie NC satura 0,1-0,3 mas% un PVS 8-8,4 mas%.



3.23.att. NC pildvielu (mas%) ietekme uz PVS (mas%) šķīdumu elektrovadītspēju

NC saturs PVS šķīdumā ietekmē maksimālo attālumu starp elektrodiem, kas nepieciešamas, lai notiktu elektrovēpšanas process. Tas ir skaidrojams ar PVS/NC šķīduma elektrovadītspējas izmaiņām, kas attēlotas 3.24. attēlā. Literatūras apskatā iepriekš aprakstīts, ka pavediena garums samazinās, palielinoties polimēra šķīduma elektrovadītspējai [339]. 3.24. attēlā redzama korelācija starp NC koncentrāciju PVS šķīdumā, tā elektrovadītspēju un attālumu starp rotējošo un savācošo elektrodu. Palielinot NC koncentrāciju šķīdumā, elektrovadītspēja pieaug, savukārt attālums, kas nepieciešams, lai starp elektrodiem izveidotu pavedienu, samazinās.

Vienādojums (3.8.) ļauj aprēķināt attālumu starp elektrodiem atbilstoši NC koncentrācijai, savukārt vienādojums (3.9.) atbilstoši vērjamā šķīduma elektrovadītspējai, kas ir vienkārši izmērāma.



3.24. att. Maksimālais attālums starp elektrodiem atkarībā no šķīduma elektrovadītspējas un NC koncentrācijas PVS šķīdumā

$$Y_D = 16.08 - 0.22 X_{NC}, \quad (3.8.)$$

kur: Y_D – attālums starp vērpsšanas un savācošo elektrodu, cm;

X_{NC} – NC koncentrācija PVS/NC vērpsjamajā šķīdumā, %

Determinācijas koeficients = 0,99

Vai:

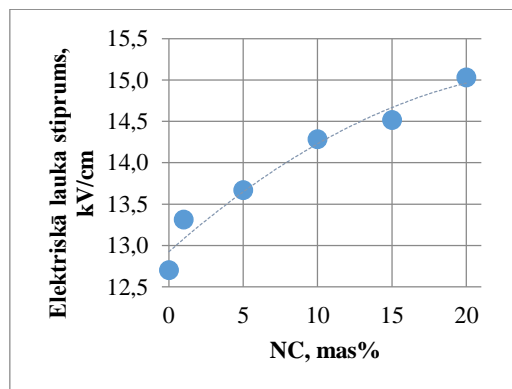
$$Y_D = 236.460 - 0.964 X_{EV} + 0.001 X_{EV}^2, \quad (3.9.)$$

kur: Y_D – attālums starp vērpsšanas un savācošo elektrodu, cm;

X_{EV} – PVS/NC vērpsjamajā šķīduma elektrovadītspēja, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

Determinācijas koeficients = 0,98

Elektriskā lauka stiprums palielinās no 12,7 līdz 15 kV/cm nelineāri palielinot NC koncentrāciju šķīdumā no 0 līdz 20 mas% (3.25. att.), sakarība aprakstāma ar otrās pakāpes polinomu (3.10.), kas skaidrojams ar to, ka palielinoties NC koncentrācijai nepieciešams lielāks elektriskais lauks, lai notiktu EV process.



3.25. att. Elektriskā lauka stiprums atkarībā no NC koncentrācijas PVS šķīdumā

$$Y_{E_{\max}} = 12,926 - 0,003X_{NC} + 0,159X_{NC}^2, \quad (3.10.)$$

kur: $Y_{E_{\max}}$ – elektriskā lauka stiprums, kV/cm;

X_{NC} – NC koncentrācija vēršanas šķīdumā. %;

Determinācijas koeficients 0,96

Apakšnodalā veiktās šķiedru un spaļu izmēru salīdzinošas analīzes rezultātā konstatēts, ka nanošķiedru iegūšanai elektrovēršanas procesā vairāk piemēroti ir darba ietvaros izstrādātajā tehnoloģiskajā secībā iegūtās kaņepju spaļu nanošķiedras.

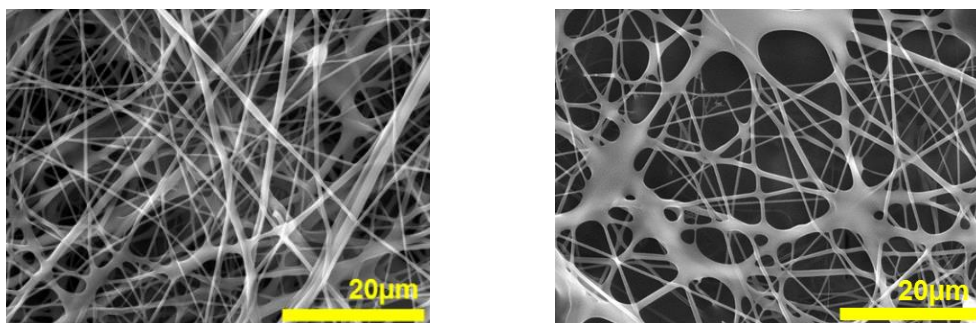
PVS vērjamā šķīduma viskozitāte palielinās, palielinoties PVS koncentrācijai. PVS/NC vērjamā šķīduma viskozitāte samazinās, palielinoties NC koncentrācijai. PVS un NC mijiedarbības analīze rāda, ka projektējot vērjamo šķīdumu jāņem vērā, ka tā viskozitāti ietekmē gan PVS un NC koncentrācija atsevišķi, gan arī abu koncentrāciju savstarpējās attiecības.

Gan PVS, gan PVS/NC vērjamā šķīduma elektrovadītspēja palielinās attiecīgi palielinoties PVS un NC koncentrācijai. PVS/NC vērjamā šķīduma elektrovadītspēju noteicošā komponente ir NC koncentrācija, kā arī PVS un NC koncentrāciju attiecība – lai palielinātu vērjamā šķīduma elektrovadītspēju palielinoties NC koncentrācijai jāsamazina PVS koncentrācija un otrādi.

Attālums starp vēršanas un savācošo elektrodu ir atkarīgs gan no NC satura vēršanas šķīdumā, gan no tā elektrovadītspējas, kā arī nosaka to kāds ir elektriskā lauka stiprums katrai kompozīcijai. Vienādojumi ļauj aprēķināt vēršanas procesa norisei nepieciešamo attālumu un elektriskā lauka stiprumu.

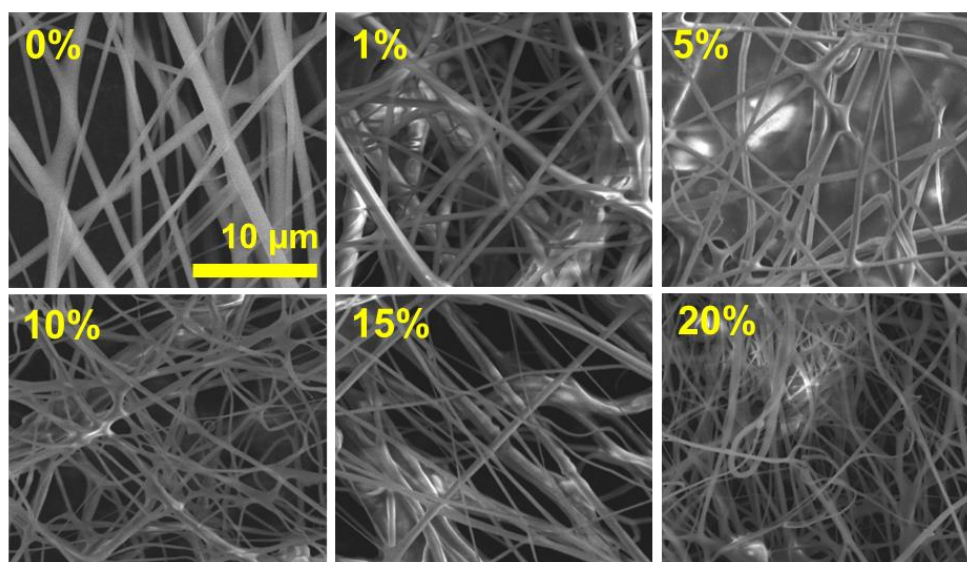
3.6. Nanotīmekļu morfoloģija

PVS šķīduma koncentrācijas, attāluma starp elektrodiem un pievienotās NC koncentrācijas ietekme uz šķiedru morfoloģiju izsekojama 3.26. un 3.27. attēlā. Ja PVS koncentrācija vēršanas šķīdumā bija zemāka par 6 mas%, elektrovēršanas process nenotika un šķiedras neveidojās. Vienmērīgs elektrovēršanas process noritēja no 8 – 10 mas% PVS šķīdumiem un optimāla attāluma starp elektrodiem (16 cm). Šis attālums nodrošināja homogēna nanošķiedru tīmekļa izveidošanos (3.26. att., a); samazinot attālumu starp elektrodiem (12 cm) nanošķiedru tīmeklī rodas daudz vairāk tādi defekti, kā saplūdušas šķiedras, sabiezējumi un plēves (3.27. att., b). Savukārt palielinot attālumu starp elektrodiem virs 16 cm vēršanas procesā radās šķiedru plūsmas pārrāvumi.



3.26. att. PVS nanošķiedru tīmekļa morfoloģija vērptot pie 16 cm (a) un 12 cm (b) attāluma starp elektrodiem.

PVS/NC nanošķiedru mikrogrāfijās (3.27. att.) var izsekot, kā mainās šķiedru tīmekļa morfoloģija mainoties NC koncentrācijai: ar NC nemodificētas PVS šķiedras ir ievērojami rupjākas un gludākas nekā ar NC modificētās šķiedras; palielinoties NC koncentrācijai vērptamajā šķīdumā vērojams šķiedru diametru samazinājums, kā arī veidojas mazāks skaits saplūdušu nanošķiedru.

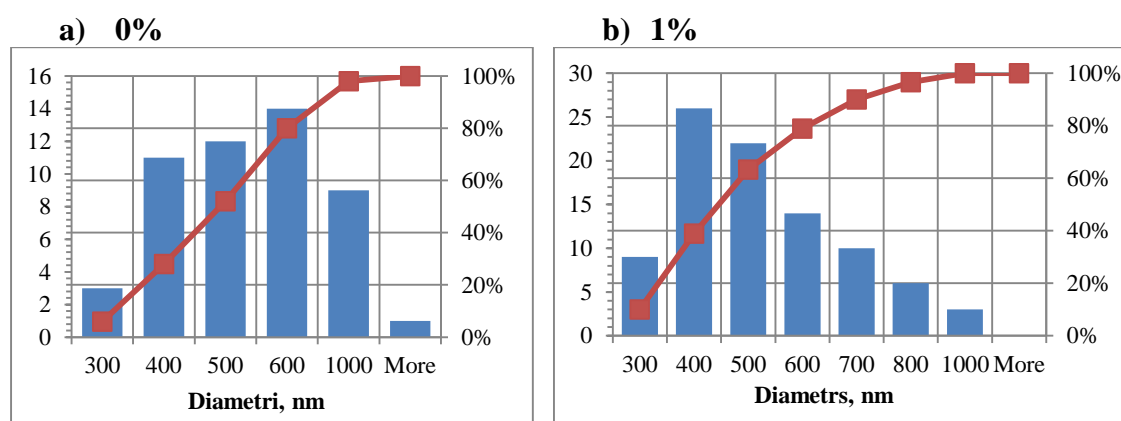


3.27. att. Nanotīmekļu morfoloģija atkarībā no NC satura (0 – 20 mas%)

3.4. Nanošķiedru diametru sadalījuma analīze

Nanošķiedru sadalījuma analīzei pa izmēru frakcijām izveidotas histogrammas, kas iegūtas no vismaz 100 diametru mērījumiem piecās SEM mikrogrāfijās (3.28.att., 3.29. att. un 3.30. att.). Kā redzams (3.28. att., a) grafikā PVS šķiedru diametri variē robežās no 211 līdz 1108 nm, 50 % šķiedru diametri pārsniedz 500 nm, kā arī modālais diametrs 600 nm pārsniedz vidējo aritmētisko diametra vērtību 505 ± 23 nm, kas liecina par lielu šķiedru īpatsvaru ar diametriem robežās no

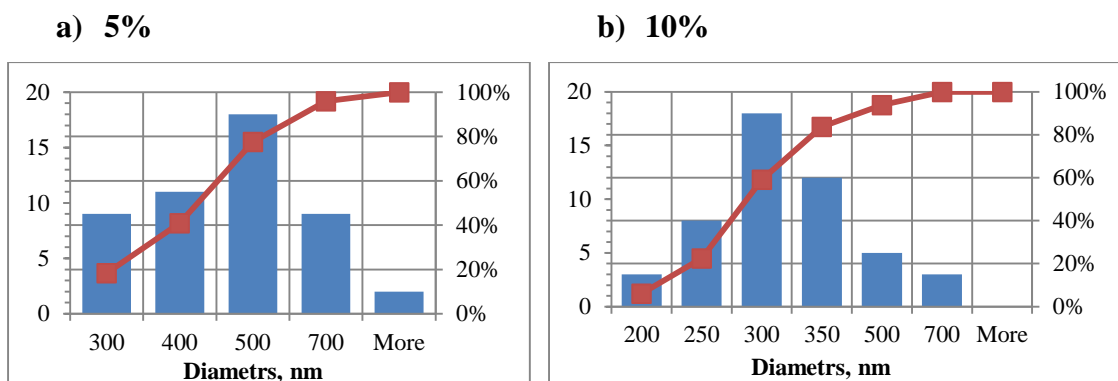
500 līdz 1108 nm. Tas nozīmē, ka PVS šķiedras ir samērā rupjas, uz savācošās virsmas veidojas saplūdušas šķiedras, kas izsauc diametru sadalījuma centra pārbīdi uz labo (lielo diametru) pusi. Diametru sadalījuma raksturs ievērojami mainās pat tad, ja vērpijamajam šķīdumam nedaudz pievienota NC (3.28. att., b): ar NC saturu 1 masas% diametri variē robežās no 196 līdz 985 nm, modālo diametru intervāls pārvietojies no 600 nm uz 400 nm un ir mazāks par vidējo aritmētisko diametru 471 ± 17 nm, kas liecina, ka sadalījuma centrs pārvietojies uz mazāku šķiedru diametru pusi, 62 % šķiedru diametri nepārsniedz 500 nm.



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

Palielinot NC saturu līdz 5 mas% (3.28. att., a) samazinās šķiedru diametru izmaiņu augšējā robeža līdz 868 nm, līdz 40 % pieaug šķiedru īpatsvars, kas nepārsniedz 400 nm un 77 % šķiedru diametrs nepārsniedz 500 nm, arī vidējais aritmētiskais diametrs 440 ± 21 nm ir samazinājies salīdzinājumā ar iepriekšējo variantu par 13 %.

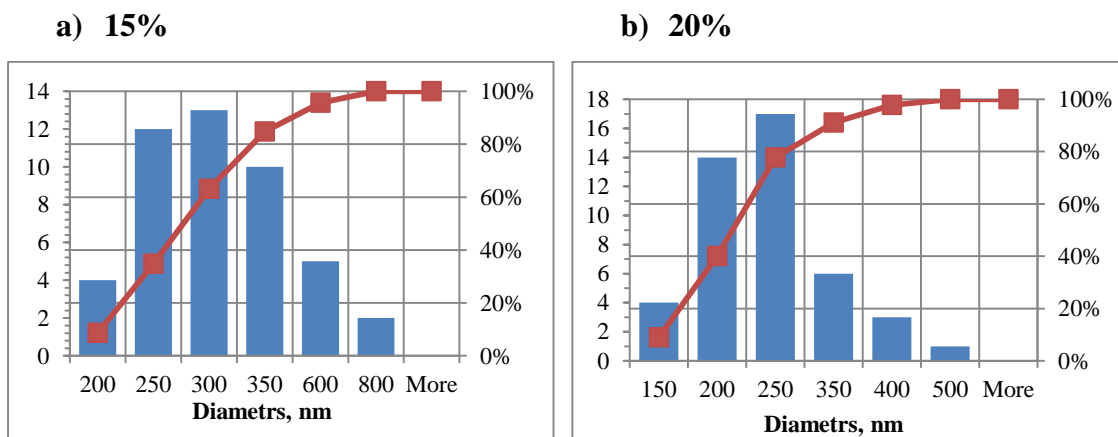
Šķiedru diametru ar NC saturu 10 masas% sadalījums (3.29. att., b) turpina pārvietoties virzienā uz mazākiem diametriem, kas variē robežās no 181 līdz 651 nm, 58 % šķiedru diametri nepārsniedz 300 nm, 82 % šķiedru diametri nepārsniedz 350 nm, vidējais aritmētiskais diametrs 304 ± 14 nm atrodas modālajā intervālā, kas liecina, ka diametru sadalījums tuvojas normālajam sadalījumam, pavisam neliels procents šķiedru pārsniedz 500 nm.



