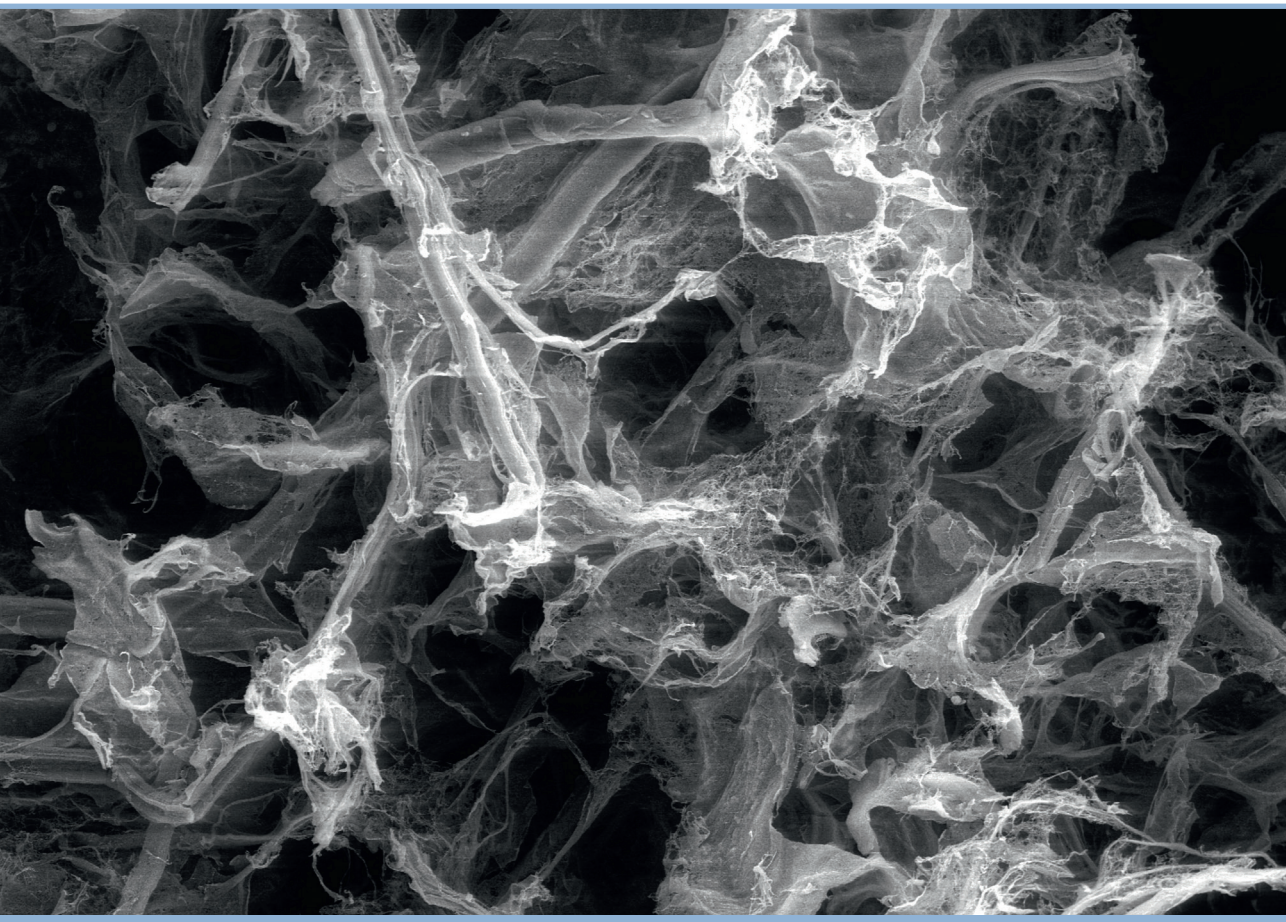
RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Sergejs Beļuns

BIOIEDVESMOTI KOKSNI ATDARINOŠI MATERIĀLI, REKOMBINĒJOT CELULOZI, HEMICELULOZI UN LIGNĪNU

Promocijas darba kopsavilkums



RTU Izdevniecība
Rīga 2024

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte
Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūts

Sergejs Beļuns
Doktora studiju programma "Ķīmija, materiālzinātne un tehnoloģijas"

BIOIEDVESMOTI KOKSNI ATDARINOŠI MATERIĀLI, REKOMBINĒJOT CELULOZI, HEMICELULOZI UN LIGNĪNU

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji
profesors *Dr. sc. ing.*
SERGEJS GAIDUKOVS
profesors *Ph. D.*
VIJAY KUMAR THAKUR

RTU Izdevniecība
Rīga 2024

Beļuns, S. Bioiedvesmoti koksni atdarinoši materiāli, rekombinējot celulozi, hemicelulozi un lignīnu. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2024. 64 lpp.

Publicēts saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-02" 2024. gada 19. februāra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.2/2.

Materiālu izpēte, sagatavošana un testēšana tika veikta Rīgas Tehniskās universitātes Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūtā.

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

POLIMĒRMATERIĀLU INSTITŪTS

Promocijas darba pētījums tapis ar Latvijas Zinātnes padomes projekta "*RealHLC Nr.lzp-2019/1-0390*" atbalstu.

FLPP FUNDAMENTAL AND APPLIED RESEARCH PROJECTS

Latvijas Zinātnes padome

Promocijas darba pētījums tapis ar Rīgas Tehniskās universitātes Doktorantūras grantu programmas atbalstu.

Promocijas darba pētījums tapis ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Rīgas Tehniskās universitātes un BA Biznesa un finanšu augstskolas projektā Nr. 8.2.2.0/20/I/008 "Doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskajās specializācijas jomās". Darbības programmas "Izaugsme un nodarbinātība" 8.2.2. specifiskais mērķis "Stiprināt augstskolu akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās".

Vāka attēla autors Sergejs Beļuns

https://doi.org/10.7250/9789934370700
ISBN 978-9934-37-070-0 (pdf)

PATEICĪBAS

Sirsnīgs paldies manai ģimenei, kuras pastāvīgā mīlestība, atbalsts un pacietība ir bijusi mana ceļojuma pamatā!

Liels paldies manam darba vadītājam Sergejam Gaidukovam par viņa neatlaidīgo vadību, uzmundrinājumu un pacietību, ko viņš sniedza šī procesa laikā! Patiess paldies visiem maniem kolēģiem, kuru līdzdalība un ieguldījums ir bijis nenovērtējams! Īpašs paldies un pateicība manam mīļajam draugam Oskaram Platniekam par morālo atbalstu un vadību! Paldies recenzentiem par viņu ieskatu, ieteikumiem un norādījumiem!

Esmu ļoti pateicīgs Rīgas Tehniskās universitātes Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas (polimērmateriālu) institūtam, kā arī Latvijas Zinātnes padomei un Eiropas Sociālajam fondam par visām man sniegtajām iespējām doktorantūras studiju laikā.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2024. gada 10. jūnijā plkst. 10.00 Rīgas Tehniskās universitātes Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultātē, Paula Valdena ielā 7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr. sc. ing. Jānis Rižikovs,
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts, Latvija

Asociētais profesors *Dr. Eero Kontturi*,
Ālto Universitāte, Somija

Asociētais profesors *Dr. Darshil U. Shah*,
Kembridžas Universitāte, Apvienotā Karaliste

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Sergejs Beļuns ……. (paraksts)

Datums: ……

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, tā kopējais lappušu skaits ir 139. Promocijas darba kopsavilkums ietver ievadu, literatūras apskatu; materiālus un metodes, rezultātus un diskusiju, secinājumus, 52 attēlus, 15 tabulas. Literatūras sarakstā ir 240 avoti.

SATURS

IEVADS 8
Darba mērķis 9
Darba uzdevumi 9
Aizstāvamās tēzes 9
Darba zinātniskā nozīme 9
Darba praktiskā nozīme 10
Darba aprobācija *Scopus* un *Web of Science* indeksētos rakstos 10
Citi zinātniskie raksti, kas saistīti ar šī pētījuma virzienu 11
Dalība starptautiskās konferencēs 11
1. Literatūras apskats 13
1.1. Ilgtspējīgas sinerģijas: biopolimēru loma funkcionālo materiālu inovācijā 13
1.2. Biopolimēru pārstrāde funkcionālos materiālos 13
2. Materiāli un metodes 15
2.1. Materiāli 15
2.2. Testēšanas metodes 19
3. Eksperimentālā daļa 25
3.1. Tīra celulozes nanopapīru ražošana, iekļaujot lignīnu un ksilānu kā ilgtspējīgas piedevas 25
3.1.1. Stiepes īpašības 25
3.1.2. Termooksidatīvā stabilitāte 27
3.1.3. Siltumvadītspēja 27
3.1.4. Kopsavilkums 29
3.2. Lignīns un ksilāns kā robežvirsmas inženierijas piedevas, lai uzlabotu ilgtspējīgu celulozes nanopapīru izturību pret vidi 30
3.2.1. UV starojuma un siltuma ietekme uz stiepes īpašībām 30
3.2.2. Strukturālā analīze 31
3.2.3. *FTIR* spektroskopija 33
3.2.4. Mitruma ietekme uz stiepes īpašībām 35
3.2.5. Kopsavilkums 36
3.3. Ilgtspējīga kaņepju bioplastmasa ar pielāgojamām īpašībām, izmantojot atgriezenisku celulozes termisko šķērssaistīšanos 37
3.3.1. Termiskās stabilitātes un šķērssaistīšanās raksturojums 37
3.3.2. Struktūra un morfoloģija 39
3.3.3. Stiepes īpašības un ūdens noturība 40
3.3.4. Depolimerizācija un pārstrāde 41
3.3.5. Kopsavilkums 42
3.4. No koksnes un kaņepju biomasas atliekām līdz ilgtspējīgām nanocelulozes putām 43
3.4.1. Struktūras raksturojums 43
3.4.2. Rentgenstaru difrakcijas (*XRD*) analīze 44

3.4.3. Termiskā analīze 44
3.4.4. Putu morfoloģijas raksturojums 45
3.4.5. Spiedes īpašības 46
3.4.6. Siltumvadītspējas īpašības 48
3.4.7. Kopsavilkums 49
3.5. Ilgtspējīgu daudzfunkcionālu putu izstrāde absorbcijai un izolācijai no kaņepēm, lignīna, ksilāna, pektīna un glicerīna, izmantojot citronskābes šķērssaistīšanu pieņemts) 50
3.5.1. Ķīmiskā mijiedarbība 50
3.5.2 Morfoloģija 50
3.5.3. Mehāniskās īpašības 51
3.5.4. Absorbcijas raksturojums 54
3.5.5. Siltumvadītspēja 55
3.5.6. Kopsavilkums 57
Secinājumi 58
Literatūra un informācijas avoti 59