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

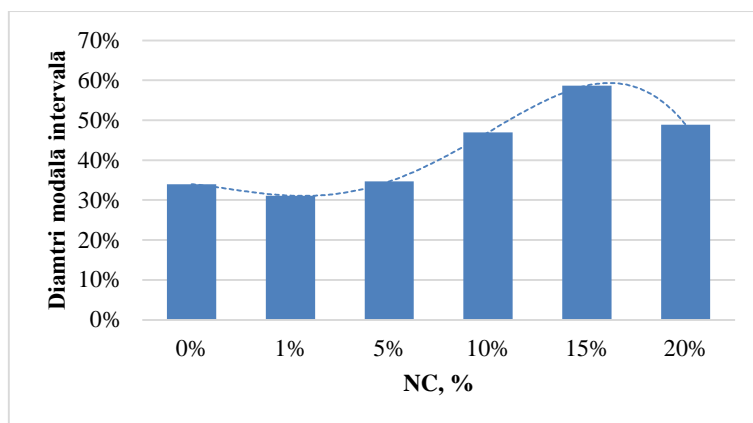
Salīdzinājumā ar iepriekšējo grafiku redzams, ka palielinot NC saturu līdz 15 mas%, diametru izmaiņu robežas (179 - 730 nm) nav mainījušās (3.30. att. a), taču palielinājies trīs centrālo intervālu īpatsvars, vidējais aritmētiskais diametrs 305 ± 18 nm atrodas modālajā intervālā, 63 % šķiedru diametri nepārsniedz 300 nm, 83% šķiedru diametri nepārsniedz 350 nm.

Šķiedru diametru sadalījuma, kas iegūtas no PVS/NC vērptamā šķīduma ar 20 mas% NC (3.30. att. b), raksturīgākā atšķirība ir tā, ka 78% šķiedru diametri atrodas intervālā no 83 līdz 250 nm, vidējais aritmētiskais šķiedru diametrs 225 ± 10 nm atrodas modālajā intervālā un ir samazinājies par 55 % vai 2,44 reizes salīdzinājumā ar PVS šķiedru diametru, šķiedru īpatsvars ar diametriem, kas pārsniedz 400 nm, ir niecīgs.



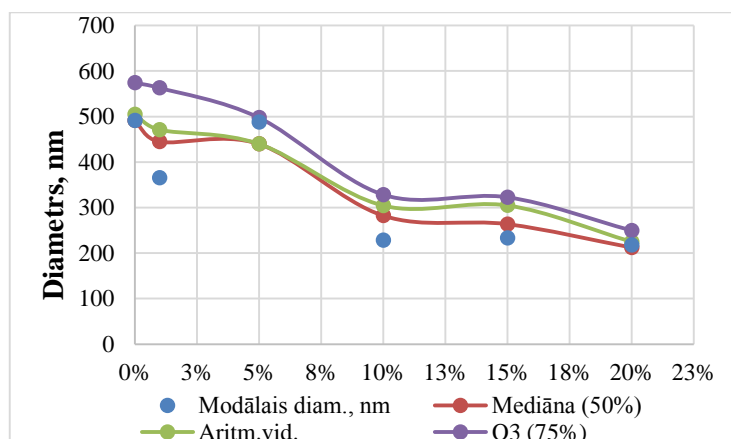
3.30. att. PVS/NC 15 mas% (a) un 20 mas% (b) šķiedru diametru histogrammas

Kā redzams no 3.31. attēla grafika, no PVS/NC vērpto šķiedru modālo diametru īpatsvars ir lielāks, ja NC saturs vērptamajā šķīdumā ir robežās no 10 līdz 20 mas% ar maksimālo vērtību tuvu 60 % pie NC satura 15 mas% un nelielu tendenci samazināties, ja NC sasniedz 20 mas%.



3.31.att. PVS un PVS/NC šķiedru modālo diametru intervāli īpatsvars

3.321. attēla grafikos līdztekus apskatītajiem šķiedru diametru sadalījumu raksturojošiem parametriem pievienota mediāna, kā arī kvartīlis Q3, kas ir diametrs, ko nepārsniedz 75% (¾) šķiedru diametri. Visas līknes grafikā apliecina tendenci, ka pievienojot PVS vērpijamajā šķīdumā NC, šķiedru diametrus raksturojošie parametri samazinās, pie nelielām NC koncentrācijām līdz 10 mas% strauji, stabilizējas, ja NC saturs atrodas robežās no 10 līdz 20 mas%



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

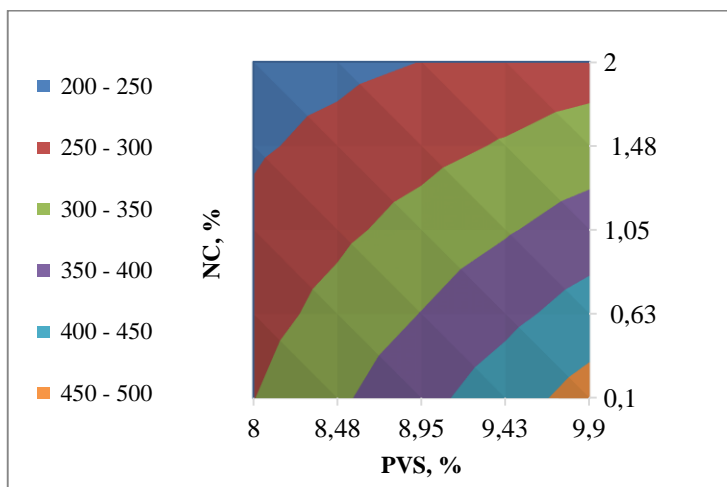
Palielinoties PVS saturam vērpijamajā šķīdumā nanošķiedru diametrs palielinās (vienādojumā 3.11. koeficients pie X_{PVS} pozitīvs), palielinoties NC saturam samazinās (koeficients pie X_{NC} ar “-” zīmi) (3.11). Mijiedarbības $X_{PVS} X_{NC}$ labi izsekojama divu dimensiju šķēlumā (3.33. att), no kura var redzēt, ka pētītajās robežās PVS/NC šķiedras ar mazākajiem diametriem robežās 200-250 nm tiek nodrošinātas, ja PVS koncentrācija ir robežās no 8 līdz 8,4 mas% un NC koncentrācija vērpišanas šķīdumā no 1,5 līdz 2 mas%. Palielinoties PVS saturam pie šādas NC koncentrācijas, šķiedru diametrs strauji palielinās.

$$Y_d = 317.75 + 55.75 X_{PVS} - 67.25 X_{NC} - 30.25 X_{PVS} X_{NC}, \quad (3.11.)$$

kur: Y_d - vidējais aritmētiskais šķiedru diametrs, nm;

X_{PVS} - PVS saturs vērpijamajā šķīdumā, mas%;

X_{NC^*} - NC saturs vērpijamajā šķīdumā, mas%.



3.33. att. Nanošķiedru diametru līmeņlīnijas *

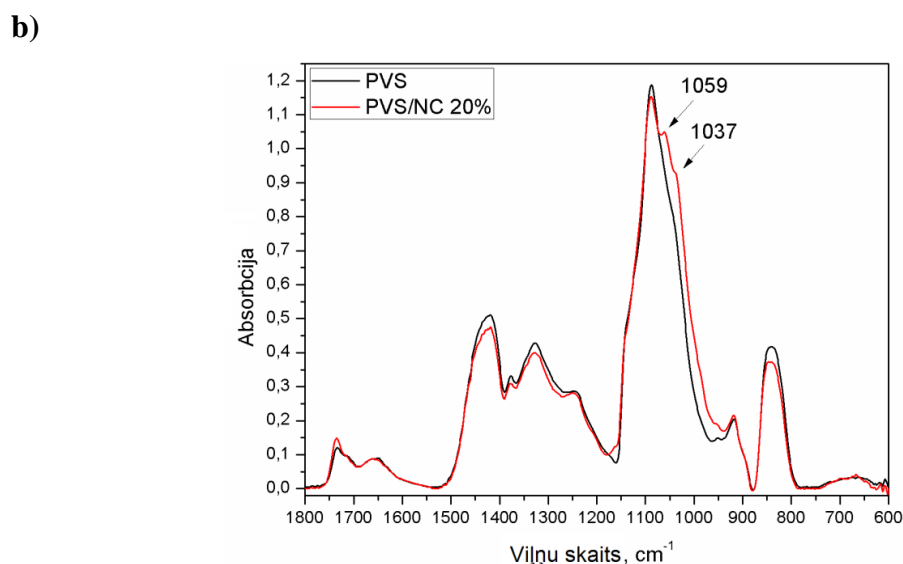
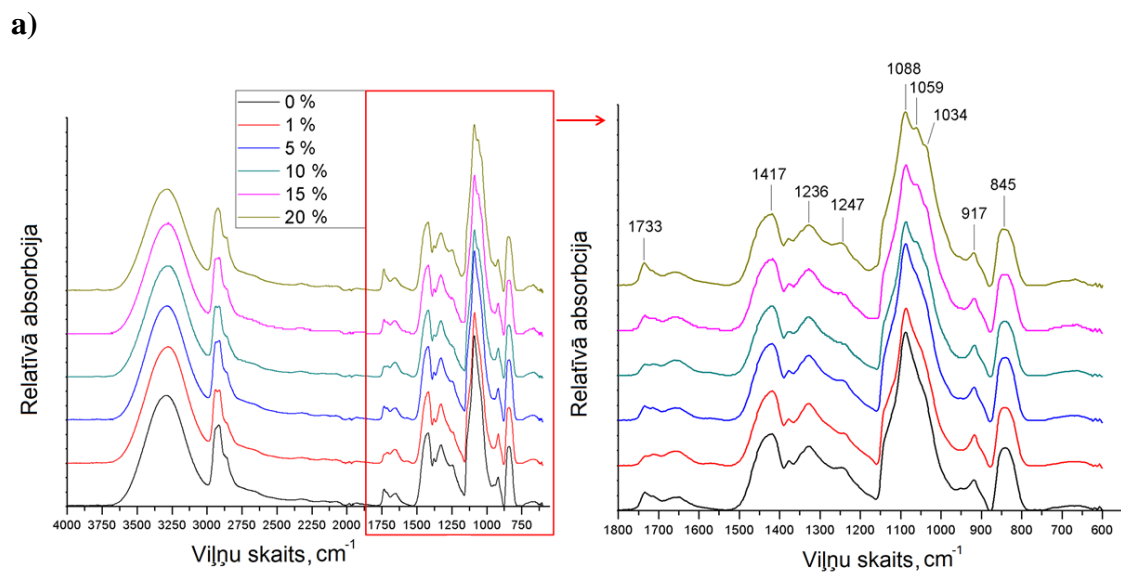
*) NC procentuālais saturs novērtēts attiecībā pret vērpijamo šķīdumu kopumā

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

3.4. Nanotīmekļu Furjē infrasarkanā spektroskopijas analīze

3.33. attēlā salīdzināti PVS nanotīmekļa un PVS/NC nanošķiedru kompozītu ATR-FTIR absorbcijas spektri frekvenču diapazonā no 4000–600 cm^{-1} . No ATR-FTIR spektriem var secināt, ka NC koncentrācijas pieaugums PVS šķīdumā izmaina PVS ķīmiskās saites un molekulāro konfigurāciju, kā rezultātā novērojamas atšķirības absorbcijas joslu intensitātē un novietojumā.

ATR-FTIR analīzes ne tikai pierāda nanocelulozes esamību PVS nanotīmeklī, bet arī liecina, ka paaugstinoties NC saturam nanotīmeklī, novērojama absorbcijas signālu 1034 un 1059 cm^{-1} intensitātes paaugstināšanās, kas raksturīga celulozes C-O saišu svārstībām (3.34. att., a). Īpaši izteikta absorbcijas signālu intensitāte vērojama PVS/NC 20 mas% (3.34. att., b). Signāli viļņu garuma diapazonā no 1733-1713 cm^{-1} attiecināmi uz acetilgrupu C-O un C=O saišu svārstībām PVS matricā [110], uzrādot vienlīdzīgi intensīvu absorbciju visos paraugos (3.34. att. a).

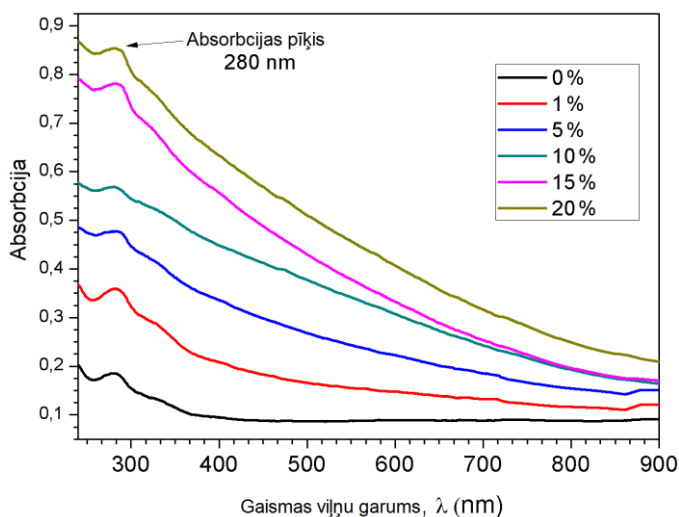


3.34. att. ATR-FTIR spektrs PVS nanotīmeklim un PVS/NC nanošķiedru kompozītiem (a) un PVS/NC 20 mas% nanošķiedru kompozītam (b)

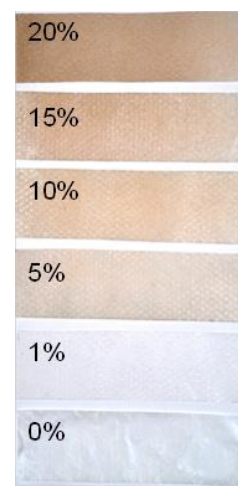
3.5. Nanotīmekļu optiskās īpašības

3.35. attēlā redzami PVS, NC un PVS/NC nanošķiedru kompozītu absorbcijas spektri viļņa garumu diapazonā no 240 līdz 900 nm. Iegūtais NC pulveris uzrādīja UV-vis absorbciju visā mērījumu diapazonā, kas liecina par lignīna klātbūtni NC. Diapazonā no UV līdz redzamās gaismas reģionam, PVS/NC nanošķiedru kompozītu absorbcija pieaug, palielinoties NC saturam nanokompozīta pavedienā. Tas ir skaidrojams ar nelielu nešķīstošu lignīnu klātbūtni NC pēc sārma ekstrakcijas. No 3.36. attēlā redzamajām nanotīmekļu fotogrāfijām pamanāms, ka pieaugot NC koncentrācijai, mainās arī nanokompozītu krāsa no baltas 0 mas% līdz samērā izteikti gaiši brūnai 20mas% kompozītam.

No UV un redzamās gaismas absorbcijas spektriem visiem paraugiem var novērot absorbcijas maksimumu pie 280 nm, kas atbilst gan katalizatora atlikumam, ko izmanto vinilacetāta grupas hidrolīzē, [341], gan augu lignīnu raksturīgajam absorbcijas maksimumam [342].



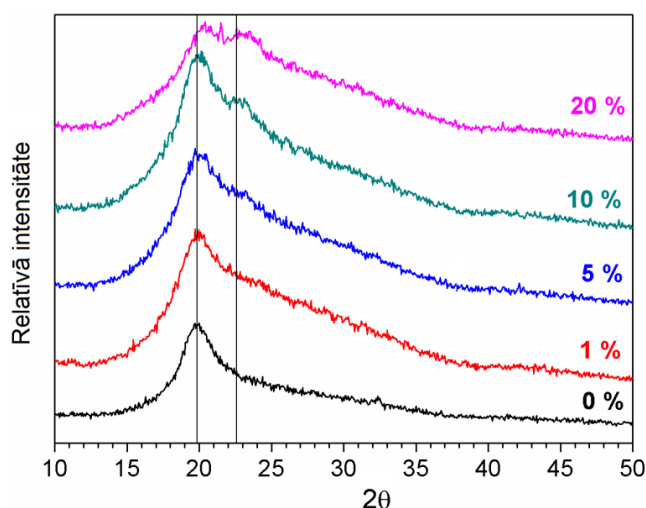
3.35. att. PVS un PVS/NC nanošķiedru kompozītu tīmekļu spektri ultravioletās un redzamās gaismas apgabalā



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

3.6. Nanotīmekļu rentgenstaru difrakcijas analīze

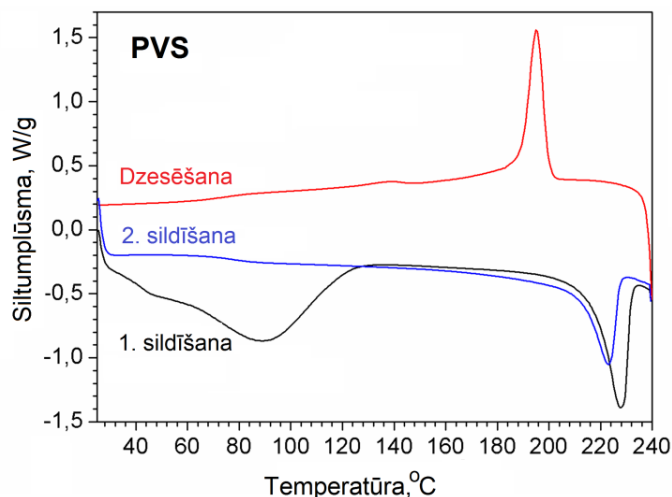
3.37.att. attēlā parādītās PVS un PVS/NC elektrovērtu nanošķiedru kompozītu (0-20 mas%) rentgenstaru difraktogrammas atklāj PVS raksturīgo virsotni pie $2\theta = 19,8^\circ$ [343], kā arī PVS/NC nanotīklojuma (1-20 mas%) pievienoto intensitātes virsotni ap $2\theta = 22,5^\circ$, kas ir tipiska celulozes I struktūrai [327]; tās intensitāte palielinās palielinoties NC saturam, savukārt PVS raksturīgajai virsotnei atbilstošā intensitāte samazinās attiecībā pret pārējo spektra fonu līdz gandrīz pilnībā atbilst NC apliecinošajai intensitātes virsotnei pie $2\theta = 22,5^\circ$, ja NC koncentrācija kompozītpavedienā sasniedz 20 mas%.



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

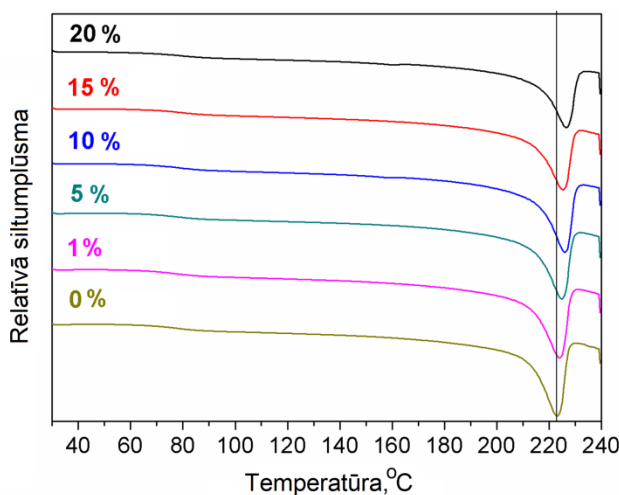
3.7. Nanotīmekļu kalorimetriskās īpašības

DSK līknes uzņemtas ar mērķi noteikt elektrovērtu nanokompozītu stiklošanās temperatūru (T_g), kušanas temperatūru (T_m), kristāliskuma pakāpi (χ_c) un kristalizācijas temperatūru (T_c) [344]. Elektrovērtā PVS nanotīmekļa DSK līknes pirmajā karsēšanas ciklā, dzesēšanas ciklā un otrajā karsēšanas ciklā attēlotas 3.38. attēlā. Pirmajā karsēšanas ciklā DSK līkne uzrāda plašu endotermu temperatūru diapazonā no 40 līdz 120 °C, kas norāda uz saistītā ūdens klātbūtni paraugā; savukārt otrajā karsēšanas ciklā attiecīgā endoterma nav novērojama. Pirmajā sildīšanas ciklā ūdens klātbūtne nanošķiedrās liedz precīzi interpretēt DSK pārejas temperatūras, tādēļ tika veikts otrais sildīšanas cikls. Otrajā sildīšanas ciklā novērojams tikai polimēra kušanas siltuma efekts. Kušanas maksimuma temperatūra otrajā sildīšanas ciklā ir mazāka, salīdzinājumā ar pirmo sildīšanas ciklu. Elektrovērpšanas procesā notiek makromolekulu orientācija un orientācijas izraisīts kristālisko struktūru sakārtotības pieaugums [345], rezultātā pieaug izveidojušos kristālisko struktūru kušanas temperatūra. Pirmā karsēšanas cikla laikā kūstot PVS, zūd elektrovērpšanas procesa rezultātā izveidojusies makromolekulu orientācija, kā rezultātā nākamajā sildīšanas ciklā novērojama zemāka kušanas temperatūra. Vājāk sakārtotu kristālisko struktūru kušanai nepieciešama zemāka enerģija.



3.38. att. PVS elektrovērpta nanoklājuma DSK termogrammas

3.39. attēlā redzamas otrā karsēšanas cikla DSK līknes visām kompozīcijām atkarībā no NC satura nanošķiedru kompozītā. No otrā karsēšanas cikla DSK līknēm noteiktās PVS/NC nanokompozītu raksturīgās pārejas vērtības apkopotas 3.2. tabulā. Kā redzams 3.39.att. un 3.2. tabulā, T_g un T_m temperatūras pieaug palielinoties NC saturam PVS nanošķiedrās. Tāpat ievērojami paplašinās PVS/NC stiklošanās temperatūras intervāls, kurā norit relaksācijas process; proti, palielinot NC saturu stiklošanās, sākums novērojams pie zemākām temperatūrām, bet beidzās pie augstākām temperatūrām. Arī nanošķiedru kušanas virsotne nobīdās augstāku temperatūru virzienā palielinoties NC saturam nanokompozītā, kaut arī endotermas pārejas forma nemainās. Novērotās sakarības izskaidrojamas ar PVS makromolekulu un NC savstarpējo mijiedarbību, kā rezultātā tiek samazināts makromolekulu kustīgums un paaugstināta PVS kušanas temperatūra [346].



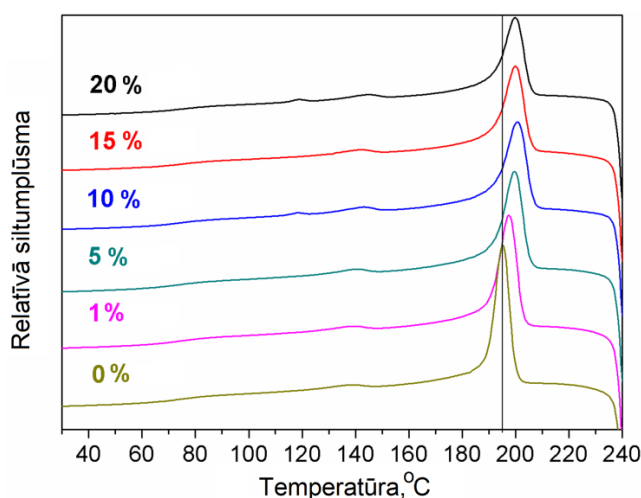
3.39. att. PVS un PVS/NC nanotīmekļu otrās sildīšanas cikla DSK termogrammas

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

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

* $\chi_c = (\Delta H_m)/((\Delta H_m^0 * w))$, kur $\Delta H_m^0 = 158 \text{ J/g}$ (kristāliskās fāzes kušanas siltumefekts 100% kristāliskam PVS) [322], w – polimēra svars

No dzesēšanas līknēm 3.40. attēlā var redzēt, ka arī kristalizācijas temperatūra elektrovērtām PVS kompozīta nanošķiedrām palielinās palielinot NC saturu. 3.2. tabulā parādītas dažādu nanokompozītu aprēķinātās T_c maksimumu vērtības, kurām arī ir tendence pārbīdīties uz augstākām vērtībām. PVS/NC kristalizācija iestājas un pilnībā notiek pie augstākām temperatūrām nekā kristalizācijas temperatūra PVS nanošķiedrām, kas skaidrojams ar ierobežotu makromolekulu kustīgumu [346]. PVS kristalizācija bez NC iestājas zemākās temperatūrās, jo pateicoties lielākai makromolekulu brīvībai visus asociātus izjauc intensīva siltumkustība. Jāmin, ka NC var darboties arī kā kristalizācijas centri, veicinot kristalizāciju augstākās temperatūrās.

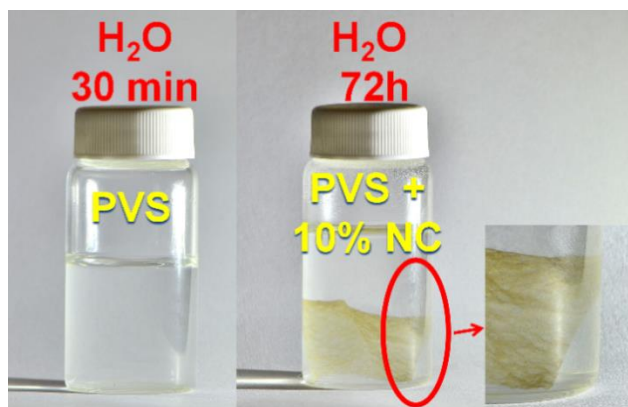


3.40. att. PVS un PVS/NC nanotīkolojumu dzesēšanas cikla DSK termogrammas

Elektrovērtu PVS nanošķiedru un PVS/NC nanošķiedru kristāliskuma pakāpe tika aprēķināta no otrās sildīšanas cikla DSK līknēm (3.2. tabula). Kā redzams 3.2. tabulā, kristāliskuma pakāpe samazinās, pieaugot NC saturam nanoklājumā, ko var attiecināt uz PVS daļas aizstāšanu ar NC.

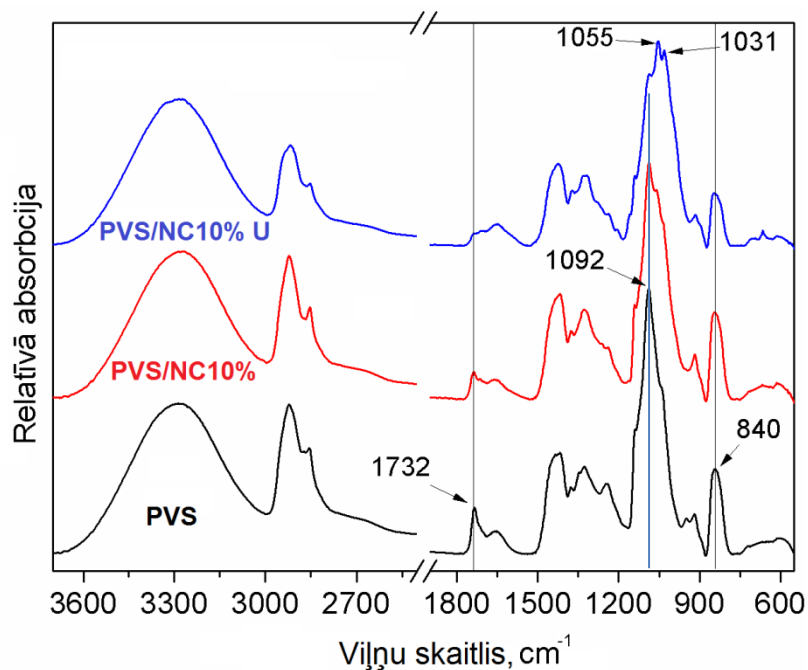
3.8. Nanotīmekļu šķīdība ūdenī

Nanotīmekļu šķīdība ūdenī novērtēta tos intensīvi maisot ūdenī ($22 \pm 0,5$ °C). No PVS šķīduma elektrovērti tīmekļi pilnībā izšķīda aptuveni 10 minūtēs. Savukārt ar NC modificētas PVS nanošķiedras, uzrādīja augstu stabilitāti ūdens vidē arī pēc 72 h intensīvas maisīšanas. Labākie rezultāti novēroti paraugiem, kas satur 10 un 15 mas% NC. 3.41. attēla fotogrāfijas rāda, ka pat ar 10 mas% NC pastiprinātas PVS nanošķiedras saglabā savu viengabalainību pēc intensīvas ilgstošas maisīšanas (72 h).



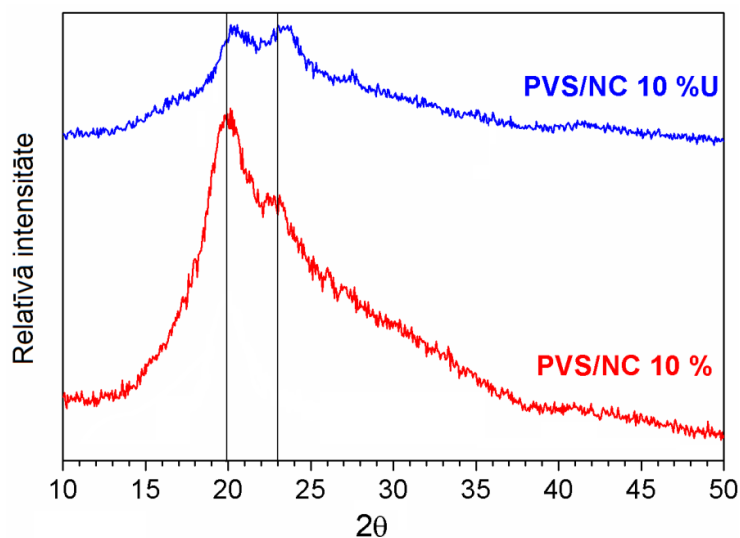
3.41. att. PVS (pa kreisi) nanotīmekļa un PVS ar 10 mas% NC nanotīmekļa (pa labi) šķīdība ūdenī

PVS, PVS/NC un PVS/NC U (pēc maisīšanas ūdenī) nanotīmekļu strukturālās izmaiņas izsekojamas ATR-FTIR spektros (3.42. att.), kas apliecina PVS klātbūtni nanotīmeklī pēc tā maisīšanas ūdenī, uzrādot PVS raksturīgu maksimumu pie 840 cm^{-1} (PVS C=O saišu svārstības), kas skaidrojams ar mijiedarbību starp NC un PVS [110]. Tai pat laikā daudz intensīvāka ir celulozes absorbcijas josla ar maksimumiem pie 1055 un 1031 cm^{-1} , kas atbilst tipiskām celulozes C–O saišu svārstībām [340] un liecina, ka galvenās tīmekli veidojošo šķiedru komponentes ir celulozes nanošķiedras. Saskaņā ar [347] pētījumiem frekvenču diapazons $850\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ uzrāda celulozes kristālu struktūru.



3.42. att. PVS, PVS/NC 10mas% un PVS/NC 10mas% U nanotīmekļu ATR-FTIR spektri

Rentgenstaru difraktogrammas PVS/NC 10 mas% un PVS/NC 10 mas% U elektrovērtiem nanoklājumiem parādītas 3.43. attēlā. Rentgenstaru difraktogrammas atklāj PVS raksturīgo virsotni pie $2\theta = 19,8^\circ$ [343]. Parauga PVS/NC 10 mas% U intensitāte, kas raksturīga PVS, samazinās, liecinot par daļēju PVS izšķīšanu. PVS/NC 10 mas% nanotīmeklis uzrāda maksimumu ap $2\theta = 23^\circ$, kas ir tipiska celulozes I struktūra [347], un tās intensitāte palielinās paraugam PVS/NC 10 mas% U pēc maisīšanas ūdenī, norādot uz ievērojamu NC īpatsvara palielināšanos, samazinoties PVS saturam elektrovērtajās nanošķiedrās.

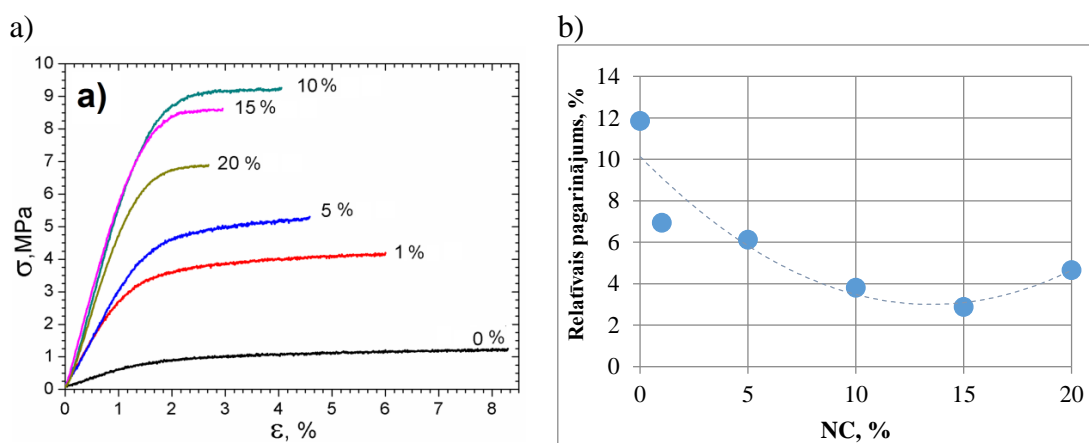


3.43. att. PVS/NC 10 mas% un PVS/NC 10 mas% U elektrovērtu nanošķiedru rentgenstaru difraktogrammas

3.9. Nanotīmekļu mehāniskās īpašības

Mehāniskās īpašības stiepē noteiktas PVS nanotīmeklim un PVS/NC nanošķiedru kompozītiem. No iegūtajām stiprības-deformācijas līknēm aprēķināti trīs raksturlielumi: sagrūšanas stiepes stiprība (σ_{st}), relatīvais pagarinājums (ε) pārraušanas brīdī un elastības (Junga) modulis (E).