SAĪSINĀJUMI

CA	citronskābe
CI	kristalizācijas pakāpe
CNF	celulozes nanofibrillas
CNP	celulozes nanopapīrs
DI	dejonizēts ūdens
FESEM	lauka emisijas skenējošā elektronu mikroskopija
FFD	pilnais faktoriālais dizains
FTIR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
G	glicerīns
H	kaņepe
L	lignīns
NC	nanoceluloze
NFC	nanofibrilēta celuloze
NP	nanopapīrs
P	pektīns
PEG	polietilēnglikols
RH	relatīvais mitrums
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
STEM	skenējošā transmisijas elektronu mikroskopija
TGA	termogravimetriskā analīze
WAXD	platleņķa rentgena difrakcija
WM	koka atdarinošs
m%	masas procenti
X	ksilāns

IEVADS

Jaunākie sasniegumi ilgtspējīgu materiālu jomā galvenokārt vērsti uz kompozītmateriāliem, kuros izmanto atjaunojamās biomasas šķiedras, īpaši celulozi. Šis biopolimērs, kas iegūts no augu šķiedrām, ir bioloģiski noārdāms, atjaunojams un piemērots nanomēroga materiālu ražošanai. Šīs īpašības padara to ideāli piemērotu kompozītu materiālu iegūšanai, nodrošinot augstu stiprības un svara attiecību dažādiem lietojumiem. Jaunākie pētījumi par nanokompozītiem, kas satur nanocelulozi (t. s. nanolignocelulozi), ir parādījuši daudzpusīgu potenciālu, un tā rezultātā ir izstrādāti uzlaboti materiāli – geli, plēves un putas. Turklāt pieaug interese par biomimētiskajiem materiāliem jeb koksnei līdzīgiem kompozītmateriāliem, kas izgatavoti no celulozes, hemicelulozes un lignīna.

Šī promocijas darba pamatā ir nanocelulozes un nanolignocelulozes ieguve un manipulācijas ar to. Jāatzīmē, ka nanoceluloze un nanolignoceluloze atšķiras tikai ar celulozes saturu nanošķiedrās, ko var regulēt ar ķīmisko apstrādi; un turpmāk darbā tā tiks apzīmēta ar abreviatūru NFC (nanofibrilēta celuloze; angļu valodā plaši lietots termins – *nanofibrillated cellulose*). Biomasas avoti ietver papīra makulatūras celulozi, koksnes putekļus un lauksaimniecības atliekas, piemēram, kaņepju stublājus. Šis process ietver arī komerciāli izdalītu biopolimēru, piemēram, hemicelulozes (ksilāna) un lignīna, izmantošanu. Pēc tam šie biopolimēri tiek rūpīgi apvienoti kontrolētās proporcijās, lai izveidotu kompozītmateriālus, kas līdzinās dabiskā koka sastāvam. Pētījumā tiek pētītas divas galvenās materiālu sagatavošanas metodes – koksnes atdarinošu kompozītmateriālu plāno kārtiņu (nanopapīru) izveide un zema blīvuma putu izstrāde. Abas pieejas ietver modernas pagatavošanas metodes, piemēram, celulozes ķīmisko modifikāciju, nanofibrilāciju un sajaukšanu ar citiem bioloģiski noārdāmiem polimēriem, demonstrējot novatoriskās pieejas ilgtspējīgu kompozītmateriālu radīšanā. Pētījumu var iedalīt četros galvenajos posmos.

1. posms – nanopapīru izstrāde no nanocelulozes, un lignīna un ksilāna kā modifikatoru ietekmes izpēte. Novērtējot, kā vides faktori, piemēram, UV starojums un mitrums, ietekmē celulozes nanopapīra kompozītmateriālus.

2. posms – ilgtspējīgas bioplastmasas izstrāde no kaņepju stublājiem. Šis posms ietvēra regulējamu īpašību radīšanu, izmantojot atgriezenisku lignocelulozes termisko šķērssaistīšanu. Tika izmantots maisījums ar glicerīnu, ksilānu, citronskābi un polietilēnglikolu (PEG), kas ļauj pielāgot īpašības no trausla līdz mīkstam.

3. posms – no koksnes putekļiem un kaņepju stublāju atliekām tika izgatavotas zema blīvuma putas. Šīs putas ar blīvuma diapazonu no 2 mg/cm^3 līdz 36 mg/cm^3, tika analizētas attiecībā uz mehānisko spiedes izturību, porainību, siltumvadītspēju un morfoloģiju, norādot to lietojuma iespējas.

4. posms – pēdējā posmā tiek apskatīta ilgtspējīgu, daudzfunkcionālu putu izveide, to funkcionalizācija, izmantojot kaņepju stublāju atliekas un citus bioloģiskas izcelsmes materiālus, piemēram, lignīnu, ksilānu, pektīnu, glicerīnu un citronskābi. Šīm putām piemīt dažādas morfoloģijas, blīvums, augsta porainība un absorbcijas spējas, dažas no tām ir hidrofobas un pielāgojamas pēc struktūras, piemērotas termiskai izolācijai, filtrēšanai un ūdens vides attīrīšanai.

Darba mērķis

Galvenais mērķis ir sagatavot un izpētīt sistēmiski advancētus biopolimēru materiālus, izmantojot atjaunojamas izejvielas kā nanolignocelulozi, hemicelulozi un lignīnu, kas iegūti no biomasas atliekām, izmantojot izejvielu komponentu rekombinācijas stratēģiju, kā arī ieviešot papildu zaļās ķīmijas sintēzes metodes izejvielu komponentu funkcionalizācijai un šķērssaistīšanai, lai pielāgotu iegūto koksnes atdarinošo materiālu, piemēram, plēvju un putu, aprites un ekspluatācijas īpašības.

Darba uzdevumi

1. Iegūt nanolignocelulozi no dažādiem biomasas atlieku avotiem ar mikrofluidizācijas metodi.
2. Izstrādāt zaļās ķīmijas metodes nanolignocelulozes funkcionalizācijai un šķērssaistīšanai ar biopolimēriem, lai sistēmiski regulētu iegūtās bioplastmasas struktūru un īpašības.
3. Izstrādāt nanolignocelulozes papīru, bioplastmasas plēves un putas (sūkļus), iedvesmojoties no koka struktūras, kas nākotnē potenciāli var aizstāt fosilos materiālus.
4. Apstiprināt iegūto lignocelulozes bioplastmasas materiālu īpašības un struktūras saistību.

Aizstāvamās tēzes

1. Nanolignocelulozi, kas ekstrahēta un apstrādāta no kaņepes un bērza koksnes biomasas, var rekombinēt ar hemicelulozi un lignīnu un pārstrādāt koksni atdarinošos biopolimēra papīros, plēvēs un putās (sūklīšos).
2. Nanocelulozes papīra un putu struktūru var regulēt, pielāgojot lignīna un hemicelulozes saturu, kā arī ar zaļās ķīmijas funkcionalizāciju un šķērssaistīšanu.
3. Dažādas ksilāna, lignīna un nanolignocelulozes komponentu attiecības un citronskābes šķērssaistīšanas un dikumilperoksīda iniciatora saturs var sistemātiski ietekmēt plēves bioplastmasas veiktspēju un apriti.
4. Putām (sūkļiem) ir pielāgojamas struktūras īpašības (no mīkstām līdz stingrām), un tās var lietot siltumizolācijā, filtrēšanas sistēmās un vides attīrīšanā, kā arī tām iespējami citi izmantošanas veidi.

Darba zinātniskā nozīme

Jaunā koksni atdarinošā lignoceluloze veido biopolimēru materiālus, piemēram, putas, plēves un papīru ar regulētu struktūru un pielāgojamām veiktspējas īpašībām. Izstrādātajiem 100 % biomateriāliem ir ļoti plašs lietojums dažādu iepakojumu, pārklājumu, sorbentu un būvmateriālu ražošanā, lai aizstātu fosilās izcelsmes plastmasu.

Darba praktiskā nozīme

1. Lauksaimniecības atlieku un papīra atkritumu (veicot priekšapstrādi) materiālu pārveidošana vērtīgos kompozītmateriālos demonstrē ilgtspējīgu pieeju resursu izmantošanai.
2. Izstrādājot koksnei līdzīgus kompozītmateriālus, var iegūt vieglākus, augstas veiktspējas materiālus izmantošanai dažādās nozarēs.
3. Bioplastmasa uz kaņepju bāzes rada videi draudzīgu alternatīvu tradicionālajai plastmasai.
4. Lignocelulozes putu ražošana piedāvā zaļu aizstājēju tradicionālajiem polimēru izolācijas vai iepakojuma materiāliem.

Darba aprobācija *Scopus* un *Web of Science* indeksētos rakstos

Literatūras apskats

1. Platnieks, O., **Beluns, S.**, Briede, S., Jurinovs, M., Gaidukovs, S. Cellulose synergetic interactions with biopolymers: Functionalization for sustainable and green material design (2023), Industrial Crops and Products, 204, 117310. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117310.
   3.1. nodaļa
2. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S., Platnieks, O., Barkane, A., Gaidukova, G., Grase, L., Nabels-Sneiders, M., Kovalovs, A., Thakur, V. K. Clean manufacturing of cellulose nanopapers by incorporating lignin and xylan as sustainable additives (2022), Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 3, 00207. DOI: 10.1016/j.carpta.2022.100207.
   3.2. nodaļa
3. **Beluns, S.**, Platnieks, O., Gaidukovs, S., Starkova, O., Sabalina, A., Grase, L., Thakur, V. K., Gaidukova, G. Lignin and xylan as interface engineering additives for improved environmental durability of sustainable cellulose nanopapers (2021), International Journal of Molecular Sciences, 22 (23), 2939**.** DOI: 10.3390/ijms222312939.
   3.3. nodaļa
4. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S., Platnieks, O., Grase, L., Gaidukova, G., Thakur, V. K. Sustainable hemp-based bioplastics with tunable properties via reversible thermal crosslinking of cellulose (2023), International Journal of Biological Macromolecules, 242, 125055. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125055.
   3.4. nodaļa
5. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S., Platnieks, O., Gaidukova, G., Mierina, I., Grase, L., Starkova, O., Brazdausks, P., Thakur, V.K. From wood and hemp biomass wastes to sustainable nanocellulose foams (2021), Industrial Crops and Products, 170, 113780. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113780.
   3.5. nodaļa

6. **Beluns, S.**, Platnieks, O., Jurinovs, M., Buss, R., Gaidukovs, S., Orlova, L., Starkova, O. Thakur, V.K. Sustainable Foams from Hemp, Lignin, Xylan, Pectin, and Glycerol: Tunable via Reversible Citric Acid Crosslinking for Absorption and Insulation Applications (2024), Giant, **(pieņemts)**.