No nanotīmekļu stiprības-deformācijas līknēm (3.44. att., a.) var secināt, ka NC integrācija šķiedru sastāvā būtiski uzlabo PVS nanotīmekļa stiepes stiprību un samazina tā elastību, kas daudzos lietojumos ir pozitīvs ieguvums, jo PVS tīmekļa relatīvais pārraušanas pagarinājums ir ļoti liels (3.44. att., b). Nanotīmekļu relatīvais pagarinājums (ε) samazinās palielinoties NC koncentrācijai līdz 15 mas%, nedaudz palielinoties 20 mas% nanotīmeklim. Izmaiņu raksturu var aprakstīt ar otrās pakāpes polinomu (3.12).



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

$$Y_{\varepsilon} = 0,0391X_{NC}^2 - 1,0568 X_{NC} + 10,133 \quad (3.12.)$$

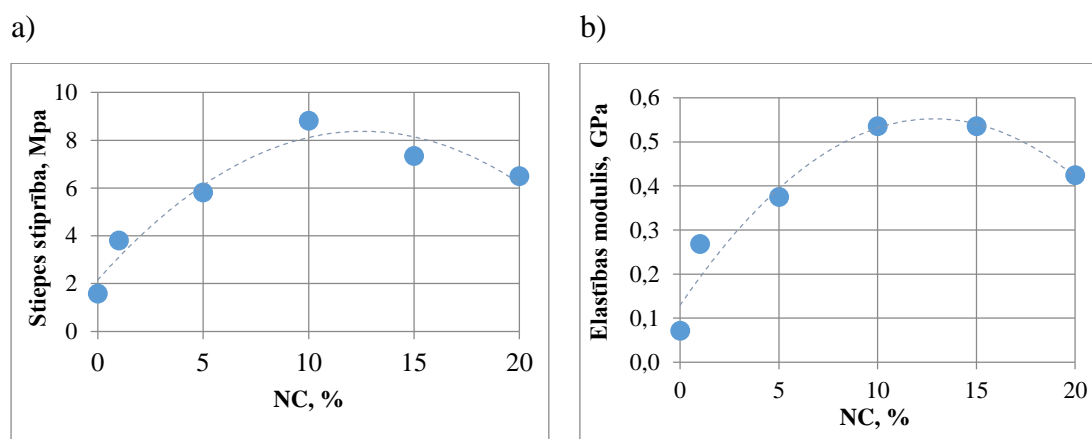
kur: Y_{ε} – nanotīmekļu relatīvais pagarinājums, %;

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

Determinācijas koeficients = 0,85.

Augstākos stiepes stiprības rādītājus uzrāda tīmeklis ar NC saturu 10 mas%, nedaudz sliktāki ir 15 mas% atbilstošie rādītāji, bet PVS nanošķiedru tīmekļa stiepes stiprība ir ievērojami zemāka pat salīdzinājumā ar 1 mas% NC tīmekļa attiecīgo rādītāju (3.45. att., a). Novēroto sakarību apraksta vienādojums (3.13.). Palielinot NC saturu PVS matricā sagrūšanas stiepes stiprība palielinās no 1,58 līdz 8,81 MPa, tas ir

par 458 %. Nanošķiedru tīmekļa spēju pretoties stiepes deformācijai atkarībā no NC satura ļauj prognozēt 3.45. att., b grafikā parādītās elastības (Junga) moduļa vērtības. Kā redzams no grafika, elastības moduļa izmaiņas kā funkcija no NC satura aprakstāmas ar nelineāru matemātisku modeli (3.14). Palielinot NC saturu kompozīcijā līdz 10mas%, elastības moduļa vērtība palielinās par 671 % (no 0,07 līdz 0,54 GPa). Līdzīga tendence novērota arī citos ar nanocelulozi modificētu polimēru nanošķiedru mehānisko īpašību pētījumos [271;280;348-351]. Šķērssaistītu PVS matricu pastiprinot ar NC, kas iegūta no rāmiņas šķiedras, elastības modulis paaugstinājies par 271% [110], savukārt polietilēnoksīda (PEO) matricu pastiprinot ar mikrokristālisko celulozi iegūts par 152% augstāks elastības modulis [278].



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

$$Y_{\text{ost}} = -0,0393X_{\text{NC}}^2 + 0,9893 X_{\text{NC}} + 2,1559 \quad (3.13.)$$

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

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

Determinācijas koeficients = 0,94.

$$Y_E = -0,0026 X_{\text{NC}}^2 + 0,0659X_{\text{NC}} + 0,129 \quad (3.14.)$$

kur: Y_E – nanotīmekļu elastības modulis, GPa;

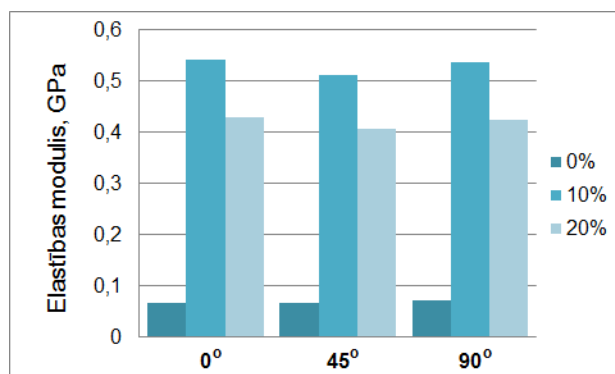
X_{NC} – NC saturs vērpjamajā šķīdumā, mas%

Determinācijas koeficients = 0,94.

Mehānisko īpašību uzlabojumus var skaidrot ar tādiem faktoriem kā: (i) noturīgu ūdeņraža saišu izveidošanās starp nanocelulozes un PVS hidroksilgrupām [271]; (ii) NC samazina polimēra makromolekulu kustīgumu; un (iii) anizotropas

formas NC kristāliem/pavedieniem piemīt polimēra matricu stieģrojošas īpašības [280]. Kompozīciju stieģes izturība samazinās, ja NC saturs pārsniedz 15 masas%, jo, iespējams, veidojas NC aglomerāti [351] vai arī nanošķiedru tīmekļa morfoloģija ir neviendabīga [280], bet varbūt polimēra koncentrācija ir salīdzinoši pārāk maza, lai veidotos nepārtraukta matrica.

Vizuāli vērtējot liekas, ka elektrovērpšanas procesā iegūto šķiedru orientācija nanotīmeklī ir izotropiska. Lai iegūtu kvantitatīvi pierādītu nanošķiedru tīmekļa izotropiju, attiecībā pret elektrodu dažādos virzienos izgrieztiem paraugiem noteikts elastības modulis (3.46. att. a.). No grafika redzams, ka virzienam nav būtiskas ietekmes uz nanotīmekļu elastības moduli (3.46. att. b), kas ļauj secināt, ka nanošķiedras tīmeklī ir izvietotas izotropiski.



3.46. att. PVS nanotīmekļa un PVS/NC nanošķiedru kompozītu (10 un 20 mas%) elastības modulis (GPa)

Nanotīmekļu stieģes pretestību raksturojošo rādītāju analīze ļauj secināt, ka pat neliela NC koncentrācija (1 mas%) ļauj ievērojami uzlabot tīmekļa mehāniskās īpašības un samazināt PVS nanošķiedru tīmeklim raksturīgo lielo relatīvo pagarinājumu; par optimālām uzskatāmas NC koncentrācijas robežās no 10 līdz 15 mas%; var uzskatīt, ka elektrovērpsto PVS/NC nanošķiedru tīmekļa mehāniskās īpašības nav atkarīgas no virziena.

3.10. Kopsavilkums

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

kompozīcijām ar NC koncentrāciju robežās no 10 līdz 15 mas%;

- Nanocelulozes pievienošanas rezultātā PVS matricā nanošķiedrās notikusi makromolekulu šķērssaistīšanās, kas izskaidrojams ar starpmolekulāru ūdeņraža saišu veidošanos starp celulozes, lignīna un PVS –OH grupām. Struktūras modifikāciju rezultātā uzlabojusies PVS nanošķiedru tīmekļu noturība vidēs ar paaugstinātu mitruma saturu;
- Elektrovērpšanas laikā NC efektīvi tiek ievērpata nanošķiedru tīmeklī, par ko liecina FTIR spektri norādot intensīvāku signālu maksimumu pie 1059 un 1037 cm^{-1} norādot uz celulozes I struktūru;
- PVS/NC nanošķiedru kompozītu rentgenstaru difraktoqrammas uzrāda maksimumu ap $2\theta = 22,5^\circ$, kas ir tipiska celulozes I struktūra. Intensitāte palielinās palielinoties NC saturam, norādot uz NC klātbūtni elektrovērpstajās nanošķiedrās;
- Pievienojot NC PVS matricai DSK endotermas signāls novirzās augstāku temperatūru virzienā, kas izskaidrojamas ar PVS makromolekulu un NC savstarpējo mijiedarbību, kā rezultātā samazinās makromolekulu kustīgums un paaugstināta PVS kušanas temperatūra;
- Elektrovērpšanas procesā iegūtas jauna tipa stiegrotas trīs makromolekulāru komponentu PVS-celuloze-lignīns nanošķiedras ar paaugstinātu stiprību. Sagrūšanas stiepes stiprība palielinās par 458 % no 1,58 līdz 8,81 MPa un Junga modulis par 671 % no 0,07 līdz 0,54 GPa norādot uz ļoti efektīvu NC stiegrojošo efektu.

VISPĀRĪGI SECINĀJUMI

1. No tvaika sprādziena autohidrolīzei pakļautajām kaņepju šķiedrām un spaļiem iegūtas to makrošķiedras, tās fracionējot makromeolekulārās komponentēs: celulozē, lignīnā un hemicelulozē.
2. Pierādīta nanoizmēra celulozes iegūšanas iespēja no kaņepju auga koksainās daļas, kombinējot tvaika sprādziena autohidrolīzi, mikro-mehānisko malšanu un ultraskaņas apstrādi.
3. No PVS ūdens šķīduma un NC koloidālas sistēmas elektrovērpšanas procesā iegūtas divkomponenšu – PVS/nanocelulozes – nanošķiedras.
4. Ar nanocelulozi armētu PVS nanošķiedru nanotīmeklis ievērojami uzrāda vairākkārtīgi augstākus stiepes stiprības rādītājus un paaugstinātu noturību ūdens vidē, tādējādi paplašinot tā lietojumu jomas.
5. PVS nanotīmeklis iegūts videi draudzīgā veidā, neizmantojot agresīvas un toksiskas ķīmiskas vielas.
6. Izstrādātās laboratorijas metodes un tehnoloģijas var kalpot par pamatu rūpniecisku procesu un tehnoloģiju prototipu izstrādei.
7. Darbā izstrādātā tehnoloģiju kombinācija divkomponenšu pavediena iegūšanai un nanomateriāla struktūras un īpašību kopums iekļaujas globālajā biorafinēšanas un bioekonomikas konceptā.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Dr. h. chem. Jānis Grāvītis, Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts. RTU MLĶF maģistrantūras lekciju kurss. Koksnes ķīmija un tehnoloģija. Lekcija-Biomasas rafinēšana kā alternatīva naftas rafinēšanai. Rīga, 2007.
2. Ragauskas A. J., Beckham G. T., Bidy M. J., Chandra R., Chen F., Davis M. F., Davison B. H., Dixon R. A., Gilna P., Keller M., Langan P., Naskar A. K., Saddler J. N., Tschaplinski T. J., Tuskan G. A., Wyman C. E. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery// *Science* – 2014. – Nr. 344. – 6185. – 709.-719. lpp.
3. Liitiä, T., Rovio, S., Talja, R., Tamminen, T., Rencoret, Gutiérrez, A., del Río, J.C., Saake, B., Schwarz, K.U. Vila Babarro, C., Gravitis, J., Marco Orlandi. Structural characteristics of industrial lignins in respect to their valorization// *Proceedings of 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp* – 2014. – 79.-82. lpp. ISBN: 978-84-616-9842-4.
4. Dallmeyer I., Chowdhury S., Kadla J. F. Preparation and Characterization of Kraft Lignin-Based Moisture-Responsive Films with Reversible Shape-Change Capability// *Biomacromolecules* – 2013. – Nr.14.- 2354.-2363. lpp.
5. Ago M., Jakes J. E., Rojas O. J. Thermomechanical Properties of Lignin-Based Electrospun Nanofibers and Films Reinforced with Cellulose Nanocrystals: A Dynamic Mechanical and Nanoindentation Study// *ACS Appl Mater Interfaces* – 2013. – Nr. 5. – 11768.-11776. lpp.
6. Ruiz-Rosas R., Bedia J., Lallave M., Loscertales I.G., Barrero A., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin// *Carbon* – 2010. – Nr. 48. – 696.-705. lpp.
7. Fu C., Mielenz J. R., Xiao X., Gea Y., Hamilton C. Y., Rodriguez M., Chen F., Foston M., Ragauskas A., Boutona J., Dixon R. A., Wang Z. Y. Genetic manipulation of lignin reduces recalcitrance and improves ethanol production from switchgrass// *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 2011. – Nr. 108. – 9. – 3803.-3808. lpp.
8. Gravitis J., Abolins J. Biorafinery Technologies for biomass conversion into chemicals and fuels towards zero emissions// *Latvian journal of physics technical sciences: Physical and technical energy problems* – 2013. – Nr. 5. – 29.-43. lpp.
9. Gravitis J. Zero techniques and systems e ZETS strength and weakness// *J Clean Prod* – 2007. – Nr. 5. – 1190.-1197. lpp.
10. Strazds G., Stramkale V., Laizāns T. Ieteikumi rūpniecisko kaņepju audzētājiem un pārstrādātājiem, Rīga: SIA "Biznesa augstskola Turība", 2012.
11. Bocsá I., Karus M. *Der Hanfanbau-Botanik, Sorten, Anbau, Ernt* – 1997. – 1st ed. C.F. Muller Verlag, Huthig GmbH, Heidelberg, 173. lpp.
12. Eichhorn S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications// *Soft Matter* – 2010. – Nr. 7. – 303.-315. lpp.
13. Sjöström E. *Wood chemistry fundamentals and applications*. New York: Academic Press, 1993. 293. lpp.

14. Guerriero G., Kjell S., Jean-François H. Integrated -Omics: A Powerful Approach to Understanding the Heterogeneous Lignification of Fibre Crops// *J Mol Sci* – 2013. – Nr. 14. – 6. – 10958.-10978. lpp.
15. Mankowski J., Kolodziej J. Increasing Heat of Combustion of Briquettes Made of Hemp Shives// *Proceeding of International Conference on Flax and Other Bast Plants* – 2008. – 244. lpp. ISBN 9780980966404
16. Triolo L. Materie prime non legnose per l'industria cartaria// *Italia Agricola* – 1980. – Nr. 1. – 33.-61. lpp.
17. Nehls I., Wagenknecht W., Philipp B., Stscherbina D. Characterization of cellulose and cellulose derivatives in solution by high resolution ¹³C-NMR spectroscopy// *Prog Polym Sci* – 1994. – Nr. 19. – 1. – 29.-78. lpp.
18. Qiu X., Hu S. “Smart” Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications// *Materials* – 2013. – Nr. 6. – 738.-781. lpp.
19. Mariano M., El Kissi N., Dufresne A. Cellulose Nanocrystals and Related Nanocomposites: Review of Some Properties and Challenges// *Journal of polymer science. Part B: Polymer physics* – 2014. – Nr. 52. – 791.-806. lpp.
20. O'Sullivan A. C. Cellulose: the structure slowly unravels// *Cellulose* – 1997. – Nr. 4. – 173.-207. lpp.
21. Morán J. M., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vázquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers// *Cellulose* – 2008. – Nr. 15. – 149.-159. lpp
22. Paakkari T., Serimaa R., Fink H. P. Structure of amorphous cellulose// *Acta Polym* – 1989. – Nr. 40. – 731.-734. lpp.
23. Yeh T.-F., Goldfarb B., Chang H., Peszlen I., Braun J. L., Kadla J. F. Comparison of morphological and chemical properties between juvenile wood and compression wood of loblolly pine// *Holzforschung* – 2005. – Nr. 59. – 6. – 669.-674. lpp.
24. Kovur, S.K., Schenzel, K. C., Grimm, E., Diepenbrock, W. A review of bast fibres and their composites, Refined hemp fiber characterization, Leibniz University Hannover, Germany, 2008, 1081 – 1082 p.
25. Internets –
<http://www.kibb.knc.ru/Laboratory%20of%20microscopy/site/Ageeva/Ageeva%20%20Gallery/Ageeva%20%20Gallery.html>
26. Thomas S., Paul S.A., Pothan L.A., Deepa B. *Natural Fibres: Structure, Properties and Applications*. ISBN 978-3-642-17369-1. Susheel Kalia, B. S. Kaith and Inderjeet Kaur: *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites, Green Chemistry and Technology*, Springer, Berlin, 2011, 17. lpp.
27. Biljana M. Pejic, Mirjana M. Kostic, Petar D. Skundric, Jovana Z. Praskalo, The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers// *Bioresource Technology* – 2008. – Nr. 99. – 15. – 7152.-7159. lpp. ISSN 0960-8524.
28. Nykter M., Kymäläinen H.R., Thomsen A.B., Lilholt H., Koponen H., Sjöberg A.M., Thygesen A. Effects of thermal and enzymatic treatments and harvesting

- time on the microbial quality and chemical composition of fibre hemp (*Cannabis sativa* L.)// *Biomass and Bioenergy* – 2008. – Nr. 32. – 5. – 392.-399. lpp., ISSN 0961-9534
29. Thygesen A., Danielc G., Lilholta H., Thomsen A. B. Hemp Fiber Microstructure and Use of Fungal Defibration to Obtain Fibers for Composite Materials// *J Natural Fibres* – 2006. – Nr. 2. – 4. – 19.-37. lpp.
 30. Krotov V.S. Use of AAS pulping for flax and hemp shives// *Journal of the Int Hemp Ass* – 1996. – Nr. 3. – 1. – 16.-18. lpp.
 31. Werf H.M.G., Geel W., Wijlhuizen M. Agronomic Research on Hemp (*Cannabis sativa* L.) in the Netherlands (1987–1993)// *Journal of the Int Hemp Ass* – 1994. – Nr. 2. – 1. – 14.-17. lpp.
 32. Vignon M.R., Jaldon C.G., Dupeyre D. Steam explosion of the woody hemp chenevotte// *Int J Biol Macromol* – 1995. – Nr. 17. – 6. – 395.-404. lpp.
 33. Soliženko R. Kaņepju šķiedru īpašības un izmantošanas iespējas polimēru kompozītos: maģistra darbs. RTU; zin. vad. S. Kukle; rec. G. Strazds. Rīga, 2012. 105 lp.
 34. Lyster H., Dewey J. Merrill L. Hemp hurds as paper-making material// *USDA, Washington, USA. USDA Bulletin 404* – 1916.
 35. Elfordy S., Lucas F., Tancret F., Scudeller Y., Goudet L. Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete ('hempcrete') manufactured by a projection process// *Constr Build Mater* – 2008. – 2117-2123. lpp.
 36. Stevulova N., Kidalova L. Lightweight Composites Containing Hemp Hurds// *Procidea engineering* – 2013. – Nr. 65. – 69.-74. lpp.
 37. Jarabo R., Fuente E., Monte M.C., Savastano J.H., Mutje P., Negro C. Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties// *Ind Crop Prod* – 2012. – Nr. 39. – 89.-96. lpp.
 38. Bruijna P.B., Jeppssona K.H., Sandinb K., Nilssona C. Mechanical properties of lime–hemp concrete containing shives and fibres// *Biosyst Eng* – 2009. – Nr. 103. – 474.-479. lpp.
 39. Wang J., Wu W., Wang W., Zhang J. Preparation and characterization of hemp hurd powder filled SBR and EPDM elastomers// *J Polym Res* – 2011. – Nr. 18. – 1023.-1032. lpp.
 40. Popa M. I., Pernevan S., Sirghie C., Spiridon I., Chambre D., Copolovici D. M., Popa N. Mechanical Properties and Weathering Behavior of Polypropylene-Hemp Shives Composites// *Journal of Chemistry* – 2013. – Article ID 343068, 1.-8. lpp.
 41. Sutka A., Kukle S., Gravitis J., Milašius R., Malašauskienė J. Nano-fibre electro-spinning poly-(vinyl alcohol) and cellulose composite mats obtained by use of a cylindrical electrode// *Advances in Materials Science and Engineering* – 2013. – 2013. – Article ID 932636 – 1.-6. lpp.
 42. Mason W.H. Pulp and board from steam exploded wood// *Paper Trade J* – 1927. – Nr. 84. – 131.-136. lpp.

43. Babcock L.W. Method of producing fermentable sugars and alcohol from wood. U.S. Patent No. 1855464 – 1932.
44. Gravitis J. Theoretical and applied aspects of steam explosion of plant biomass. Review// Wood Chemistry – 1987. – Nr. 5. – 3.-21. lpp.
45. Marchessault R.H., Coulombe S., Morikawa H., Robert D. Characterization of aspen exploded wood lignin// Can J Chem – 1982. – Nr. 60. – 2372.-2382. lpp.
46. Sudo K., Shimizu K., Sakurai K. Characterization of steamed wood lignin from beech wood// Holzforschung – 1985. – Nr. 39. – 281.-288. lpp.
47. Kukle S., Gravitis J., Putnina A. Processing Parameters influence on disintegration intensity of technical hemp fibres. Innovative natural fibre composites for industrial applications// J Biobased Mater Bio – 2012. – Nr. 6. – 440.-448. lpp.
48. Khalil H.P.S.A., Bhat A.H., Yusra A.F.I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review// Carbohydrate Polymers – 2012. – Nr. 87. – 2. – 963.-979. lpp.
49. Gravitis J. Zero techniques and systems e ZETS strength and weakness// J Clean Prod – 2007. – Nr. 15. – 1190.-1197. lpp.
50. Gravitis J. Nano level structures in wood cell wall composites// Cellulose Chem Technol – 2006. – Nr. 40. – 5. – 291.-298. lpp.
51. Muzamal M., Rasmuson A. Effectiveness of the rapid release of pressure during the steam explosion pretreatment// Proceedings of 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp – 2014. – 591.-594. lpp. ISBN 978-84-616-9842-4.
52. Galbe M., Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood// Appl Microbiol Biotechnol – 2002. – Nr. 59. – 618.-28. lpp.
53. Liu H.W., Walter H.K., Vogt G.M., Vogt H.S., Holbein B.E. Steam pressure disruption of municipal solid waste enhances anaerobic digestion kinetics and biogas yield// Biotechnol Bioeng – 2002. – Nr. 77. – 121.-30. lpp.
54. Vogt G.M., Liu H.W., Kennedy K.J., Vogt H.S., Holbein B.E. Super blue box recycling (SUBBOR) enhanced two-stage anaerobic digestion process for recycling municipal solid waste: laboratory pilot studies// Bioresource Technol – 2002. – Nr. 85. – 291.-299. lpp.
55. Tucker M.P., Kim K.H., Newman M.M., Nguyen Q.A. Effects of temperature and moisture on dilute-acid steam explosion pretreatment of corn stover and cellulase enzyme digestibility// Applied Biochem Biotechnol – 2003. – Nr. 105. – 108. – 165.-177. lpp.
56. Datar R., Huang J., Maness P.C., Mohagheghi A. Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process// Int J Hydrogen Energ – 2007. – Nr. 32. – 932.-939. lpp.
57. Vignon M.R., Dupeyre D., Garcia-Jalden C. SEM Contribution to the Degumming and Individulisation of Hemp fibers bundles by the steam explosion process// Proceeding of ICEM – 1994. – 865.-866. lpp.
58. Deepa B., Abraham E., Bibin M.C., Bismarck A., Blaker J.J., Pothan L.A., Leao A.L., Ferreira de Souza S., Kottaisamy M. Structure, morphology and thermal

- characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion// *Bioresource Technol* – 2011. – Nr. 102. – 1988.-1997. lpp.
59. Cherian B.M., Leão A.L., Ferreira de Souza S., Thomas S., Pothan L.A., Kottaisamy M. Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion// *Carbohydr Polym* – 2010. – Nr. 81. – 720.-725. lpp.
 60. Zimbardi F., Riccie E., Braccio G. Technoeconomic Study on Steam Explosion Application in Biomass Processing// *Appl Biochem Biotech* – 2002. – Nr. 98. – 100. – 89.-98. lpp.
 61. Abolins J., Gravitis J. Energy from biomass for conversion of biomass// *Latvian journal of physics and technical sciences* – 2009. – Nr. 5. – 16.-23. lpp.
 62. Internets – <http://www.andritz.com/pulp-and-paper/pp-news/pp-news-detail.htm?id=23720>
 63. Internets – http://www.abengoabioenergy.com/web/en/prensa/informacion_tecnica/preguntas/dosier_bioetanol/tecnologias/
 64. Kalniņš M. Kompozītmateriāli. Kompozītu vispārīgs raksturojums. Pildīti kompozīti. Rīgas Tehniskā universitāte. Polimērmateriālu institūts. Internets – https://estudijas.rtu.lv/pluginfile.php/204313/mod_resource/content/0/Tema%2010/10_Kompoziti_Pildiitie.pdf
 65. Schmidt D., Shah D., Giannelis E. P. New advances in polymer/ layered silicate nanocomposites// *Curr Opin Solid St M* – 2002. – Nr. 30. – 6. – 205.-212. lpp.
 66. Michael A., Philippe D. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials// *Mater Sci Eng* – 2000. – Nr. 28. – 1.-63. lpp.
 67. Stankovich S., Dikin D.A, Dommett G.H.B, Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach EA. Graphene-based composite materials// *Nature* – 2006. – Nr. 442. – 282.– 286. lpp.
 68. Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P. Synthesis and properties of two- dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates// *Chem Mater* – 1993. – Nr. 5. –1694.-1696. lpp.
 69. Gaur M.S, Singh P.K, Chauhan R.S. Optical and thermo electrical properties of ZnO nano particle filled polystyrene// *J Appl Polym Sci* – 2010. – Nr. 118. – 2833.–2840. lpp.
 70. Abraham R., Thomas S.P., Kuryan S., Isac J., Varughese K.T., Thomas S. Mechanical properties of ceramic-polymer nanocomposites// *eXPRESS Polym Lett* – 2009. – Nr. 3. – 177.-189. lpp.
 71. Hatchett D.W., Josowicz M. Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials// *Chem Rev* – 2008. – Nr. 108. – 2. – 746.-769. lpp.
 72. Choi C.S, Park B.J, Choi H.J. Electrical and rheological characteristics of poly(vinyl acetate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites// *Diam Rel Mater* – 2007. – Nr.16. – 1170.-1173. lpp.
 73. Garcia de Rodriguez N.L., Thielemans W., Dufresne A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites// *Cellulose* – 2006. – Nr. 13. – 261.-270. lpp.

74. Wu D., Lin D., Zhang J., Zhou W., Zhang M., Zhang Y., Wang D., Lin B. Selective localization of nanofillers: effect on morphology and crystallization of PLA/PCL blends// *Macromol Chem Phys* – 2011. – Nr. 212. –613.-626. lpp.
75. Zoppe J.O. Peresin M.S., Habibi Y., Venditti R.A., Rojas O.J. Reinforcing poly(ϵ -caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals// *Appl Mater Interfaces* – 2009. – Nr.1. – 1996.-2004. lpp.
76. Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications// *Chem Rev* – 2010. – Nr. 110. – 3479.-3500. lpp.
77. Habibi Y., Goffin A.L., Schiltz N., Duquesne E., Dubois P., Dufresne A. Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization// *J Mater Chem* – 2008. – Nr. 18. – 5002.-5010. lpp.
78. Di Maio E., Iannace S., Sorrentio L., Nicolais L. Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods// *Polymer* – 2004. – Nr. 45. – 8893.-900. lpp.
79. Fukushima K., Tabuani D., Camino G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite// *Mater Sci Eng C* – 2009. – Nr. 29. – 1433.-1441. lpp.
80. Xu D., Wang Z. Role of multi-wall carbon nanotube network in composites to crystallization of isotactic polypropylene matrix// *Polymer* – 2008. – Nr. 49. – 330.-338. lpp.
81. Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Groth K., Harris R., Butler K., Shields J., Kharchenko S., Douglas J. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites// *Polymer* – 2004. – Nr. 45. – 4227.-4239. lpp.
82. Bonini C. Mise en évidence du rôle des interactions fibre/fibre et fibre/matrice dans des nanocomposites à renfort cellulosique et matrice apolaire (atactique et isotactique). Ph.D. Thesis, Joseph Fourier University, Grenoble, France, 2000.
83. Bilotti E., Fischer H.R., Peijs T. Polymer nanocomposites based on needle-like 339 sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, 340 crystallinity, and mechanical properties// *J Appl Polym Sci* – 2008. – Nr. 107. – 1116.-1123. lpp.
84. Zhao H., Li R.K.Y. A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites// *Polymer* – 2006. – Nr. 47. – 3207.-3217. lpp.
85. Shi J.H., Yang B.X., Pramoda K.P., Goh S.H. Enhancement of themechanical performance of poly(vinyl chloride) using poly(n-butylmethacrylate)-grafted multi-walled carbon nanotubes// *Nanotechnology* – 2007. – Nr. 18. – 375704. – 1.-8. lpp.
86. Chazeau L., Cavaille' J. Y., Canova G., Dendievel R., Bouterin B. Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers// *J Appl Polym Sci* – 1999. – Nr. 71. – 11. – 1797.-1808. lpp.
87. Chazeau L., Cavaille J. Y., Terech P. Mechanical behaviour above Tg of a plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers, a SANS structural study// *Polymer* – 1999. – Nr. 40. – 5333.-5344. lpp.

88. Chazeau L., Cavaille J. Y., Perez J. J. Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. II. Plastic behavior// *Polym Sci Part B Polym Phys* – 2000. – Nr. 38. – 383.-392. lpp.
89. Chazeau L., Paillet M., Cavaille J. Y. Plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers: 1- linear viscoelastic behavior analyzed through the quasi point defect theory// *J Polym Sci Part B Polym Phys* – 1999. – Nr. 37. – 2151.-2164. lpp.
90. Xu W., Ge M., Pan W.P. J. Polyvinyl chloride/montmorillonite nanocomposites// *Therm Anal Calorim* – 2004. – Nr. 78. – 91.-99. lpp.
91. Das D., Basu S., Paul A. PVC-Cu composites with chemically deposited ultrafine copper particles// *J Mater Sci* – 1980. – Nr. 15. – 1719.-1723. lpp.
92. Zhang Q.X., Yu Z.Z., Yang M., Ma J., Mai Y.W. Multiple melting and crystallization of nylon-66/montmorillonite nanocomposites// *J Polym Sci Part B Polym Phys* – 2003. – Nr. 41. – 2861–2869. lpp.
93. Qu Y., Yang F., Yu Z.Z., A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization// *J Polym Sci Part B Polym Phys* – 1998. – Nr. 36. – 789.-795. lpp.
94. Mu B., Wang Q., Wang H., Jian L. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Nylon 66/Montmorillonite Nanocomposites// *J Macromol Sci Part B Phys* – 2007. – Nr.46. – 1093.–1104. lpp.
95. Liu T., Phang I.Y., Shen L., Chow S.Y., Zhang W.D. Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites// *Macromolecules* – 2004. – Nr. 37. – 19. – 7214.-7222. lpp.
96. Mitchell C.A., Bahr J.L., Arepalli S., Tour J.M., Krishnamoorti R. Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene// *Macromolecules* – 2002. – Nr. 35. – 23. – 8825.-8830. lpp.
97. Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Harris R., Awad W., Douglas J. Thermal Degradation and Flammability Properties of Poly(propylene)/Carbon Nanotube Composites// *Macromol Rapid Commun.* – 2002. – Nr. 232. – 761.-765. lpp.
98. Marcovich N. E., Auad M. L., Bellesi N. E., Nutt S. R., Aranguren M. I. Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane// *J Mater Res* – 2006. – Nr. 21. – 870.-881. lpp.
99. Petrovic Z.S., Javni I., Waddon A., Banhegyi G. Structure and properties of polyurethane–silica nanocomposites// *J Appl Polym Sci* – 2000. – Nr. 76. – 133.-151. lpp.
100. Zhanhu G., Park S., Hahn H. T., Wei S., Moldovan M., Karki A. B., Young. P. D. Magnetic and electromagnetic evaluation of the magnetic nanoparticle filled polyurethane nanocomposites// *J Appl Phys* – 2007. – Nr.101. – 09M511.
101. Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M., Hyun J.K., Johnson A.T., Carbon nanotube composites for thermal management// *Appl Phys Lett* – 2002. – Nr. 80. – 2767.-2779. lpp.
102. Ruiz M. M., Cavaille J. Y., Dufresne A., Gerard J. F., Graillat C. Processing and characterization of new thermoset nanocomposites based on cellulose whiskers// *Compos Interfaces* – 2000. – Nr. 7. – 63.-68 lpp.