Citi zinātniskie raksti, kas saistīti ar šī pētījuma virzienu

1. **Beluns, S.**, Platnieks, O., Sevcenko, J., Jure, M., Gaidukova, G., Grase, L., Gaidukovs, S. Sustainable Wax Coatings Made from Pine Needle Extraction Waste for Nanopaper Hydrophobization (2022), Membranes, 12 (5), 537. DOI: 10.3390/membranes12050537.
2. Budtova, T., Aguilera, D. A., **Beluns, S.**, Berglund, L., Chartier, C., Espinosa, E., Gaidukovs, S., Klimek-kopyra, A., Kmita, A., Lachowicz, D., Liebner, F., Platnieks, O., Rodríguez, A., Navarro, L. K. T., Zou, F., Buwalda, S.J. Biorefinery approach for aerogels (2020), Polymers, 12 (12), 2779, pp. 1–63. DOI: 10.3390/polym12122779.

Dalība starptautiskās konferencēs

1. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. Lignocellulose based aerogel preparation from wood and hemp waste materials. No: RTU 61st International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry 2020". Latvia, Riga, October 23, 2020. Online, Oral presentation.
2. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. Biobased low density and high porosity lignocellulose composite materials from wood and hemp waste. Functional Materials and Nanotechnologies FM&NT-2020. Lithuania, Vilnius, November 23–26, 2020. Online, Poster.
3. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. Xylan/Lignin modified biocomposites from lignocellulose waste. 1st Greenering international conference. Portugal, Costa da Caparica, February 15–16, 2021. Online, Poster.
4. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. Sustainable ultralight and completely biobased lignocellulose foams from waste cellulosic nanomaterials. Training school "Advanced Technologies for the processing and characterization of nanostructured materials". July 5–6, 2021. Online, Oral presentation.
5. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. Sustainable ultralight foams from wood and hemp waste cellulosic nanomaterials for thermal insulation applications. Conference: Aerogel Industry-Academia Forum. July 13–15, 2021. Online, Poster.
6. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. Biobased lignocellulose composite cryogels from hemp waste. 7th International Polysaccharide Conference. France, Nantes, October 11–15, 2021. Poster.
7. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S., Platnieks, O., Barkane, A. Lignin and Xylan addition to cellulose nanopaper – a sustainable solution to improve properties. No: RTU 62nd International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry 2021". Latvia, Riga, October 22, 2021. Online, Oral presentation.

8. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. From hemp stalk waste to porous wood-mimic foams. 5th EPNOE Junior Scientist Meeting 2022. Portugal, Aveiro, September 8–9, 2022. Poster.
9. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. Ultralightweight biobased foams from hemp stalk waste with tunable mechanical properties and shape recovery effect. 7th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Italy, Girona, October 19–22, 2022. Poster.
10. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S., Paltnieks, O. Thermally crosslinked Hemp-based cellulose bioplastics with tunable properties and reversible reaction. Nordic Polymer Days 2023. Denmark, Kopenhagen, May 8–10, 2023. Poster.
11. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S., Paltnieks, O. Thermally crosslinked cellulose bioplastics derived from hemp with tunable properties and reversible reaction. Renewable Resources & Biorefineries RRB 2023. Latvia, Riga, May 31–June 2, 2023. Poster.
12. **Beluns, S.**, Gaidukovs, S. Wood mimic composites from cellulose, hemicellulose and lignin. No: RTU 64th International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry 2023". Latvia, Riga, October 6, 2023. Oral presentation.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Ilgtspējīgas sinerģijas: biopolimēru loma funkcionālo materiālu inovācijā

Biopolimēri mūsdienās pamazām kļūst par ekonomiski kritiski svarīgām izejvielām [1, 2]. Tas notiek, tuvojoties neizbēgamajiem fosilo resursu ierobežojumiem. Resursu un enerģijas ražošanas efektivitāte ir divas nozīmīgas problēmas, ar kurām saskaras pasaules ekonomika. Tas iezīmē mūsdienīgu pieeju, t. i., lielākas vērtības iegūšanu no atkritumiem un blakusproduktiem un efektīvu pārstrādes ceļu izveidi, lai atgūtu enerģiju, un laiku, ko izmanto bioloģiskās un ķīmiskās ražošanas sistēmās [2, 3]. Turklāt pusgadsimtu ilgā plašā fosilās izcelsmes polimēru izmantošana ir atstājusi milzīgu daudzumu bioloģiski nenoārdāma piesārņojuma. Turpretī plaša ķīmiskās apstrādes izmantošana ir izraisījusi toksisku ķīmisko vielu uzkrāšanos vidē [4]. Šo un citu iemeslu dēļ biopolimēri kā atjaunojams, netoksisks un bioloģiski noārdāms materiālu avots ir nokļuvuši mūsdienu materiālzinātnes un ķīmijas inženierijas fokusā. Jaunākās tendences dažādos materiālos, piemēram, hidrogelos [5, 6], aerogelos [7, 8], plēvēs [9, 10] un šķiedrās [11, 12] liecina par arvien lielāku pētījumu skaitu, kas koncentrējas uz biopolimēru centrētām sistēmām.

Plaši pieejamos dabiskos biopolimērus var iedalīt trīs lielās grupās – polisaharīdi, polifenoli un proteīni. Dažādu kultūraugu polisaharīdi un lignīns ir pieejams kā ievērojamākais polifenolu pārstāvis, tāpēc arvien vairāk zinātnieku pēta šīs salīdzinoši lētās un atjaunojamās biomasas atliekas [13]. Ir jāmaina izejvielu novākšanas pieeja, kultūraugi ir jādefinē kā daudzfunkcionāli augi, kur katrai sadaļai ir potenciāls lietojums. Turklāt, ņemot vērā prasību pēc progresīvākiem funkcionāliem materiāliem, izolēta materiāla koncepcija tiek pakāpeniski atcelta. Vairāk pētījumu ir veltīti augšupējiem procesiem un dažādu biopolimēru nozīmei un to sinerģiskās mijiedarbības izpratnei dzīvos organismos [14]. Šī pieeja sakrīt ar strauji augošo bakteriālās celulozes un nanocelulozes izmantošanas popularitāti materiālu sagatavošanā [15, 16]. Biopolimēri ir sarežģītāki nekā to sintētiskie analogi. Tomēr, attīstoties modelēšanas, nanotehnoloģiju un pat mākslīgā intelekta skaitļošanas jaudai, izpratne par molekulāro mijiedarbību un hierarhisko sakārtojumu strauji pieaug. Katru gadu pieaug pētījumu skaits, kuros analizēta biopolimēru robežvirsmu mijiedarbība [17] un radīti optimāli ceļi biopolimēru tīklu izveidei [18].

1.2. Biopolimēru pārstrāde funkcionālos materiālos

Izstrādājot un integrējot biopolimērus dažādos materiālos, jāņem vērā biopolimēru īpašības. Biopolimēri veido spēcīgas starpmolekulārās saites, sāk noārdīties salīdzinoši zemā temperatūrā, tos bieži ir grūti izšķīdināt lielos daudzumos. Tādējādi klasiskā termoplastiskā apstrāde nav piemērota metode biopolimēru materiālu sagatavošanai, lai gan ir zināmi daži risinājumi, kas atdarina šīs plastmasas īpašības, piemēram, termoplastiskā ciete. Šķīdinātāju gadījumā bieži vien ir kompromisi starp kvalitāti, efektivitāti, cenu un toksicitāti. Nesen populāras kļuvušas zaļākas celulozes šķīdināšanas iespējas, piemēram, sārmu/urīnvielas

šķīdums [19–21]. Plaši tiek pētītas arī tādas iespējas kā jonu šķidrumi un dziļie eutektiskie šķīdinātāji [22–24].

Pētījumi par materiāliem, kas sagatavoti no biopolimēru suspensijām, bieži uzrāda mehāniskās un morfoloģiskās īpašības, kas ir salīdzināmas ar šķīstošās celulozes pieejas īpašībām, īpaši, ja tiek izmantotas nanodaļiņu suspensijas [25]. Biopolimēru suspensiju izmantošana ar ūdeni kā šķidru vidi parasti ir vēlama kā zaļš, lēts un netoksisks ceļš. Par priekšrocību var uzskatīt ūdeni, kas neizšķīdina, bet uzbriedina biopolimērus fiziski šķērssaistītu polimēru tīklu dēļ. Ķīmisko šķērssaistīšanu parasti izmanto, lai kontrolētu pielāgoto īpašību galīgo struktūru [26]. Šie šķērssaistītie ar ūdeni uzbriedinātietīkli, ko bieži sauc par hidrogeliem, ir radījuši milzīgu interesi biomedicīnas pētījumu jomā, taču tie izmantojami arī citiem lietojumiem, piemēram, sorbentiem, sensoriem, uz stimuliem reaģējošām ierīcēm un citiem [27, 28]. Aerogeli vai putas, kas bieži veidoti no geliem vai hidrogeliem, ir īpaša pielāgojamu, vieglu, augstas īaptnējās virsmas laukuma un zemas siltuma vadītspējas materiālu klase [29]. Aerogela pulveri var izmantot kā zāļu atbrīvošanas līdzekli, savukārt tipiski lietojumi ietver siltuma vai skaņas izolāciju, sorbciju, katalizatoru nesējus, sensorus, uz stimuliem reaģējošas ierīces un citus [30, 31].

Šķiedras ir būtisks materiāla veids, kas pakāpeniski atgriežas pie savas bioloģiskās un bioloģiski noārdāmās izcelsmes. Atgriešanās pie šķiedrām, kuru pamatā ir biopolimēri, ir vērsta uz bioloģiski saderīgu un bioloģiski noārdāmu kompozītmateriālu radīšanu. Šķiedru, kas iegūtas no atjaunojamiem avotiem, mērķis ir cīnīties pret fosilo polimēru piesārņojumu un neatjaunojamiem un enerģiju prasīgiem procesiem, ko plaši izmanto stikla un oglekļa šķiedru ražošanai [32]. Daudzpusīgas un bioloģiski noārdāmas polimēru plēves varētu aizstāt arī fosilās plastmasas iepakojumu. Tas ir īpaši svarīgi, jo iepakojums un vienreizējās lietošanas plastmasas izstrādājumi bieži nonāk nepareizās atkritumu plūsmās, tos ir grūti pārstrādāt, un tie veicina atkritumu poligonu pieaugumu [33]. Tomēr biopolimēru plēves neaprobežojas tikai ar šādiem lietojumiem, un tās var izmantot moderniem elektrovadošiem materiāliem, audu atgūšanai, ādas pretestības sensoriem un citiem lietojumiem [34].

Biopolimēru materiāli tiek plaši pētīti biomedicīnas jomās, ņemot vērā to augsto pievienoto vērtību un bioloģisko saderību, piemēram, hidrogela konsistence un ūdens uzņemšana var atdarināt dzīvos audus [35]. Biopolimēru šķiedru paklāji un plēves ir lieliskas pamatnes audu atjaunošanai [36, 37]. Visu veidu biopolimēru materiāli tiek izmantoti tādā vai citādā veidā, lai piegādātu aktīvo zāļu savienojumus [38, 39]. Lai gan šie ir tikai daži biomedicīnas lietojumu piemēri, galvenais biopolimēru materiālu jomas potenciāls un izaugsme ir vērsta uz nozarēm, kurās plaši dominē parastie polimēri un kompozītmateriāli, piemēram, līmvielas, automobiļu rūpniecība, elektronika, iepakojums, būvniecība utt.

2. MATERIĀLI UN METODES

2.1. Materiāli

Celulozes un lignocelulozes avots

Augstas tīrības pakāpes celuloze tika iegūta no veca, neizmantota laboratorijas filtrpapīra. Papīrs tika sasmalcināts, izmantojot *Retsch SM300*, sieta izmērs – 2,00 mm. Process tika atkārtots ar 0,25 mm sietu, abos gadījumos dzirnavu rotācijas ātrums bija 1500 apgr./min. Samaltais papīrs tika izmantots bez turpmākas attīrīšanas un apstrādes.

Kaltēti *Santhica 27* šķirnes kaņepju stublāji tika iegūti privātā saimniecībā Latvijā kā pirmreizējās pārstrādes atliekas. Kaņepju stublāju smalcināšanai tika izmantotas griezējdzirnavas *Retsch SM300* (*Retsch GmgH*, Hāna, Vācija). Pirmajā smalcināšanas ciklā izmantotā sieta izmērs bija 4,00 mm, kam sekoja otrais un trešais smalcināšanas cikls, kuros tika izmantoti attiecīgi 0,25 mm un 0,12 mm izmēra sieti. Dzirnavas tika manuāli papildinātas, un visā procesa laikā rotācijas ātrums tika iestatīts 1500 apgr./min.

Koksnes putekļu milti tika iegūti no Latvijas bērza saplākšņa ražotāja AS "Latvijas finieris" kā saplākšņa slīpēšanas procesā radušās rūpnieciskās atliekas, un tālāk tie tika izmantoti bez apstrādes.

Citas ķīmiskās vielas

Lignīna suspensijas pagatavošanai bez turpmākas attīrīšanas tika izmantots nātrija hidroksīds (NaOH). *Kraft* lignīns tika iegādāts no "*Merck KGaA*" (Darmštate, Vācija) un tālāk izmantots bez papildu apstrādes. Dižskābarža ksilāns tika iegādāts no "*Carl Roth GmbH*" (Karlsrūe, Vācija). "*Merck KGaA*" (Darmštate, Vācija) nodrošināja *PEG 300* (polietilēnglikolu), ābolu pektīnu, glicerīnu, citronskābi (*CA*), terc-butanolu un dikumilperoksīdu. Visi procesi un paraugu sagatavošana tika veikta ar dejonizētu (*DI*) ūdeni.

Nanofibrilēta celuloze un lignoceluloze

Nanopapīra ražošanai nanofibrilētā celuloze un nanofibrilētā lignoceluloze tika sagatavota, izkliedējot 1 m% samalta papīra vai samaltu kaņepju dejonizētā ūdenī. Abas celulozes turpmāk tiek apzīmētas kā NC vai NFC . Iegūtā ūdens suspensija tika sajaukta parastā virtuves blenderī (800 W) un pēc tam izlaista caur mikrofluidizatoru (*LM20*, *Microfluidic*, ASV), kas aprīkots ar kameru *H210Z* (200 μm). Lai palielinātu defibrilācijas pakāpi, tika izmantoti pieci cikli. Iestatītais sūkņa spiediens – 30 000 psi.

Lignocelulozes putu ražošanā tika izmantota sārma apstrāde, lai no izejmateriāliem atdalītu lignīnu, hemicelulozi un citas necelulozes vielas un lai atvieglotu mehāniskās defibrilācijas procesu. Atsevišķi koksnes putekļi un kaņepes tika iegremdētas 5 m% NaOH šķīdumā (celulozes un NaOH šķīduma attiecība bija 1 : 8) nerūsējošā tērauda katlā un karsētas līdz 80 °C trīs stundas, nepārtraukti maisot. Pēc tam šķīdums tika uzmanīgi noliets, aizstāts ar svaigu un atstāts uz nakti istabas temperatūrā, nepārtraukti maisot. Pēc apstrādes koksnes un kaņepju daļiņas tika filtrētas un mazgātas ar dejonizētu ūdeni, līdz putriņas pH sasniedza ūdens vērtības (aptuveni 7, 0). Iegūtā putriņa tika žāvēta laboratorijas krāsnī 50 °C temperatūrā. Kaņepēs

celulozes saturs bija ap 68 % un 89 %, savukārt koksnes paraugos pirms un pēc apstrādes – attiecīgi ap 40 % un 57 % [61].

Nanolignocelulozes suspensijas ar koncentrāciju 0,2 m%; 0,5 m% un 1,0 m% tika pagatavotas no sārmu apstrādātas koksnes un kaņepju pulveriem, atkārtoti disperģējot tos dejonizētā ūdenī, aktīvi maisot astoņas stundas. Iegūtās ūdens suspensijas tika izlaistas caur mikrofluidizatoru (*LM20*, *Microfluidic*, ASV) ar kameru *H210Z* (200 μm), kā aprakstīts iepriekš. Augstas celulozes koncentrācijas dispersijas aizsprosto aparātu, tāpēc 3,0 m% tika iegūti no 1,0 m% suspensijas, iztvaicējot lieko ūdeni 80 °C temperatūrā, nepārtraukti maisot, līdz tika sasniegta vēlamā koncentrācija.

4. fāzes pētījumam, izmantojot dejonizētu ūdeni, tika sagatavota ūdens suspensija, kas satur 1,5 m% maltu kaņepju (bez ķīmiskas apstrādes). Šī suspensiju divas minūtes tika sajaukta parastajā 800 W virtuves blenderī, pēc tam apstrādāta mikrofluidizatorā. Iestatītais mikrofluidizatora spiediens – 30 000 psi. Materiālam tika veikti pieci caurlaides cikli, lai nodrošinātu vienmērīgu defibrilāciju. Procesa rezultātā tika iegūta 86 ± 41 nm izmēra kaņepju NFC.

Lignīna un ksilāna šķīduma pagatavošana

50 g *kraft* lignīns vispirms tika suspendēts 470 ml dejonizētā ūdens un magnētiski maisīts vienu stundu 85 °C temperatūrā. Suspensija tika stabilizēta līdz pH 10, izmantojot stipru sārma šķīdumu (NaOH). Tika iegūta tumša, viendabīga suspensija ar lignīna koncentrāciju 10 m% (pielāgota ar iztvaikošanu). 4. fāzes pētījumam šī suspensija pēc tam tika nofiltrēta caur vidēja lieluma poru laboratorijas filtrpapīru, izmantojot Buhnera piltuvi, Bunsena kolbu un vakuumsūkņa sistēmu. Otrā filtrēšana tika veikta, izmantojot mazāku poru izmēra filtrpapīru. Pēc šīm darbībām galīgā lignīna šķīduma koncentrācija bija 2,2 m%.

30 g dižskābarža ksilāna tika izšķīdināts 285 ml dejonizēta ūdens un magnētiski maisīts 80–85 °C temperatūrā vienu stundu, līdz ksilāns izšķīst ūdenī. Tika iegūts nedaudz brūns, viskozs šķīdums ar ksilāna koncentrāciju 10 m% (pielāgota ar iztvaikošanu). Pēc atdzesēšanas istabas temperatūrā abus šķīdumus paraugu sagatavošanā izmantoja secīgi.

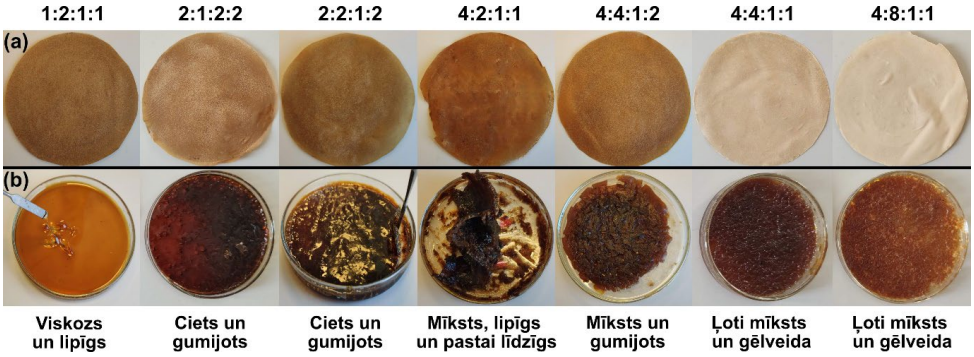
Celulozes un lignocelulozes nanopapīra pagatavošana

Nanopapīra plēves no makulatūras tika ražotas, izlejot 1 m% NFC dispersiju uz polistirola Petri trauciņiem. Dispersijas un šķīdumi tika sajaukti (ar ksilānu un lignīnu) līdz izvēlētajām koncentrācijām, magnētiski maisīti divas stundas, izlieti uz sagatavotiem Petri trauciņiem un novietoti istabas temperatūrā līdz iztvaikošanai. Pēc tam nanopapīra plēves 24 stundas tika žāvētas laboratorijas krāsnī 50 °C temperatūrā. Tika sagatavoti 1 m%, 2,5 m%, 5 m%, 10 m%, 20 m% un 30 m% lignīna (L) un ksilāna (X) celulozes nanopapīrā. Tekstā vienas pildvielas paraugi ir saīsināti kā L un X, kas apvienoti ar pildvielas koncentrācijas numuru. Tajā pašā laikā tika ierosinātas arī vairākas sarežģītas kompozīcijas ar vienlaicīgu lignīna un ksilāna saturu, saīsināti kā LX sistēmas. Piemēram, X1 paraugs atbilst ksilāna 1 m% saturam, L1 paraugam – lignīna 1 m% saturam, L1X1 paraugam – lignīna 1 m% un ksilāna 1 m% kompleksa saturam. Paraugs bez jebkādas piedevas saīsināts kā celulozes nanopapīru (CNP).