103. Jiang H., Moon K., Li Y., Wong C.P. Surface functionalized silver nanoparticles for ultrahigh conductive polymer composites// *Chem Mater* – 2006. – Nr. 18. – 2969.-2973. lpp.
104. Lin Y., Zhou B., Fernando K.A.S., Liu P., Allard L.F., Sun Y.P. Polymeric Carbon Nanocomposites from Carbon Nanotubes Functionalized with Matrix Polymer// *Macromolecules* – 2003. – Nr. 36. – 7199.-7204. lpp.
105. C. Singh, Shaffer M.S., Windle A.H. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method// *Carbon* – 2003. – Nr. 41. – 359.-368. lpp.
106. Cadek M., Coleman J.N., Barron V., Hedicke K. Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites// *Appl Phys Lett* – 2002. – Nr. 81. – 5123.-5125. lpp.
107. Roohani M., Habibi Y., Belgacem N. M., Ebrahim G., Karimi A.N., Dufresne A. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites// *Eur Polym J* – 2008. – Nr. 44. – 2489.-2498. lpp.
108. Peresin M.S., Habibi Y., Vesterinen A. H., Rojas O.J., Pawlak J. J., Seppala J. V. Effect of moisture on electrospun nanofibre composites of poly(vinyl alcohol) and cellulose nanocrystals// *Biomacromolecules* – 2010. – Nr. 11. – 2471.-2477. lpp.
109. Peresin M.M.S., Vesterinen A.H., Habibi Y., Johansson L.S., Pawlak J. J., Nevzorov A.A., Rojas O. J. Crosslinked PVA nanofibers reinforced with cellulose nanocrystals: water interactions and thermomechanical properties// *J Appl Polym Sci* – 2014. – Nr. 131. – 40334. – 1.-12. lpp.
110. Peresin M.S., Habibi Y., Zoppe J.O., Pawlak J.J., Rojas O.J. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: Manufacture and characterization// *Biomacromolecules* – 2010. – Nr. 11. – 674.-681. lpp.
111. Paranhos C.M., Soares B.G., Oliveira R.N., Pessan L.A. Poly(vinyl alcohol)/clay- based nanocomposite hydrogels: swelling behavior and characterization// *Macromol Mater Eng* – 2007. – Nr. 292. – 620.-626. lpp.
112. Nguyen T.T.T., Tae B., Park J. S. Synthesis and characterization of nanofiber webs of chitosan/ poly(vinyl alcohol) blends incorporated with silver nanoparticles// *J Mater Sci* – 2011. – Nr. 46. – 6528.-6537. lpp.
113. Mbhele Z.H., Salemane M.G., Van Sittert C., Nedeljkovic J.M., Djokovic V., Luyt A.S. Fabrication and characterization of silver polyvinyl alcohol nanocomposites// *Chem Mater* – 2003. – Nr. 15. – 5019.-5024. lpp.
114. Noel A., Faucheu J., Chenal J.-M., Viricelle J.-P., Bourgeat-Lami E. Electrical and mechanical percolation in graphene-latex nanocomposites// *Polymer* – 2014. – Nr. 55. – 5140.-5145. lpp.
115. Favier V., Chanzy H., Cavaille J.Y. Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers// *Macromolecules* – 1995. – Nr. 28. – 6365.-6367. lpp.
116. Favier V., Canova G.R., Shrivastava S.C. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites// *Polym Eng Sci* – 1997. – Nr. 37. – 1732.-1739. lpp.

117. Hajji P., Cavaille J.Y., Favier V., Gauthier C., Vigier G. Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers// *Polym Compos* – 1996. – Nr. 17. – 612.-619. lpp.
118. Yilmaz O., Karesoja M., Adiguzel A. C., Zengin G., Tenhu H. Nanocomposites based on crosslinked polyacrylic latex/silver nanoparticles for waterborne high-performance antibacterial coatings// *J Polym Sci A Polym Chem* – 2014. – Nr. 52. – 1435.-1447. lpp.
119. Meyer F., Raquez J.M., Coulembier O., De Winter J., Gerbaux P., Dubois P. Imidazolium end-functionalized poly(l-lactide) for efficient carbon nanotube dispersion// *Chem Commun* – 2010. – Nr. 46. – 5527.-5529. lpp.
120. Biedron T., Pietrzak L., Kubisa P. Ionic liquid functionalized polylactide by cationic polymerization: synthesis and stabilization of carbon nanotube suspensions// *J Polym Sci A Polym Chem* – 2011. – Nr. 49. – 5239.-5244. lpp.
121. Liu D., Yuan X., Bhattacharyya D. The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly (lactic acid) nanofibres// *J Mater Sci* – 2012. – Nr. 47. – 3159.-3165. lpp.
122. Iwatake A., Nogi M., Yano H. Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid// *Compos Sci Technol* – 2008. – Nr. 68. – 2103.-2109. lpp.
123. Nakagaito A.N., Fujimura A., Sakai T., Hama Y., Yano H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process// *Compos Sci Technol* – 2009. – Nr. 69. – 1293.-1297. lpp.
124. Pochan D., Krikorian V. Poly (l-lactic acid)/layered silicatenanocomposite: fabrication, characterization, and properties// *Chem Mater* – 2003. – Nr. 15. – 317.-324. lpp.
125. Ray S.S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K. Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material// *Nano Letters* – 2002. – Nr. 2. – 1093.-1096. lpp.
126. Ray S.S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties// *Macromolecules* – 2002. – Nr. 35. – 3104.-3110. lpp.
127. Xu X., Yang Q., Wang Y., Yu H., Chen X., Jing X. Biodegradable electrospun poly(l-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles// *Europ Polym J* – 2006. – Nr. 42. – 2081.-2087. lpp.
128. Kamyar S., Bin Ahmad M., Yunus W.M.Z.W., Ibrahim N.A., Jokar M., Darroudi M. Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity// *Inter J Nanomed* – 2010. – Nr. 5. – 573.-579. lpp.
129. Chatterjee T., Yurekli K., Hadjiev V.G., Krishnamoorti R. Single-Walled carbon nanotube dispersions in poly(ethylene oxide)// *Adv Funct Mater* – 2005. – Nr. 15. – 1832.-1838. lpp.
130. Samir M., Alloin F., Sanchez J.Y., Dufresne A. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets

- obtained by a papermaking-like process// *Polymer* – 2004. – Nr. 45. – 4149.-4157. lpp.
131. Samir M., Mateos A.M., Alloin F., Sanchez J.Y., Dufresne A. Plasticized nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose whiskers// *Electrochim Acta* – 2004. – Nr. 49. – 4667.-4677. lpp.
 132. Samir M., Chazeau L., Alloin F., Cavaille J.Y., Dufresne A., Sanchez J.Y. POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers// *Electrochim Acta* – 2005. – Nr. 50. – 3897.-3903. lpp.
 133. Elmahdy M.M., Chrissopoulou K., Afratis A., Floudas G., Anastasiadis S.H. Effect of confinement on polymer segmental motion and ion mobility in PEO/layered silicate nanocomposites// *Macromolecules* – 2006. – Nr. 39. – 5170.-5173. lpp.
 134. Yue L., Zhou M., Chen Q., Weng J., Zhang Y. Ag/PEO nanocomposite fabricated in a planar magnetron sputtering// *Vacuum* – 2009. – Nr. 83. – 1200.-1203. lpp.
 135. Martinez-Sanz M., Olsson T. Lopez-Rubio R., Lagaron J. Development of Bacterial Cellulose Nanowhiskers Reinforced EVOH Composites by Electrospinning// *J Appl Polym Sci* – 2012. – Nr. 124. – 1398.-1408. lpp.
 136. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells// *J Photoch Photobio C* – 2003. – Nr. 4. – 2. – 145.-153. lpp.
 137. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes// *Macromolecules* – 2006. – Nr. 39. – 5194.-5205. lpp.
 138. Zotti G., Vercelli B., Berlin A. Gold nanoparticle linking to polypyrrole and polythiophene: monolayers and multilayers// *Chem Mater* – 2008. – Nr. 20. – 6509.-6516. lpp.
 139. Lee J.Y., Liao Y., Nagahata R., Horiuchi S. Effect of metal nanoparticles on thermal stabilization of polymer/metal nanocomposites prepared by a one-step dry process// *Polymer* – 2006. – Nr. 47. – 7970.-7979. lpp.
 140. Nyczyk A., Hasik M., Turek W., Sniechota A. Nanocomposites of polyaniline, its derivatives and platinum prepared using aqueous Pt sol// *Synth Met* – 2009. – Nr. 159. – 561.-567. lpp.
 141. Liu F.J., Huang L.M., Wen T.C., Gopalan A. Large-area network of polyaniline nanowires supported platinum nanocatalysts for methanol oxidation// *Synth Met* – 2007. – Nr. 157. – 651.-658. lpp.
 142. Chus S., Inoue S., Wada K., Li D., Haneda H., Awatsu S. Highly porous (TiO₂-SiO₂-TeO₂)/Al₂O₃/Ti O₂ composite nanostructures on glass with enhanced photocatalysis fabricated by anodization and sol-gel process// *J Phys Chem B* – 2003. – Nr. 107. – Nr. 27. – 6586.-6589. lpp.
 143. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Standard Terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial WI 3021. Internets – http://www.tappinano.org/12FALL_div06.asp
 144. Mathew A. P., Dufresne A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers// *Biomacromolecules* – 2002. – Nr. 3. – 609.-617. lpp.

145. Cao X., Dong H., Li C.M. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane// *Biomacromolecules* – 2007. – Nr. 8. – 899.-904. lpp.
146. Wang S.Q., Cheng Q.Z., J. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization// *Appl Polym Sci* – 2009. – Nr. 113. – 1270.-1275. lpp.
147. Cao Z.X., Chen Y., Chang P.R., Stumborg M., Huneault M.A. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch// *J Appl Polym Sci* – 2008. – Nr. 109. – 63. – 3804.-3810. lpp.
148. Eichhorn S.J., Baillie C.A., Zafereiropoulos N., Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., Dufresne A., Entwistle K.M., Herrera-Franco P.J., Escamilla G.C., Groom L., Hughes M., Hill C., Rials T.G., Wild P.M. Review: current international research into cellulosic fibres and composites// *J Mater Sci* – 2001. – Nr. 36. – 2107.-2131. lpp.
149. Alloin S., Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field// *Biomacromolecules* – 2005. – Nr. 6. – 612.- 626. lpp.
150. Terech P., Chazeau L., Cavaille J.Y. A Small-Angle Scattering Study of Cellulose Whiskers in Aqueous Suspensions// *Macromolecules* – 1999. – Nr. 32. – 1872.-1875. lpp.
151. Niska K.O. Nanocellulosic Materials and Nanocomposites// *Proceedings of the 2010 International Conference on Nanotechnology for the Forest Product Industry, 27-29 September 2010, Espoo, Finland.*
152. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the Isolation of Nanocrystals from Microcrystalline Cellulose by Acid Hydrolysis// *Cellulose* – 2006. – Nr. 13. – 2. – 171.-180. lpp.
153. Purkait B.S., Ray D., Sengupta S. Isolation of cellulose nanoparticles from Sesame husk// *Ind Eng Chem Res* – 2011. – Nr. 50. – 871.-876. lpp.
154. Miyawaki S., Katsukawa S., Abe Y. Process for oxidation of cellulose and catalyst for oxidation of cellulose// *JP2010209510A* – 2010.
155. Bendahou A., Kaddami H., Dufresne A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites// *Eur Polym J* – 2010. – Nr. 46. – 609.-620. lpp.
156. Paakko M., Ankerfors M., Kosonen H. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels// *Biomacromolecules* – 2007. – Nr. 8. – 1934.-1941. lpp.
157. George J., Ramana K.V., Bawa A.S., Siddaramaiah. Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites// *Inter J Biol Macromol* – 2011. – Nr. 48. – 50.-57. lpp.
158. Satyamurthy P., Jain P., Balasubramanya R.H., Vigneshwaran N. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibers by controlled microbial hydrolysis// *Carbohydr Polym* – 2011. – Nr. 83. – 122.-129. lpp.

159. Filson P.B., Dawson-Andoh B.E., Schwegler-Berry D. Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp// *Green Chem* – 2009. – Nr. 11. – 1808.-1814. lpp.
160. Zhu J.Y., Sabo R., Luo X. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers// *Green Chem* – 2011. – Nr. 13. – 1339.-1344. lpp.
161. Deepa B., Abraham E., Cherian B.M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion// *Biores Technol* – 2011. – Nr. 102. – 1988.-1997. lpp.
162. Kaushik A., Singh M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from heat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization// *Carbohydr Res* – 2011. – Nr. 346. – 76.-85. lpp.
163. Kallavus U., Gravitis J. A comparative investigation of the ultrastructure of steam exploded wood with light, scanning and transmission electron microscopy// *Holzforschung* – 1995. – Nr. 49. – 182.-188. lpp.
164. Rowan S.J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A.N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A.S., Bismarck A., Berglund L.A., Peijs T. Current international research into cellulose nanofibres// *J Mater Sci* – 2010. – Nr. 45. – 1. – 1.-33. lpp.
165. Koshizawa, T. Degradation of Wood Cellulose and Cotton Linters in Phosphoric Acid// *Japan TAPPI Journal* – 1960. – Nr. 14. – 455.-458. lpp.
166. Okano T., Kuga S., Wada M., Araki J., Ikuina J., Nisshin Oil Mills Ltd., Japan. Japan Patent Nr. JP 98/151052 – 1999.
167. Ono H., Matsui T., Miyamoto I. Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Japan. Japan Patent Nr. WO 98/JP5462 – 1999.
168. Sèbe G., Ham-Pichavant F., Ibarboure E., Chantal K.A.L., Tingaut P. Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates// *Biomacromolecules* – 2012. – Nr. 13. – 2. – 570.-578. lpp.
169. Sadeghifar H., Filpponen I., Clarke S.P., Brougham D.F., Argyropoulos D.S. Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface// *J Mater Sci* – 2011. – Nr. 46. – 22. – 7344.-7355. lpp.
170. Araki J., Wada M., Kuga S. Steric Stabilization of a Cellulose Microcrystal Suspension by Poly(ethylene glycol) Grafting// *Langmuir* – 2001. – Nr. 17. – 21.-27. lpp.
171. Chanzy H. Aspects of cellulose structure. Cellulose sources and exploitation, New York, Ellis Horwood Ltd. – 1990. – 3.-12. lpp.
172. Araki, J., Kuga S. Effect of Trace Electrolyte on Liquid Crystal Type of Cellulose Microcrystals// *Langmuir* – 2001. – Nr. 17. – 4493.-4496. lpp.
173. Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension// *J Wood Sci* – 1999. – Nr. 45. – 258.-261. lpp.

174. Beck-Candanedo S., Roman M., Gray Derek G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions// *Biomacromolecules* – 2005. – Nr. 6. – 2. – 1048.-1054. lpp.
175. Dong X.M., Kimura T., Revol J.F., Gray D.G. Effects of Ionic Strength on the Isotropic – Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites// *Langmuir* – 1996. – Nr. 12. – 2076.-2082. lpp.
176. Helbert W., Cavaille J.Y., Dufresne A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Processing and mechanical behavior// *Polym Comp* – 1996. – Nr. 17. – 4. – 604.-611. lpp.
177. Heux L., Chauve G., Bonini C. Nonflocculating and Chiral-Nematic Self-ordering of Cellulose Microcrystals Suspensions in Nonpolar Solvents// *Langmuir* – 2000. – Nr. 16. – 8210.-8212. lpp.
178. Angles M.N., Dufresne A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis// *Macromolecules* – 2000. – Nr. 33. – 8344.-8353. lpp.
179. Luzi F., Fortunati E., Puglia D., Lavorgna M., Santulli C., Kenny J.M., Torre L. Optimized extraction of cellulose nanocrystals from pristine and carded hemp fibres// *Ind Crop Prod* – 2014. – Nr. 56. – 175.-186. lpp.
180. Isogai A, Saito T. Method for producing cellulose nanofibers. Japan Patent Nr. JP2008308802A1 – 2008.
181. Dufresne A., Cavaille J.Y., Vignon M.R. Mechanical Behavior of Sheets Prepared from Sugar Beet Cellulose Microfibrils// *J Appl Polym Sci* – 1997. – Nr. 64. – 1185.-1194. lpp.
182. Iwamoto S., Nakagaito A. N., Yano H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites// *Appl Phys A Mater Sci Process* – 2007. – Nr. 89. – 461.-466. lpp.
183. Alemdar A., Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls// *Bioresour Technol* – 2008. – Nr. 99. – 1664.-1671. lpp.
184. Zimmermann T., Bordeanu N., E. Strub. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential// *Carbohydr Polym* – 2010. – Nr. 79. – 1086.-1093. lpp.
185. Vehviläinen M., Kamppuri T., Peltola M. Process for producing microfibrillated cellulose. Patent Nr. WO2011004300 A1 – 2011.
186. Heiskanen I., Backfolk K., Vehviläinen M. Process for the production of microfibrillated cellulose and produced microfibrillated cellulose. Patent Nr. WO2011004284 – 2011.
187. Tang L.R, Huang B., Ou W., Chen X.R., Chen Y.D. Manufacture of cellulose nanocrystals by cation exchange resin-catalyzed hydrolysis of cellulose// *Bioresour Technol* – 2011. – Nr. 102. – 23. – 10973.-1077. lpp.
188. Internets – www.scopus.com
189. Durán N., Lemes A.P., Seabra A.B. Review of Cellulose Nanocrystals Patents: Preparation, Composites and General Applications// *Recent Patents on Nanotechnology* – 2012. – Nr. 6. – 16.-28. lpp.