Kaņepju papīra plēves tika izgatavotas, uzlejot mikrofluidizētu 1 m% dispersiju uz 145 mm polistirola (PS) Petri traukiem un atstājot tās istabas temperatūrā līdz iztvaikošanai. Pēc tam plēves 24 stundas tika žāvētas laboratorijas krāsnī 50 °C temperatūrā.

Kaņepju papīra impregnēšana – bioplastmasas pagatavošana

10 m% ksilāna šķīdums tika apvienots ar PEG, glicerīnu un citronskābi dažādās svara attiecībās. Lai veicinātu un katalizētu šķērssaistīšanās reakciju, tika pievienots arī dikumilperoksīds (0,1 m% no maisījuma kopējā svara izšķīdināts aptuveni 1–2 ml acetona). Apvienotais maisījums tika maisīts, līdz citronskābe bija pilnībā izšķīdusi un maisījums kļuva viendabīgs. Sagatavotais maisījums tika ieliets polistirola Petri trauciņā, un iepriekš sagatavotais kaņepju papīrs pilnībā iegremdēts maisījumā uz nakti. Pirms temperatūras apstrādes viss liekais maisījums tika viegli noskrāpēts no papīra, atstājot tikai impregnētu papīru. Pēc tam impregnētais papīrs tika šķērssaistīts laboratorijas krāsnī 12 stundas 140 °C temperatūrā. Sagatavoto paraugu nosaukumi tika iegūti no komponentu masas attiecībām, kas tika saīsināti kā XPGC (X – ksilāna šķīdums 10 m%; P – PEG 300; G – glicerīns; C – citronskābe). Piemēram, 2:1:2:2 sastāv no divām daļām ksilāna šķīduma, vienas daļas PEG 300, divām daļām glicerīna un divām daļām citronskābes. Bioplastmasas un impregnētu maisījumu vizuālie attēli redzami 2.1. attēlā. Saīsinājumi visā darbā tiek lietoti impregnētiem kaņepju papīriem pēc 48 stundu mazgāšanas ūdenī un pēc žāvēšanas, ja vien nav norādīts citādi. Kaņepju papīrs ir saīsināts kā "kaņepe (*Hemp*)", un tā struktūra tiek pētīta pēc sākotnējās papīra liešanas.



2.1. att. (a) kaņepju bioplastmasa pēc impregnēšanas un šķērssaistīšanas; (b) šķērssaistīts impregnēšanas maisījums.

Nanolignocelulozes putu pagatavošana

Putas 3. fāzes pētījumam tika izgatavotas, izmantojot liofilizēšanas metodi. Iegūtās NC suspensijas tika aktīvi maisītas un ielietas cilindriskās polipropilēna veidnēs, kuru ar diametrs bija 35 mm. Pēc tam katra veidne tika iegremdēta šķidrā slāpeklī, lai sasaldētu un suspensija sacietētu. Liofilizēšana tika veikta, izmantojot vakuuma liofilizatoru *Sentry 2.0, VirTis SP Scientific*, kondensatora temperatūrā –60 °C un augstā vakuumā 200 mT. Sublimācijas process tika veikts 72 stundas. Iegūtie putu paraugi bija patstāvīgi stāvoši, viegli un mīksti.

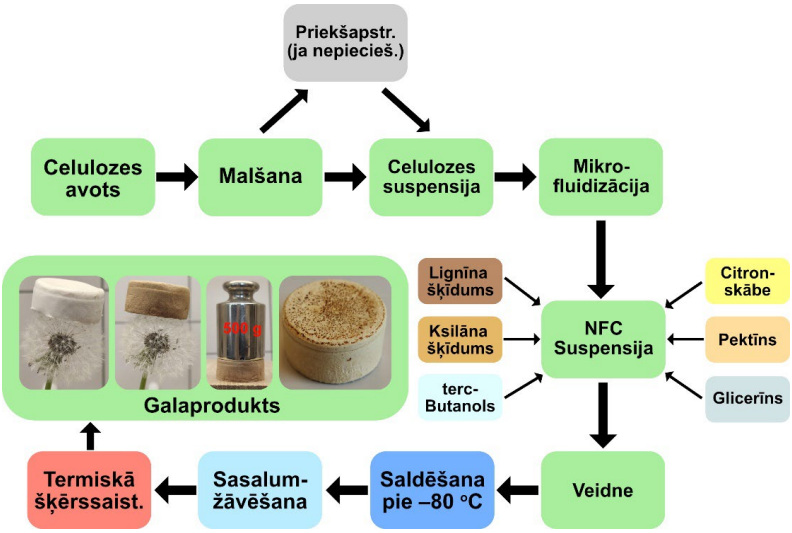
4. fāzes pētījumam tika sagatavotas šķērssaistītas lignocelulozes putas, izmantojot liofilizācijas paņēmienu saskaņā ar šādu detalizētu protokolu. Lai iegūtu nemodificētas lignocelulozes putas, 1,5 m% kaņepju NFC suspensija tika apvienota ar dažādiem citronskābes (*CA*) daudzumiem, sākot no 0,5 g līdz 5 g uz 100 g suspensijas, kas atbilst aptuveni 0,5–5 m% *CA*. Šis maisījums tika aktīvi maisīts, izmantojot magnētisko maisītāju. Katram maisījumam tika pievienots 10 m% terc-butanolu un enerģiski maisīts. Pēc tam iegūtā suspensija tika ielieta cilindriskās polipropilēna formās ar diametru 43 mm. Šīs formas tika pakļautas sasaldēšanai –80 °C temperatūrā *Telstar LyoQuest -85 plus* liofilizatora kondensatora kamerā, līdz tās pilnībā sacietēja. Pēc tam paraugi tika pārvietoti uz liofilizatora vakuuma kameru un pakļauti augstam 0,03 mbar vakuumam. Sublimācijas process tika veikts 72 stundu laikā. Iegūtie putu paraugi bija patstāvīgi stāvoši, viegli un mīksti.

Lai iesāktu *CA* šķērssaistīšanas reakciju, tika izmantota termiskā sildīšana. Dikumilperoksīds (DP) tika izmantots kā šīs reakcijas katalizators. Neliels daudzums DP, precīzāk divas pārslas, tika izšķīdināts 2 ml acetona. Pēc tam šis šķīdums tika uzklāts uz putu paraugu virsmas, izmantojot pilinātāju, katram paraugam uzpilinot trīs pilienus. Pēc tam paraugi tika ievietoti laboratorijas krāsnī 140 °C temperatūrā uz sešām stundām, lai veicinātu šķērssaistīšanas reakciju. Salīdzināšanas nolūkos tika sagatavots arī tīrs kaņepju putu paraugs bez pievienotas *CA* vai šķērssaistīšanas. Šo paraugu nomenklatūra tika apzīmēta kā H- (norāda kaņepes) un CA (0,5-5), lai apzīmētu izmantotās citronskābes daudzumu. Piemēram, H-CA0,5 attiecas uz kaņepju putām, kas šķērssaistītas ar 0,5 g *CA*.

Lai pagatavotu koksni atdarinošas (*WM*) putas, lignīna un ksilāna šķīdumi tika iejaukti tajā pašā 1,5 m% kaņepju NFC suspensijā, lai iegūtu sastāvu, kas atdarina vidējas cietkoksnes sastāvu: 45 % kaņepju, 35 % ksilāna un 20 % lignīna pēc sausnas svara. NFC suspensija tika rūpīgi sajaukta ar lignīna un ksilāna šķīdumiem, izmantojot magnētisko maisītāju 30 minūtes. Tāpat kā iepriekšējā procesā, līdzīgs daudzums citronskābes un terc-butanola tika pievienots *WM* suspensijai un enerģiski maisīts. Turpmākās putu sagatavošanas darbības bija identiskas iepriekš aprakstītajām. Uzziņai tika sagatavots arī tīrs *WM* putu paraugs bez pievienotas *CA* un šķērssaistīšanas. Paraugu nosaukšanas metode bija līdzīga iepriekšējai sērijai, kur pievienotās citronskābes daudzumam nomenklatūra apzīmēta kā *WM*- (koksni atdarinošs) un -CA (0,5–5).

Turklāt gan kaņepju, gan *WM* suspensijas tika modificētas ar pektīnu un glicerīnu. Tika izpētītas kompozīcijas, kas ietver tikai pektīnu vai glicerīnu, kā arī hibrīdu variantus ar abām piedevām. Ar pektīnu modificētām putām dažādi pektīna daudzumi (0,25–1 g) tika izšķīdināti kaņepju NFC un *WM* suspensijā un magnētiski maisīti 80–85 °C temperatūrā vienu stundu, līdz pektīns pilnībā izšķīda. Pēc tam tika pievienots 1 g citronskābes un 10 m% terc-butanola. Ar glicerīnu modificētajām versijām tika iekļauti dažādi glicerīna daudzumi (0,5–2 g) un līdzīgi maisīti. Gan pektīna, gan glicerīna modificētās putās tika izmantots nemainīgs 1 g *CA* daudzums ar dažādu pektīna un glicerīna daudzumu. Šo putu sagatavošanas soļi atbilda iepriekš aprakstītajiem. Paraugu nosaukšanas shēma palika tāda pati, pektīnu apzīmējot kā -P un glicerīnu kā -G. Katras pievienotās sastāvdaļas daudzums ir norādīts blakus attiecīgajam saīsinājumam. Piemēram, hibrīda paraugs WM-P0,5-G2-CA1 satur *WM* suspensiju, 0,5 g

pektīna, 2 g glicerīna un 1 g citronskābes. Kopējā shēma, kurā parādīti galvenie putu sagatavošanas posmi un daži attēlu paraugi redzami 2.2. attēlā.



2.2. att. Vispārēja shēma, kurā parādīti galvenie putu sagatavošanas posmi un daži paraugu attēli.

2.2. Testēšanas metodes

Zeta potenciāla mērījumi

Sagatavoto suspensiju koloidālās stabilitātes zeta potenciāla novērtējums tika iegūts, izmantojot *Malvern Zetasizer Nano ZS* daļiņu analizatoru. Katra defibrilētā suspensija tika atšķaidīta ar dejonizētu ūdeni līdz 0,01 m%, apstrādāta ar ultraskaņu piecas minūtes un pēc tam analizēta. Mērījumi tika veikti istabas temperatūrā 22 °C un pH 7. Zeta potenciāla aprēķināšanai tika izvēlēts Smoluhovska modelis. Suspensijai netika pievienoti papildu elektrolīti.

Blīvums, porainība, apjoma sarukums

Bioplastmasas un putu paraugu šķietamais blīvums tika aprēķināts, dalot parauga svaru ar tā tilpumu. Parauga svars tika mērīts ar analītiskiem svariem (lasāmība 0,0001 g, *Precisa XT 220A*, *Precisa Gravimetrics AG*, Šveice), un parauga izmēr piecās dažādās pozīcijās tika noteikti ar digitālo bīdmēru.

Porainība (P) tika aprēķināta, ņemot vērā vienkāršu sajaukšanās likumu ar nenozīmīgu gāzes blīvumu un izmantojot parauga šķietamo blīvumu (ρ_a) un teorētisko blīvumu (ρ_t), izmantojot 2.1. izteiksmi.

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_t}\right) \times 100. \tag{2.1}$$

Parauga teorētiskais blīvums (ρ_t) tika aprēķināts, izmantojot vienkāršu blīvuma summēšanas pieeju, ar 2.2. izteiksmi.

$$\rho_t = a\rho_{hemp} + b\rho_{XPGC}, \quad (2.2)$$

kur a un b – procentuālais ieguldījums izlasē; ρ_{hemp} – celulozes skeletālais blīvums (1,5 g/cm^3); ρ_{XPGC} – impregnēšanas maisījuma teorētiskais blīvums, kas arī tika aprēķināts, izmantojot to pašu pieeju, pievienojot katra komponenta blīvumu un tā procentuālo ieguldījumu.

Apjoma saraušanās tika noteikta, precīzi izmērot paraugu diametru un augstumu, izmantojot digitālo bīdmēru ar precizitāti 0,01 mm. Procentuālā apjoma saraušanās aprēķins tika veikts, izmantojot 2.3. izteiksmi.

$$Apjoma\ sauraušanās(\%) = \frac{(V_m - V_s)}{V_m} \times 100, \quad (2.3)$$

kur V_m un V_s – attiecīgi veidnes un parauga tilpumi pēc žāvēšanas.

Sola saturs un ūdens uzņemšana

Nereaģējušo *XPGC* maisījuma daļu, kas izšķīst ūdenī un var rasties pēc šķērssaistīšanas reakcijas, sauc par sola saturu. Sola saturs tika noteikts, 48 stundas istabas temperatūrā izšķīdinot bioplastmasu ūdenī, laiku pa laikam maisot. Pēc ūdens apstrādes paraugi tika žāvēti laboratorijas krāsnī 60 °C temperatūrā, līdz tika sasniegts konsekvents žāvētais svars. *XPGC* maisījuma neizreaģētā daļa tika aprēķināta kā sola saturs, izmantojot 2.4. izteiksmi.

$$Sola\ saturs(m\%) = \frac{(m_0 - m_s)}{m_0} \times 100, \quad (2.4)$$

kur m_0 – sākotnējais parauga svars; m_s – sausa parauga svars pēc skalošanas ar ūdeni.

Ūdens uzņemšana tika noteikta līdzīgi. Sausās bioplastmasas tika iegremdētas ūdenī istabas temperatūrā 30 dienas pēc skalošanas. Šajā laikā tika uzraudzīts parauga svars; svara līdzsvars pēc pirmajām 24 stundām bija nemainīgs. Pirms svēršanas paraugi tika viegli noslaucīti ar papīra dvieli. Ūdens uzņemšana tika aprēķināta, izmantojot 2.5. izteiksmi.

$$Ūdens\ uzņemšana(\%) = \frac{(m_{sl} - m_0)}{m_0} \times 100, \quad (2.5)$$

kur m_{sl} – mitrā parauga svars; m_0 – sākotnējais parauga svars.

Absorbcijas spēja

Putu paraugu absorbcijas spēja tika novērtēta dažādās vidēs, tostarp ūdenī, rapšu eļļā un petrolejā. Katrs paraugs tika iegremdēts attiecīgajā vidē piecas minūtes. Absorbcijas spēja tika kvantitatīvi noteikta, izmantojot 2.6. vienādojumu.

$$Absorbcijas\ spēja(g/g) = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1}, \quad (2.6)$$

kur m_1 un m_2 – putu masas attiecīgi pirms un pēc iegremdēšanas.

Turklāt tika novērtēta paraugu cikliskuma veiktspēja attiecībā uz ūdens un petrolejas absorbciju (eļļas paraugi ilga tikai vienu ciklu). Tas ietvēra sistemātisku procesu, kurā pēc katra absorbcijas cikla paraugs tika saspiests, lai izspiestu absorbēto šķidrumu, un pēc tam atkārtoti iegremdēts vidē turpmākiem absorbcijas mērījumiem. Šis process tika atkārtots, līdz paraugs sagruva vai tika pabeigti 10 cikli. Dažām hidrofobām putu kompozīcijām absorbcijas process ūdens vidē tika veicināts, mehāniski saspiežot paraugu.

Morfoloģija

Daļiņu izmērs neapstrādātas koksnes un kaņepju atlieku daļiņām tika aprēķināts, izmantojot attēlus no šķiedrām, kas nogulsnētas uz stikla priekšmetstikliņa, kas uzņemts, izmantojot optisko mikroskopu *Leica DMR* (*Leica Microsystems*, Vācija) ar 10× palielinājumu. *Leica Image Suite*™ programmatūra tika izmantota šķiedras garuma un diametra mērīšanai. Tika iegūti simts mērījumi, un tika veiktas statistiskās analīzes, lai noteiktu vidējās šķiedras, piemēram, daļiņu garumu un diametru.

Lai pārbaudītu sagatavoto materiālu morfoloģiju un struktūru, tika izmantots *FEI Nova NanoSEM 650 Schottky* lauka emisijas skenēšanas elektronu mikroskops (*FESEM*). Nanopapīru un bioplastmasas morfoloģija tika pētīta ar skenējošu elektronu mikroskopiju (SEM) pie 10 kV sprieguma. Šķērsgriezumi tika iegūti šķidrā slāpeklī. Pārklājumi netika uzklāti uz virsmas vai šķērsgriezuma virsmām. 4. fāzes putu paraugi pirms pārbaudes tika pārklāti ar 3,6 nm zelta slāni.

Lai iegūtu NFC attēlus, tika izmantota skenējošās transmisijas elektronu mikroskopija (STEM) režīms. Mērījumi tika veikti transmisijas konfigurācijā, izmantojot 10 kV paātrinājuma spriegumu. Atšķaidītas NFC suspensijas apstrādei ar ultraskaņu vienu minūti tika izmantota 400 W ultraskaņas zonde. Pēc tam NFC suspensijas piliens tika novietots uz vara režģa (acs 200), ļaujot tam iztvaikot istabas temperatūrā.

Termiskās īpašības

Termiskā stabilitāte tika novērtēta ar termogravimetrisko analīzi (TGA), izmantojot *Mettler TG50* instrumentu. Mērījumi tika veikti paraugiem, kuru svars bija aptuveni 10 mg. Karsēšana skābekļa atmosfērā tika veikta no 25 °C līdz 750 °C ar sildīšanas ātrumu 10 °C/min.

Siltumvadītspēja un siltuma difūzija tika novērtēta ar *Netzch LFA 447 NanoFlash* sistēmu. Papīra paraugi tika karsēti ar ksenona zibspuldzi (10 J/impulss) gaisā. Mērījumi tika veikti trīs temperatūrās: 25 °C, 35 °C un 45 °C. Pirms testēšanas paraugi tika pārklāti ar grafītu, lai uzlabotu gaismas enerģijas absorbciju un infrasarkanā starojuma emisiju uz detektoru.

Putu siltumvadītspēja tika noteikta ar pārejas plaknes avota metodi *HotDisk TPS500*. Sensors ar rādiusu 3,189 mm tika novietots starp diviem identiskiem cilindriskiem paraugiem, kuru diametrs bija 30 mm, un kopējais augstums (attālums) pārsniedza 10 mm. Sensoram tika piegādāta 10 mW jauda, un mērīšanas laiks tika iestatīts uz 20 s. Šie parametri eksperimentāli tika atzīti par optimāliem, lai apmierinātu iekārtas un materiāla veida prasības, t. i., pieļaujamos diapazonus raksturīgajam laikam, zondēšanas dziļumam un temperatūras paaugstinājumam. Katram paraugu pārim tika atkārtoti pieci mērījumi ar 15 minūšu intervālu starp tiem. Siltumvadītspēja (k) tika aprēķināta, izmantojot vismaz trīs intervālus no temperatūras un laika līknēm. Vidējās vērtības k ir vidējās no vismaz 15 mērījumiem. Efektīvo siltumvadītspēju izsaka kā divu komponentu summu, izmantojot 2.7. vienādojumu.

$$k = k_c + k_r, \tag{2.7}$$

kur k_c – gāzes un cietas vielas siltumvadītspējas kombinācija; k_r – starojuma caur skeletu un tukšumu kombinācija.

UV apstarošana

No plēvēm tika izgriezti paraugi strēmeļu formā aptuveni 0,1 mm biezumā, 10 mm platumā un 40 mm garumā. Pirms testēšanas paraugi tika uzglabāti termostatā 50 °C temperatūrā un *RH* < 10 %. Šie paraugi tiek uzskatīti par sausiem standartparaugiem. Paraugi tika izņemti no termostata (50 °C un *RH* < 10%). Paraugi tika apstaroti ar 1,6 W/cm^2 intensitāti un fiksēti 25 cm attālumā no avota. Kā apstarošanas avots gaisa vidē tika izmantota stipras UV iedarbības lampa (Hg, 1000 W) ar plašu emisijas spektra diapazonu – no 200 nm līdz 600 nm. Eksperimenta kamerā ar UV lampu tika uzturēta nemainīga temperatūra 80 °C. Ekspozīcijas laiks tika iestatīts uz 6, 12 un 24 stundām. Pēc apstarošanas paraugi tika savākti noslēdzamos plastmasas maisiņos un pirms stiepes testa veikšanas turēti 24 stundas.

Rentgenstaru difrakcija (*XRD*)

Lai novērtētu NC kristāliskumu, tika veikti platleņķa rentgenstaru difrakcijas (*WAXD*) mērījumi. Tie tika iegūti ar *Panalitical X'Pert PRO* difraktometru 20 °C temperatūrā. Tika izmantota CuKα monohromatiskā apstarošana ar viļņa garumu λ = 0,154 nm izkliedētā starojuma leņķu diapazonā 2θ no 5° līdz 40°. Spriegums bija 40 kV, strāva 30 mA, skenēšanas ātrums 0,05 grādi/s. Kristālizācijas pakāpe (*CI*) tika aprēķināta, izmantojot empīrisko vienādojumu (2.8. vienādojums) pēc *Segal et al.* metodes [40, 41].

$$CI(\%) = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{002}}\right) \times 100, \tag{2.8}$$

kur I_{002} – režģa difrakcijas joslas maksimālā intensitāte, kas atrodas intervālā 2θ = 21–23°. I_{am} ir minimālā intensitāte difrakcijas joslai 2θ = 18–20°, kas atbilst amorfai daļai.