190. Samir M., Alloin F., Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their applications in nanocomposite field// *Biomacromolecules* – 2005. – Nr. 6. – 612.-626. lpp.
191. Jiang H., Hu Y., Li Y., Zhao P., Zhu K., Chen W. A facile technique to prepare biodegradable coaxial electrospun nanofibers for controlled release of bioactive agents// *J Control Release* – 2005. – Nr. 108. – 1. /2. – 237.-243. lpp.
192. Liu D.Y., Yuan X.W., Bhattacharyya D., Easteal A.J. Characterisation of solution cast cellulose nanofibre – reinforced poly(lactic acid)// *eXPRESS Polym Lett* – 2010. – Nr. 4. – 26.-31. lpp.
193. Liu D., Yuan X., Bhattacharyya D. The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly (lactic acid) nanofibres// *J Mater Sci* – 2012. – Nr. 47. – 7. – 3159.-3165. lpp.
194. Orts W.J., Shey J., Imam S.H., Glenn G.M., Guttman M.E., Revol J.F. Application of cellulose microfibrills in polymer composites// *J Polym Environ* – 2005. – Nr. 13. – 4. – 301.-306. lpp.
195. Lu P., Hsieh Y.L. Cellulose nanocrystal-filled poly(acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes// *Nanotechnology* – 2009. – Nr. 20. – 41. – 415604.
196. La Mantia F.P., Arrigo R., Morreale M. Effect of the orientation and rheological behaviour of biodegradable polymer nanocomposites// *Eur Polym J* – 2014. – Nr. 54. – 11.-17. lpp.
197. Siro I., Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review// *Cellulose* – 2010. – Nr. 17. – 459.-494. lpp.
198. Espino-Pérez E., Bras J., Ducruet V., Guinault A., Dufresne A. Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites// *Eur Polym J* – 2013. – Nr. 49. – 10. – 3144.-3154. lpp.
199. Adomavičiūtė E., Milašius R., Žemaitaitis A., Bendoraitienė J., Leskovšek M., Demšar A. Methods of forming nanofibres from bicomponent PVA/cationic starch solution// *Fibres Text East Eur* – 2009. – Nr. 17. – 74. – 29.-33. lpp.
200. Huang Z., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites// *Compos Sci Technol* – 2003. – Nr. 63. – 15. – 2223.-2253. lpp.
201. Feng L., Li S., Li H., Zhai J., Song Y., Jiang L., Doabn Z. Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers// *Angew Chem Int Edit* – 2002. – Nr. 41. – 7. – 1269.-1271. lpp.
202. Liu G., Ding J., Qiao L., Guo A., Dymov B., J. Gleeson. Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) nanofibers-Preparation, characterization and liquid crystalline properties// *Chem A Europ J* – 1999. –Nr.5. – 2740.-2749. lpp.
203. Whitesides G., Grzybowski B. Self-assembly at all scales// *Science* – 2002. – Nr. 95. – 2418.-2421. lpp.
204. Fong H., Reneker D. Electrospinning and formation of nanofibres// *Structure formation in polymeric fibers*, Hanser, Munich – 2001.
205. Ma P., Zhang R. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix// *J Biomed Mater Res* – 1999. – Nr. 46. – 60.-72. lpp.

206. Bin H., Yuan X., Jiang D.. Molecular self-assembly guides the fabrication of peptide nanofiber scaffolds for nerve repair// *RSC Adv* – 2014. – Nr. 4. – 23610.-23621. lpp.
207. Kamel S. Nanotechnology and its applications in lignocellulosic// *eXPRESS Polym Lett* – 2007. – 546.-575. lpp.
208. Schiffman J., Schauer C. A review: Electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications// *Polymer Reviews* – 2008. – Nr. 48. – 317.-352. lpp.
209. Still T., Von Recum H. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering // *Biomaterials* – 2008. – Nr. 29. – 13. – 1989.-2006. lpp.
210. Agarwala S., Greinera A., Wendorff J. Functional materials by electrospinning of polymers// *Prog Polym Sci* – 2013. – Nr. 38. – 6. – 963.-991. lpp.
211. Wu C.M., Chiou H.G., Lin S.L., Lin J.M. Effects of electrostatic polarity and the types of electrical charging on electrospinning behavior// *J Apl Polym Sci* – 2012. – Nr. 126. – 89.-E8. lpp.
212. Zeleny J. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces// *Phys Rev* – 19143. – Nr. 3. – 69.-91. lpp.
213. A. Formhals. Process and apparatus for preparing artificial threads. U.S. Patent Nr. 1975504 A – 1934.
214. Taylor G. Electrically driven Jets// *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* – 1969. – Nr. 313. – 453.-475. lpp.
215. Lukas D., Sarkar A., Pokorny P. Self-organization of jets in electrospinning from free liquid surface: A generalized approach// *J App Phys* – 2012. – Nr. 103. – 084309.
216. Li D., Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?// *Adv Mater* – 2004. – Nr. 16. – 1151.-1170. lpp.
217. Taylor G. Disintegration of water drops in an electric field// *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* – 1964. – Nr. 280. – 383.-397. lpp.
218. Thompsona C.J., Chasea G.G., Yarinb A.L., Reneke D.H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model// *Polymer* – 2007. – Nr. 48. – 23. – 6913.-6922. lpp.
219. Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenne M. P. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory// *Phys fluids* – 2001. – Nr. 13. – 8. – 2201.-2220. lpp.
220. Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenne M. P. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications// *Phys Fluids* – 2001. – Nr. 13. – 2221.-2236. lpp.
221. Petrik S., Maly M. Production Nozzle-Less Electrospinning Nanofiber technology// *Proceedings of Materials Research Societie Symposium* – 2009. – Nr. 1240. – 1240-WW03-07.
222. Simm W., Gosling C., Bonart R., Von Falkai B. Fibre fleece of electrostatically spun fibres and methods of making same. US Patent Nr. – 4143196 – 1979.
223. Zhou F.L., Gong R.H., Porat I. Needle and needleless electrospinning for nanofibres// *J Appl Polym Sci* – 2009. – Nr. 115. – 2591.-2598. lpp.

224. Schaffer E., Albrecht T.T, Russell T.P, Steiner U. Electrohydrodynamic instabilities in polymer films// *Eur Phys Lett* – 2011. – Nr. 53. – 518.-524. lpp.
225. Dickey M.D., Collister E., Raines A., Tsiartas P., Holcombe T., Sreenivasan S.V., Bonnezaze R.T, Willson C.G. Photocurable Pillar Arrays Formed via Electrohydrodynamic Instabilities// *Chem Mater* – 2006. – Nr. 18. – 2043.-2049. lpp.
226. Wu D., Huang X., Lai X., Sun D., Lin L. High throughput tip-less electrospinning via a circular cylindrical electrode// *J Nanosci Nanotechno* – 2010. – Nr. 10. – 7. – 4221.-4226. lpp.
227. Jirsak O., Sanetnik F., Lukas D., Kotek V., Martinova L., Chaloupek J., Patent Nr. WO 2005024101 – 2005.
228. Elmarcos needle-free Nanospider™ technology. Internets – www.elmarco.com
229. Yener F., Yalcinkaya B., Jirsal O. New measurement methods for studying of mechanism of roller electrospinning// *Proceeding of NanoCon* – 2013. – Brno, Czech Republic. 1.-6. lpp.
230. Yarin A.L., Zussman E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibres// *Polymer* – 2004. – Nr. 45. – 2977.-2980. lpp.
231. Niu H., Wang X., Lin T. Needleless Electrospinning: Developments and Performances, *Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications* – 2011. – ISBN: 978-953-307-420-7. InTech. Internets – <http://www.intechopen.com/books/nanofibers-production-properties-and-functionalapplications/needleless-electrospinning-developments-and-performances>
232. Elmarco. 6.4. Spinning Electrode// *Operatiotional Manual - NS LAB 200/500 Series*, Elmarco – 2012. – 24.-25. lpp.
233. Lin T., Wang X., Wang X., Niu H. Electrostatic spinning assembly. Paten Nr. WO/2010/043002 – 2010.
234. Doshi J., Reneker D. Electrospinning process and applications of electrospun fibers// *J Electrostat* – 1995. – Nr. 35. – 151.-160. lpp.
235. Tuan D.A. The Role Of Rheological Properties Of Polymer Solutions In Needleless Electrostatic Spinning. PhD Thesis, Technical University of Liberec, Czech Republic – 2011. – 80 lpp.
236. Adomaviciute E., Stanys S., Banuskeviciute A. Influence of the shape of the bottom rotating electrode on the structure of electrospun mats// *Fibres Text East Eur* – 2010. – Nr. 18. – 49.-53. lpp.
237. Cengiz F., Dao T.A., Jirsak O. Influence of solution properties on the roller electrospinning of poly(vinyl alcohol)// *Polym Eng Sci* – 2010. – Nr. 50. – 936.-943. lpp.
238. Lukas D., Torres S., Qin X.H. Shapes on deposited nanofibers fabricated by upward needleless electrospinning// *Proceedings of the 11th International Conference STRUTEX*, TU Liberec – 2004. –169.-173. lpp.
239. Cengiz-Callioglu F. Polyurethane nano fiber production by roller electrospinning method. PhD Thesis, Suleyman Demirel University, Isparta, Turkey – 2011.

240. Rošic R., Pelipenko J., Kocbek P., Baumgartner S., Bešter-Rogac M., Kristl J. The role of rheology of polymer solutions in predicting nanofibre formation by electrospinning// *Eur Polym J* – 2012. – Nr. 48. – 1374.-1384. lpp.
241. Bhardwaj N., Kundu S.C. Electrospinning: a fascinating fibers fabrication technique// *Biotechnol Adv* – 2010. – Nr. 28. – 325.-347. lpp.
242. Rošic R., Pelipenko J., Kristl J., Kocbek P., Bešter-Rogac M., Baumgartner S. Physical characteristics of poly(vinylalcohol) solutions in relation to electrospun nanofiber formation// *Europ Polym J* – 2013. – Nr. 49. – 290.-298. lpp.
243. Sukigara S., Gandhi M., Ayutsede J., Micklus M., Ko F. Regeneration of *Bombyx mori* silk by electrospinning – Part 1: processing parameters and geometric properties// *Polymer* – 2003. – Nr. 44. – 5721.-5727. lpp.
244. Ki C.S, Baek D.H., Gang K.D., Lee K.H., Um I.C., Park Y.H. Characterization of gelatin nanofibre prepared from gelatin-formic acid solution// *Polymer* – 2005. – Nr. 46. – 5094.-5102. lpp.
245. Haghi A.K., Akbari M. Trends in electrospinning of natural nanofibres// *Phys Status Solidi* – 2007. – Nr. 204. – 1830.-1834. lpp.
246. Kim H.W., Yu H.S., Lee H.H. Nanofibrous matrices of poly(lactic acid) and gelatin polymeric blends for the improvement of cellular responses// *J Biomed Mater Res A* – 2008. – Nr. 87. – 25.-32. lpp.
247. Zong X.H., Ran S.F., Kim K.S., Fang D.F., Hsiao B.S., Chu B. Structure and morphology changes during in vitro degradation of electrospun poly(glycolide-co-lactide) nanofiber membrane// *Biomacromolecules* – 2003. – Nr. 4. – 416.-423. lpp.
248. Reneker D.H., Kataphinan W., Theron A., Zussman E., Yarin A.L. Nanofiber garlands of polycaprolactone by electrospinning// *Polymer* – 2002. – Nr. 43. – 6785.-6794. lpp.
249. Liu J., Rasheed A., Dong H., Carr W.W., Dadmun M.D., Kumar S. Electrospun micro- and nanostructured polymer particles// *Macromol Chem Phys* – 2008. – Nr. 209. – 2390.-2398. lpp.
250. Fong H., Chun I., Reneker D.H. Beaded nanofibers formed during electrospinning// *Polymer* – 1999. – Nr. 40. – 4585.-4592. lpp.
251. Liu J., Kumar S. Microscopic polymer cups by electrospinning// *Polymer* – 2005. – Nr. 46. – 3211.-3214. lpp.
252. Zong X.H., Kim K., Fang D.F., Ran S.F., Hsiao B.S., Chu B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes// *Polymer* – 2002. – Nr. 43. – 4403.-4412. lpp.
253. Dao A.T. The role of rheological properties of polymer solutions in needleless electrostatic spinning. PhD Thesis, Technical University of Liberec, Czech Republic – 2011.
254. Jirsák O., Sanetník F., Lukáš D., Kotek V., Martinová L., Chaloupek J. Method of nanofibers production from polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. CZ Patent Nr. CZ294274 (B6), A, WO 2005024101 – 2005.

255. Hayati I., Bailey A.I., Tadros T.F. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids. 1. Effect of electric-field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization// *J Colloid Interface Sci* – 1987. – Nr. 17. – 205.-221. lpp.
256. Huang L., Nagapudi K., Apkarian R.P., Chaikof E.L. Engineered collagen-PEO nanofibers and fabric// *J Biomater Sci Polym Ed* – 2001. – Nr. 12. – 979.-993. lpp.
257. Zhang C., Yuan X., Wu L., Han Y., Sheng J. Study on morphology of electrospun poly (vinylalcohol) mats// *Eur Polym J* – 2005. – Nr. 41. – 423.-432. lpp.
258. Kim B., Park H., Lee S.H., Sigmund W.M. Poly (acrylic acid) nanofibers by electrospinning// *Mater Lett* – 2005. – Nr. 59. – 829.-832. lpp.
259. Mit-uppatham C., Nithitanakul M., Supaphol P. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter// *Macromol Chem Phys* – 2004. – Nr. 205. – 2327.-2338. lpp.
260. Pham Q.P., Sharma U., Mikos A.G. Electrospun poly (ϵ -caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration// *Biomacromolecules* – 2006. – Nr. 7. – 2796.-2805. lpp.
261. Li Q., Jia Z., Yang Y., Wang L., Guan Z. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning// *Proceedings of IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Winchester, U.K. - 2007.*
262. Jarusuwannapoom T., Hongrojjanawiwat W., Jitjaicham S., Wannatong L., Nithitanakul M., Pattamaprom C., Koombhongse P., Rangkupan R., Supaphol P. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers// *Eur Polym J* – 2005. – Nr. 41. – 409.-421. lpp.
263. Wang T.; Kumar, S. Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibres// *J Appl Polym Sci* – 2006. – Nr. 102. – 1023.-1029. lpp.
264. Zhang C., Yuan X., Wu L., Han Y., Sheng J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats//*Eur Polym J*–2005.–Nr.41.–423.-432. lpp.
265. Yuan X., Zhang Y., Dong C., Sheng J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning// *Polym Int* –2004.– Nr. 53.–1704.-1710. lpp.
266. Jalili R., Hosseini S.A, Morshed M. The effects of operating parameters on the morphology of electrospun polyacrilonitrile nanofibres// *Iran Polym J* – 2005. – Nr. 14. – 1074.-1081. lpp.
267. Lubasova D., Martinova L. Controlled morphology of porous polyvinyl butyral nanofibres// *J Nanomater* – 2011. – Article ID 292516, 1.-6. lpp.
268. Li D., Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel// *Adv Mater* – 2004. – Nr. 16. – 1151.-1170. lpp.
269. Pelipenko J., Kristl J., Janković B., Baumgartner S., Kocbek P. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers// *Inter J Pharm* – 2013. – Nr. 456. – 1. – 125.-134. lpp.