Spektroskopija

Nicolet 6700 (*Thermo-Scientific*, *Waltham*, *MA*, ASV) Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija (*FTIR*) pavājinātās pilnīgās atstarošanās (*ATR*) režīmā tika izmantota, lai izpētītu sagatavoto materiālu ar izšķirtspēju 4 cm^{-1} un 650–4000 cm^{-1} diapazonā. Katram paraugam tika veikti 16 mērījumi, un tika dots vidējais spektrs.

Reoloģija

Reoloģiskie mērījumi tika reģistrēti, izmantojot *Anton Paar Smart Pave 102* (Grāca, Austrija) reometru ar paralēlo plākšņu mērīšanas sistēmu PP25 (plāksnes diametrs 25 mm). Šķērssaistīšanas reakcija tika uzraudzīta, izmantojot laika pārbaudes mērījumu nemainīgā 140 °C temperatūrā. Laika pārbaudes mērījumi tika veikti ar 0,2 % deformāciju un 3 Hz frekvenci. Sākotnējā atstarpe tika iestatīta uz 0,3 mm bez spēka regulēšanas. Šie parametri tika izvēlēti, lai atdarinātu stacionāro šķērssaistīšanas procesu, un tie atrodas lineārajā viskoelastīgajā reģionā (LVR), kā noteikts deformācijas pārbaudes eksperimentā.

Mitruma absorbcija

Paraugi tika kondicionēti eksikatoros dažādos relatīvā mitruma apstākļos (*RH* %) istabas temperatūrā 22 °C. Mitrā vide tika veidota, izmantojot dažādus piesātināto sāļu šķīdumus: $KC_2H_3O_2$ (RH 24 %), NaCl (RH 75 %) un K_2SO_4 (RH 97 %). Gravimetriskie mērījumi tika veikti ar precizitāti 0,01 mg, un paraugu relatīvās svara izmaiņas w [%] tika noteiktas kā svara pieaugums uz svara vienību. Mitruma piesātinājums tika sasniegts 3–7 dienu laikā. Mehānisko īpašību saglabāšana pēc mitruma desorbcijas tika pētīta paraugiem, kas sākotnēji tika piesātināti ar RH 75 % un RH 97 % un pēc tam tika kondicionēti RH 24 % līdz svara stabilizācijai (saīsināti attiecīgi RH75-->24 % un RH97-->24 %).

Hidrofobitāte

Ūdens kontakta leņķis (*WCA*) tika mērīts, izmantojot statisko ūdens piliena paņēmienu, lietojot *Theta Lite* optisko tenziometru (*Attension® Biolin Scientific*, Gēteborga, Zviedrija). Šis process ietvēra piecu atšķirīgu mērījumu veikšanu 60 sekundes, katrā izmantojot 2 µL ūdens pilienu, kas novietots uz parauga virsmas.

Mehāniskās īpašības

Stiepes testi tika veikti nanopapīra plēvēm, izmantojot universālu testēšanas iekārtu *Tinius Olsen model 25ST* (ASV), kas aprīkota ar 5 kN slodzes elementu, testēšanas ātrums – 1 mm/min. Celulozes nanopapīrs tika sagriezts taisnstūra sloksnē 10 mm platumā un aptuveni 40 mm garumā. Attālums starp parauga stiprinājumiem bija 20 mm. Katram plēves paraugam tika veikti pieci paralēli mērījumi istabas temperatūrā un apkārtējās vides apstākļos. Paraugi tika kondicionēti 48 stundas 50 % mitrumā un mērīti 20 °C temperatūrā.

Ar mitrumu piesātinātu paraugu stiepes īpašības tika pārbaudītas, izmantojot *Zwick* testēšanas iekārtu ar 2,5 kN slodzes elementu un ātrumu 1 mm/min. Paraugiem tika uzliktas papīra lentes cilnes, un attālums starp stiprinājumiem tika iestatīts uz 20 mm. Elastības modulis tika noteikts sprieguma-deformācijas līknes lineārajā daļā deformācijas diapazonā no 0,2 % līdz 0,5 %. Katram NP sastāvam un *RH* tika pārbaudīti pieci atkārtoti paraugi tūlīt pēc to ekstrakcijas no eksikatora (1–2 minūšu laikā).

Putu paraugu spiedes tests tika veikts, izmantojot *Tinius Olsen* modeļa *25ST* (ASV) universālo testēšanas iekārtu, kas aprīkota ar 5 kN slodzes elementu. Cilindriskie paraugi ar augstumu 25 mm tika saspiesti ar ātrumu 5 mm/min. Pirms testēšanas paraugi tika iepriekš kondicionēti 24 stundas istabas temperatūrā un apkārtējās vides apstākļos. Ja nepieciešams, parauga virsmas izlīdzināšanai tika izmantots smilšpapīrs. Tiek ziņots par trīs paraugu vidējo rezultātu katram paraugam.

Eksperimentālā dizaina un reakcijas virsmas tehnika

Lignīna un ksilāna ietekme uz nanopapīra mehāniskajām īpašībām tika novērtēta vairākos posmos: (a) projektēšanas parametru atlase un to variācijas intervāli; (b) izvēlēto parametru projektēšanas eksperimenta izstrāde; (c) eksperimentālo testēšanu; (d) otrās kārtas polinoma regresijas vienādojuma noteikšanu.

Ir izvēlēts pilnais faktoru dizains (*FFD*), kas ģenerē deviņus eksperimentus diviem parametriem un trīs līmeņiem. Projektēšanas parametru minimālie un maksimālie līmeņi norādīti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Procesa parametri un to līmeņi

Parametrs	**Līmenis**		
Lignīns (m%)	1	2,5	5
Ksilāns (m%)	1	2,5	5

Ir ierosināts otrās kārtas polinoma regresijas vienādojums (2.9. vienādojums), lai prognozētu polimēru kompozītmateriālu reakciju.

$$F(x) = b_0 + \sum_{i=1}^{m} b_i x_i + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=i}^{m} b_{ij} x_i^2 + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=i}^{m} b_{ij} x_i x_j, \qquad (2.9)$$

kur F(x) – atbilde; x_i un x_j – parametru vērtības; b_0 – konstante; b_i, b_j un b_{ij} – attiecīgi regresijas koeficienti; m – parametru skaits.

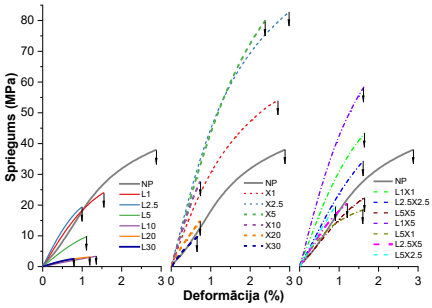
Dizaina parametri un īpatnējā moduļa, īpatnējā sprieguma un deformācijas eksperimentālās vērtības tika noteiktas, vidēji aprēķinot piecu nanopapīru paraugu testa rezultātus.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Tīra celulozes nanopapīru ražošana, iekļaujot lignīnu un ksilānu kā ilgtspējīgas piedevas

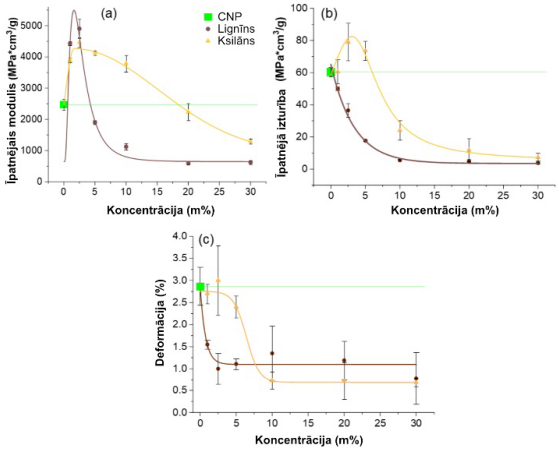
3.1.1. Stiepes īpašības

Sprieguma un deformācijas līknes, kas izmērītas NP paraugiem, redzamas 3.1. attēlā. Visu līkņu uzvedība pārsvarā ir lineāra, kas sastāv no elastīgā un plastiskā apgabala. Ir novērots būtisks paraugu stingrības un materiāla trausluma pieaugums lignīnam, ksilānam (slodze virs 5 m%) un atsevišķām un hibrīdām sistēmām. Ir ierosināts, ka šādu uzvedību izraisa samazināta slīdēšanas deformācija starp paplašinātajām celulozes fibrilām, nevis kovalentās saites pārrāvums [42].



3.1. att. Nanopapīru stiepes līknes.

Lai salīdzinātu atsevišķas lignīna un ksilāna pildvielas, apkopotas elastības moduļa, stiepes izturības un deformācijas raksturīgās stiepes īpašības (3.2. att.). To hibrīdmateriāli (*LX*) parādīti kā virsmas diagrammas (3.3. att.).

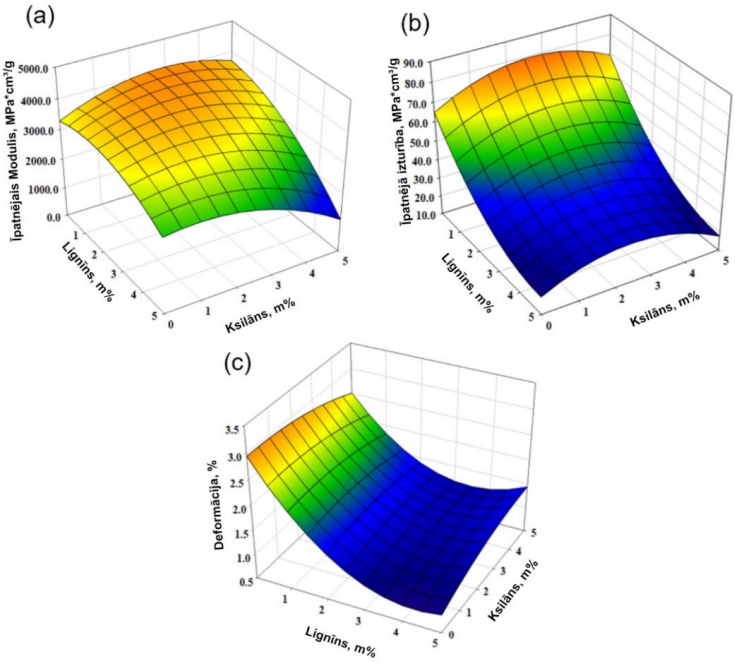


3.2. att. Celulozes nanopapīru stiepes īpašības: (a) īpatnējais elastības modulis; (b) īpatnējā izturība; (c) deformācija.