270. Kriegel C., Arrechi A., Kit K., McClements D.J., Weiss J. Fabrication, Functionalization, and Application of Electrospun Biopolymer Nanofibers// *C Rev Food Sci* – 2008. – Nr. 48. – 8. – 775.-797. lpp.
271. Huang J., Liu L., Yao J.M. Electrospinning of Bombyx mori Silk Fibroin Nanofiber Mats Reinforced by Cellulose Nanowhiskers// *Fiber Polym* – 2011. – Nr. 12. – 8. – 1002.-1006. lpp.
272. Koski A., Yim K., Shivkumar S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning// *Mater Lett* – 2004. – Nr. 58. – 493.- 497. lpp.
273. Hou H.Q., Ge J.J., Zeng J., Li Q., Reneker D.H. Electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing a high concentration of wellaligned multiwall carbon nanotubes// *Chem Mater* – 2005. – Nr. 17. – 5. – 967.-973. lpp.
274. Lu J., Wang T., Drzal L.T. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials// *Appl Sci Manufact* – 2008. – Nr. 39. – 738.-746. lpp.
275. Lu Y., Weng L., Zhang L. Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers// *Biomacromolecules* – 2004. – Nr. 5. – 1046.-1051. lpp.
276. Park W.I., Kang M., Kim H.S., Jin H.J. Electrospinning of Poly(ethylene oxide) with Bacterial Cellulose Whiskers// *Macromol Symp* – 2007. – Nr. 249-250. – 1. – 289.-294. lpp.
277. Lu P., Hsieh Y.L. Cellulose nanocrystal-filled poly(acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes// *Nanotechnology* – 2009. – Nr. 20. – 41. – 415604.
278. Zhou, C. J., Chu, R., Wu, R., & Wu, Q. L. Electrospun Polyethylene Oxide/Cellulose Nanocrystal Composite Nanofibrous Mats with Homogeneous and Heterogeneous Microstructures// *Biomacromolecules* – 2011. – Nr. 12. – 7. – 2617.-2625. lpp.
279. Zhou C.J., Wang Q.W., Wu Q.L. UV-initiated crosslinking of electrospun poly(ethylene oxide) nanofibers with pentaerythritol triacrylate: Effect of irradiation time and incorporated cellulose nanocrystals// *Carbohydr Polym* – 2012. – Nr. 87. – 2. – 1779.-1786. lpp.
280. Zoppe J.O., Peresin M.S., Habibi Y., Venditti R.A., Rojas O.J. Reinforcing poly(ϵ -caprolactone) nanofibers with cellulose nanocrystals// *Appl Mater Interfaces* – 2009. – Nr. 1. – 1996.-2004. lpp.
281. Ucar M., Ayaz O., Bahar E., Wang Y., Oksuz M., Onen, A., Demir A. Thermal and mechanical properties of composite nanofiber webs and films containing cellulose nanowhiskers// *Text Res J* – 2013. – Nr. 83. – 1335.-1344. lpp.
282. Xiang C.H., Joo Y.L., Frey M.W. Nanocomposite Fibers Electrospun from Poly(lactic acid)/Cellulose Nanocrystals// *J Biobased Mater Bio* – 2009. – Nr. 3. – 2. – 147.-155. lpp.
283. Habibi Y., Dufresne A. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals// *Biomacromolecules* – 2008. – Nr. 9. – 1974.-1980. lpp.
284. Dong H., Strawhecker K.E., Snyder J.F., Orlicki J.A., Reiner R.S., Rudie A.W. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl

- methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization// *Carbohydr Polym* – 2012. – Nr. 87. – 4. – 2488.-2495. lpp.
285. Olsson R.T., Kraemer R., Lopez-Rubio A., Torres-Giner S., Ocio M.J., Lagaron J.M. Extraction of Microfibrils from Bacterial Cellulose Networks for Electrospinning of Anisotropic Biohybrid Fiber Yarns// *Macromolecules* – 2010. – Nr. 43. – 9. – 4201.-4209. lpp.
286. Changsarn S., Mendez J. D., Shanmuganathan K., Foster E. J., Weder C., Supaphol P. Biologically Inspired Hierarchical Design of Nanocomposites Based on Poly(ethylene oxide) and Cellulose Nanofibers// *Macromol Rapid Comm* – 2011. – Nr. 32. – 17. – 1367.-1372. lpp.
287. Zhang Y., Yu J.R., Zhou C.J., Chen L., Hu, Z.M. Preparation, Morphology, and Adhesive and Mechanical Properties of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene/SiO₂ Nanocomposite Fibers// *Polym Compos* – 2010. – Nr. 31. – 4. – 684.-690. lpp.
288. Zhou C. J., Wang S. F., Zhang Y., Zhuang Q. X., Han Z. W. In situ preparation and continuous fiber spinning of poly(p-phenylene benzobisoxazole) composites with oligo-hydroxyamide-functionalized multi-walled carbon nanotubes// *Polymer* – 2008. – Nr. 49. – 10. – 2520.-2530. lpp.
289. Zhou C. J., Wang S. F., Zhuang Q. X., Han Z. W. Enhanced conductivity in polybenzoxazoles doped with carboxylated multi-walled carbon nanotubes// *Carbon* – 2008. – Nr. 46. – 9. – 1232.-1240. lpp.
290. Klatte F. German Patent Nr. – 281 877. – 1915.
291. Haehnel W., Herrmann W.O. U.S. Patent Nr. – 1672,156 – 1928.
292. Wang X., Chen X., Yoon K., Fang D., Hsiao B.S., Chu B. High Flux Filtration Medium Based on Nanofibrous Substrate with Hydrophilic Nanocomposite Coating// *Environ Sci Technol* – 2005. – Nr. 39. – 7684.-7691. lpp.
293. Bolto B., Tran T., Hoang M., Xie, Z. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes// *Prog Polym Sci* – 2009. – Nr. 34. – 969.-981. lpp.
294. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods// *Adv Polym Sci* – 2000. – Nr. 153. – 37.-65. lpp.
295. Choi Y., Simonsen J. Cellulose Nanocrystal-filled Carboxymethyl Cellulose Nanocomposites// *J Nanosci Nanotechnol* – 2006. – Nr. 6. – 3. – 633.-639. lpp.
296. de Mesquita J.P., Donnici C.L., Teixeira I.F., Pereira F.V. Bio-based nanocomposites obtained through covalent linkage between chitosan and cellulose nanocrystals// *Carbohydr Polym* – 2012. – Nr. 90. – 210.-217. lpp.
297. Angles M.N., Dufresne A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. 1. Structural Analysis// *Macromolecules* – 2000. – Nr. 33. – 22. – 8344.-8353. lpp.
298. Kai D., Liow S., Loh X. Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications// *Mater Sci Eng C* – 2014. – Nr. 45. – 659.-670. lpp.
299. Filatov Y., Budyka A., Kirichenko V. Electrospinning of micro- and nanofibers: fundamentals and applications in separation and filtration processes, Begell House, Inc, New York – 2007.

300. Internets – www.donaldson.com
301. Internets – www.espinnanotech.com
302. Na Y., Agnhage T., Cho G. Sound Absorption of Multiple Layers of Nanofiber Webs and the Comparison of Measuring Methods for Sound Absorption Coefficients// *Fibers Polym* – 2012. – Nr. 13. – 10. – 1348.-1352. lpp.
303. Fujihara K., Kotaki M., Ramakrishna S.. Guided bone regeneration membrane made of polycaprolactone/calcium carbonate composite nano-fibers// *Biomaterials* – 2005. – Nr. 26. – 19. – 4139.-4147. lpp.
304. Persano L., Camposeo A., Tekmen C., Pisignano D. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review// *Macromol Mater Eng* – 2013. – Nr. 298. – 5. – 504.-520. lpp.
305. Internets – www.dienst.net
306. Internets – www.finetextech.com
307. Internets – www.xanofi.com
308. Maļceva M., Vikmane M., Stramkale V. Changes of photosynthesis-related parameters and productivity of Cannabis sativa under different nitrogen supply// *Environmental and Experimental Biology* – 2011. – Nr. 9. – 61.-69. lpp.
309. Baltiņa I., Zamuška Z., Novēlotas kaņepju stiebru novākšanas ietekme uz šķiedru kvalitāti// *Materiālzinātne. Tekstila un apģērbu tehnoloģija* – 2010. – Nr.5, 194.-198.lpp. ISSN 1691-3132.
310. Poiša L., Adamovičš A., Stramkale V. Kaņepes (Cannabis sativa L.) - biomasas augs// Ražas svētki „Vecauce - 2009”: Latvijas Lauksaimniecības universitātei – 70. Zinātniskā semināra rakstu krājums. Jelgava: LLU, 2009, 53. - 56. lpp.
311. Overend R.P., Chornet E. Fractionation of Lignocellulosics by steam aqueous pretreatments// *Philos Trans R Soc Lond Ser A Math Phys Eng Sci* – 1987. – Nr. 321. – 1561. – 523.-536. lpp.
312. Гравитис Я. А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы// *Абзор Химия древесины* – 1987. – Nr. 5. – 3.-21. lpp.
313. Grāvītis J., Kukle S., Belkova L., Veveris A., Tupciauskas R., Putniņa A., Stikute A. Technical Hemp Fibres Treatment by Steam Explosion// *Proceedings of conference „From Forest and Agricultural Biomasses to High Added Value Products: Processes and Materials”* – 2011. – 173.-176. lpp. ISBN 9788895688657.
314. Kabir M., Wang H., Lau K., F. Cardona. Effects of chemical treatments on hemp fibre structure// *Appl Surf Sci* – 2013. – Nr. 276. – 13.-23. lpp.
315. Perelmans, V. *Ķīmiķa īsa rokasgrāmata*. Rīga: Liesma – 1965. – 550 lpp.
316. Cheng Q., Wang S., Rials T.G. Poly (vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication// *Compos A Appl Sci Manufac* – 2009. – Nr. 40. – 2. – 218.-224. lpp.
317. Adomavičiūte E. The influence of technological parameters of electrospinning process and poly(vinyl alcohol) solution characteristics on formation of nanofibres. Summary of PhD Thesis, Kaunas University of Technology, Lithuania – 2009. – 80 lpp.

318. Grigorjeva L. *Infrasarkanā Furje spektroskopija*, Rīga, Latvija: Latvijas Universitāte, Fizikas un matemātikas fakultāte, 2005. – 42. lpp.
319. Ahmetovs N. *Neorganiskā ķīmija*, – Rīga. Zvaigzne, 1978. – 124 – 478. lpp.
320. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optial properties and electronic stucture of amorphous germanium//*Physica Status Solidi* – 1966. – Nr. 15. – 627.- 637. lpp.
321. Segal L., Creely J.J., Martin J., Conrad C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the Xray diffractometer// *Text Res J* – 1959. – Nr. 29. – 786.-94. lpp.
322. Pyda M. The Advanced THERMAL Analysis System (ATHAS) Data Bank. Internets – <http://athas.prz.rzeszow.pl/Default.aspx?op=db>.
323. Вевери, А.Г., Эринш П.П., Калейне Д.А., Полманис А.Г., Вевери, Г.П., Кузмане Г.В. *Высокотемпературный автогидролиз древесины. 1. Сопоставление поведения древесины основных пород Латвийской ССР// Химия древесины – 1990. – Nr. 3. – 89. – 95. lpp.*
324. Tupciauskas R., Belkova L., Gravitis J. *Studies of Steam Exploded Fibres// Proceedings of the 6th meeting of the Nordic Baltic Network in Wood Material Science and Engineering – 2010. – P. Meier (ed.). Tallinn, Estonia, October 21-22, 185. lpp.*
325. Закис Г.Ф., Эриньш П.П., Калейне Д.А., Кузмане Г.В., Нейберте Б.Я., Андерсонс Б.А. *Высокотемпературный автогидролиз древесины. 4. Выделение березового лигнина автогидролиза// Химия древесины – 1990. – Nr. 4. – 63.-69. lpp.*
326. Gravitis J., Tupciauskas R., Abolins J., Veveris A. *Self-binding Boards and Lignin Adhesives from Steam-exploded Wood Biomass// Proceedings of the 11th European workshop on lignocellulosics and pulp – 2010. – August 16-19, Hamburg, Germany, 49.-52. lpp.*
327. Nelson M.L., O'Connor R.T. *Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II// J Appl Polym Sci – 1964. – Nr. 81. – 1325.-1341. lpp.*
328. Barros A.S., Mafra I., Ferreira D., Cardoso S., Reis A., Lopes da Silva J.A., Delgadillo I., Rutledge D.N., Coimbra M.A. *Determination of the degree of methylesterification of pectic polysaccharides by FT-IR using an outer product PLS1 regression// Carbohydr Polym – 2002. – Nr. 50. – 1. – 85.-94. lpp.*
329. Filippov M.P. *Practical infrared spectroscopy of pectic substances// Food Hydrocolloid – 1992. – Nr. 6. – 1. – 115.-142. lpp.*
330. Chatjigakis A.K., Pappas C., Proxenia N., Kalantzi O., Rodis P., Polissiou M. *FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes// Carbohydr Polym – 1998. – Nr. 37. – 4. – 395.-408. lpp.*
331. Manrique G.D. F.M. Lajolo. *FT-IR spectroscopy as a tool for measuring degree of methyl esterification in pectins isolated from ripening papaya fruit// Postharvest Biol Tech – 2002. – Nr. 25. – 1. – 99.-107. lpp.*

332. Kacurakova M., Wilson R.H. Developments in mid-infrared FT-IR spectroscopy of selected carbohydrates// *Carbohydr Polym* – 2001. – Nr. 44. – 4. – 291.-303. lpp.
333. Kamnev A.A., Colina M., Rodriguez J., Ptitchkina N.M., Ignatov V.V. Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources// *Food Hydrocolloid* – 1998. – Nr. 12. – 3. – 263.-271. lpp.
334. Ouajai S., Shanks A. Preparation, structure and mechanical properties of all-hemp cellulose biocomposites// *Compos Sci Technol* – 2009. – Nr. 69. – 13. – 2119.-2126. lpp.
335. Gandolfi S., Ottolina G., Riva S., Pedrocchi Fantoni G., Patel I. Complete chemical analysis of carmagnola hemp hurds and structural features of its components// *Bioresources* – 2013. – Nr. 8. – 2641.-2656. lpp.
336. Rio J., Gutierrez A., Rodriguez I.M. Composition of non-woody plant lignins and cinnamic acids by Py-GC/MS, Py/TMAH and FT-IR// *J Anal Appl Pyrol* – 2007. – Nr. 79. – 39.-46. lpp.
337. Wang B, Sain M., Oksman K. Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale// *Appl Compos Mater* – 2007. – Nr. 14. – 2. – 89.-103. lpp.
338. Qua E.H., Hornsby P.R., Sharma H.S.S. Preparation and characterisation of cellulose nanofibres// *J Mater Sci* – 2011. – Nr. 46. – 18. - 6029.-6045. lpp.
339. Yalcinkaya B., Callioglu F.C., Yener F. Measurement and analysis of jet current and jet life in roller electrospinning of polyurethane// *Textile Res. J.* – 2014. – 1.-9. lpp.
340. Medeiros E.S., Mattoso L.H., Ito E.N., Gregorski K.S., Robertson G.H., Offeman R.D., Wood D.F., Orts W.J. Electrospun nanofibers of poly (vinyl alcohol) reinforced with cellulose nanofibrils// *Polym Eng Sci* – 2008. – Nr. 2. – 3. – 231.-242. lpp.
341. Guirguis O.W., Moselhey M.T.H.. Optical study of poly (vinyl alcohol)/hydroxypropyl methylcellulose blends// *J Mater Sci* – 2011. – Nr. 46. – 17. – 5775.-5789. lpp.
342. Schmidt J., Heitner C. Use of diffuse reflectance UV visible spectroscopy to characterize chromophores in wood fibers// D.S. Argyropoulos (Ed.), *Advances in Lignocellulosics Characterization*, TAPPI Press, Atlanta, GA, 1999. – 179.-199. lpp.
343. Sriupayo J., Supaphol P., Blackwell J., Rujiravanit R. Preparation and characterization of α -chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with or without heat treatment// *Polymer* – 2005. – Nr. 46. – 5637.-5644. lpp.
344. Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na β montmorillonite nanocomposites// *Chem Mater* – 2000. – Nr. 12. – 2943.-2949. lpp.
345. Kongklang T., Tashiro K., Kotaki M., Chirachanchai S. Electrospinning as a new technique to control the crystal morphology and molecular orientation of

- polyoxymethylene nanofibers// J Am Chem Soc–2008.–Nr.130. – 15460.-15466. lpp.
346. Gaume J., Taviot-Gueho Ch., Cros S., Rivaton A., Thérias S., Gardette J.L. Optimization of PVA clay nanocomposite for ultra-barrier multilayer encapsulation of organic solar cells// Solar Energy Mater Sol Cel – 2012. – Nr. 99. – 240.-249. lpp.
347. O'Connor R. T., DuPre E. F., Mitcham D. Application of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part 1: physical and crystalline modifications and oxidation// Textile Res J – 1958. – Nr. 28. – 382.-392. lpp.
348. Lee J., Deng Y. Increased mechanical properties of aligned and isotropic electrospun PVA nanofiber webs by cellulose nanowhisker reinforcement// Macromol Res – 2012. – 20. – 1. – 76.-83. lpp.
349. Ma H., Burger Ch., Hsiao B.S., Chu B. Nanofibrous microfiltration membrane based on cellulose nanowhiskers// Biomacromolecules – 2012. – Nr. 13. – 1. – 180.-186. lpp.
350. Kang Y., Ahn Y., Lee S.H., Hong J.H., Ku M.K., Kim H. Lignocellulosic nanofiber prepared by alkali treatment and electrospinning using ionic liquid// Fiber Polym – 2013. – Nr. 14. – 4. – 530.-536. lpp.
351. Wang Y., Oksuz M., Onen A., Ucar M., Demir A. Thermal and mechanical properties of composite nanofiber webs and films containing cellulose nanowhiskers// Text Res J – 2013. – Nr. 83. – 1335.-1344. lpp.