Visām četrām ksilāna kompozīcijām ar pildījumu līdz 10 m% bija augstas īpatnējās moduļa vērtības, bet turpmāka ksilāna pievienošana izraisīja īpatnējo moduļa vērtību samazināšanos. Ar lignīnu modificētajiem NP bija samazinātas īpatnējās stiprības vērtības visām koncentrācijām. Trūkšanas pagarinājums ksilāna paraugiem ar slodzi līdz 5 m% saglabājās salīdzināms ar CNP, savukārt augstākas koncentrācijas vērtības to samazināja. Visas lignīna koncentrācijas uzrādīja ievērojamu trūkšanas pagarinājuma vērtību samazināšanos no 3 % līdz aptuveni 1 %, salīdzinot ar CNP. Pagarinājuma vērtību samazināšanās ir redzama īsākā plastiskā apgabalā, norādot, ka dažas kompozīcijas veicina fibrilu slīdēšanu.

Ņemot vērā hibrīda kompozīcijas, var veikt padziļinātu stiepes īpašību salīdzinājumu. Par pmatu izmantojot eksperimentālos datus, katrai stiepes raksturlielumam tika izveidots reakcijas virsmas grafiks, lai modelētu komponentu ieguldījumu. Testēšanā iegūtie eksperimentālie dati tika izmantoti otrās kārtas polinoma regresijas vienādojuma konstruēšanai, izmantojot programmu *EdaOpt* [43].

Īpatnējais elastības modulis, īpatnējā stiepes izturība un deformācijas grafiki (3.3. att.) parāda visaugstāko mehānisko veiktspēju paraugiem, kas modificēti ar ksilānu no 2,5 m% līdz 5,0 m% un līdz 2,5 m% pievienotā lignīna. Virsmas diagrammas liecina arī par to, ka var pievienot līdz 1,0 m% lignīna, lai saglabātu relatīvi augstas īpatnējās stiprības un deformācijas vērtības, jo citās sadaļās ir apskatītas lignīna pievienošanas priekšrocības. Trūkšanas pagarinājuma vērtības stipri samazinājās hibrīdajām kompozīcijām, jo lignīna daļiņas ietekmēja struktūru.

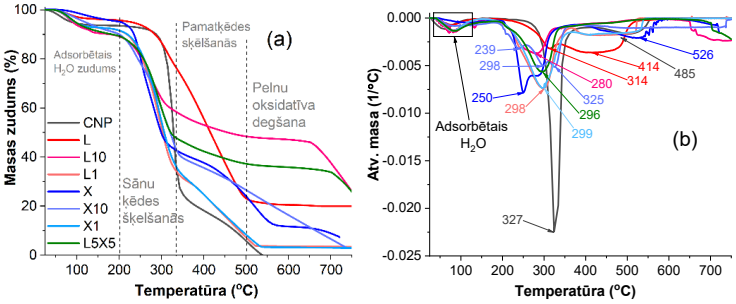


3.3. att. Atbildes virsmas diagrammas parāda rezultātus, kas iegūti attiecībā uz: (a) īpatnējo moduli; (b) īpatnējo izturību; (c) nanopapīra deformāciju ar dažādu lignīna un ksilāna svara saturu, izmantojot datus, kas iegūti no regresijas vienādojumiem.

3.1.2. Termooksidatīvā stabilitāte

Nanopapīra un tā kompozītmateriālu termooksidatīvā stabilitāte tika noteikta, izmantojot termogravimetrisko analīzi ar sildīšanas ātrumu 10 °C/min oksidatīvā gaisa atmosfērā. Sagatavoto nanopapīra kompozītmateriālu TGA un atvasinātā svara zudums redzams attiecīgi 3.4 (a) un (b) attēlā.

Lignīns ir pazīstams ar savu izcilo termisko stabilitāti, salīdzinot ar citām celulozes nanodaļiņām. To bieži izmanto termiskās stabilitātes uzlabošanai [44, 45]. Kā redzams 3.4. attēlā, lignīnam ir visaugstākā termiskā stabilitāte, savukārt nanopapīru gadījumā pirms maksimālās noārdīšanās temperatūras būtiska uzlabošanās netika novērota. Ksilāns ir identificēts kā termiski nestabilākā lignocelulozes sastāvdaļa, kuras primārais noārdīšanās posms no 200 °C līdz 370 °C ir saistīts ar sānu ķēdes vienību sadalīšanos, savukārt ksilāna pamatķēdes dalīšanās ir saistīta ar maksimumu un plecu ar maksimālo termiskās sagraušanas temperatūru (Tmax) attiecīgi 250 °C un 296 °C [46].



3.4. att. Celulozes (CNP), lignīna (L), ksilāna (X) un hibrīda (LX) nanopapīru TGA masas zudums (a) un atvasinātā masa (b).

3.1.3. Siltumvadītspēja

3.1. tabulā apkopots NP blīvums, difūzijas koeficients, aktivācijas enerģija (E_a) un raksturīgās vadītspējas vērtība (λ_0). Ir ierosināts, ka NP poru izmērs ir pārāk mazs, lai gaiss varētu piedalīties siltuma vadīšanā; tādējādi celulozes kristālu orientācijai un robežvirsmas savienojuma stiprībai ir liela nozīme siltumvadītspējas parametros [47, 48]. Plēves liešanas procesa rezultātā radās neorientēti NP, novēršot termisko īpašību anizotropiju. Robežvirsmu veidošanos var sagaidīt no sagatavoto NP blīvuma (3.1. tab.). 1 m% lignīna pievienošana samazināja blīvumu līdz 0,48 g/cm^3, kas ir zemākā vērtība, kas novērota no sagatavotajiem NP.

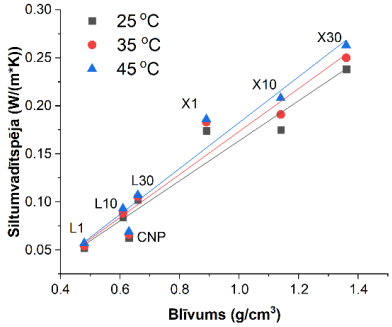
Pievienojot vairāk lignīna, palielinājās blīvuma vērtība, kas palika salīdzināms ar CNP. Lignīns radīja dažādus defektus, piemēram, tukšumus, kas veicināja lielāku porainību un zemākas blīvuma vērtības. Ksilāns ir īsāka, sazarotāka molekula, kas var aizpildīt spraugas starp NFC tīkliem un palielināt robežvirsmas sasaisti. Tas izpaužas kā porainas struktūras zudums un ievērojami palielināts blīvums no 0,89 g/cm^3 līdz 1,36 g/cm^3, kas liecina par 1,4 līdz 2,2 reizes lielāku pieaugumu, salīdzinot ar CNP. Siltumvadītspējas izmaiņas sakrīt ar blīvuma izmaiņām (3.5. att.), jo NP ar lielāku blīvumu uzrāda lielākas vērtības.

3.1. tabula

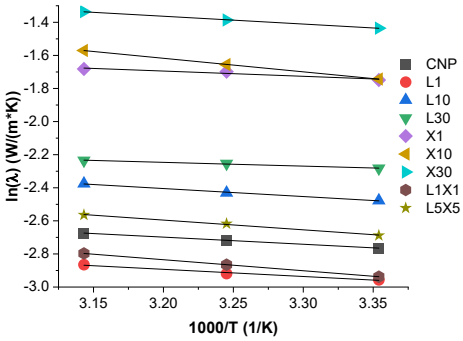
Celulozes nanopapīru šķietamais blīvums, difūzijas koeficients (pie 25 °C), aktivācijas enerģija E_a un raksturīgās vadītspējas vērtība λ_0

Paraugs	Šķietamais blīvums (g/cm^3)	Difūzijas koeficients (mm^2/s)	λ_0 (W/(m·K))	E_a (kJ/mol)
CNP	0,63 ± 0,06	0,091	0,27	3,59
L1	0,48 ± 0,03	0,096	0,22	3,61
L2.5	0,52 ± 0,03	–	–	–
L5	0,55 ± 0,03	–	–	–
L10	0,61 ± 0,05	0,167	0,42	4,01
L20	0,63 ± 0,04	–	–	–
L30	0,66 ± 0,07	0,142	0,22	1,89
X1	0,89 ± 0,06	0,099	0,51	2,64
X2.5	1,05 ± 0,04	–	–	–
X5	1,09 ± 0,03	–	–	–
X10	1,14 ± 0,04	0,180	2,73	6,81
X20	1,24 ± 0,04	–	–	–
X30	1,36 ± 0,03	0,161	1,16	3,93
L1X1	0,64 ± 0,04	0,076	0,50	5,54
L1X5	1,01 ± 0,04	–	–	–
L5X1	0,6 ± 0,03	–	–	–
L2.5X25	0,69 ± 0,05	–	–	–
L2.5X5	0,99 ± 0,02	–	–	–
L5X2.5	0,79 ± 0,04	–	–	–
L5X5	0,89 ± 0,03	0,103	0,49	4,90

3.6. attēlā redzamie dati tika lietoti, lai noteiktu E_a vērtības, izmantojot aptuveno taisnu līniju slīpumu Arēniusa diagrammā. Savukārt λ_0 tika aprēķināts no Arēniusa vienādojuma, izmantojot aprakstīto metodi [49]. Aktivācijas enerģija liecina par sadalīto nanodaļiņu lomu NP kompozītmateriālu izolācijas īpašībās, jo cits slānis bloķē vai veicina siltuma pārnesi [50]. Tādējādi λ_0 un E_a vērtības ir atkarīgas no nanodaļiņu rakstura vai izveidotajiem aglomerātiem, vai slāņiem lielas slodzes gadījumā. 3.1. tabulā norādīts, ka L30 paraugam tika sasniegts aktivācijas enerģijas samazinājums 1,9 reizes, savukārt X10 palielinājās 1,9 reizes. E_a neuzrādīja spēcīgu korelāciju ar siltumvadītspēju, taču to var izskaidrot ar būtiski mainītu mikrostruktūru. Lielākā daļa paraugu aktivācijas enerģijas palielinājās līdzīgi kā siltumvadītspēja un difūzija. Lignīna sastāvi uzrādīja vai nu negatīvas tendences, vai arī līdzīgus rezultātus ar CNP.



3.5. att. Siltumvadītspēja pret celulozes (CNP), lignīna (L) un ksilāna (X) nanopapīru tilpuma blīvumu.



3.6. att. Arēnijusa diagramma: siltumvadītspējas atkarība no temperatūras celulozes (CNP), lignīna (L), ksilāna (X) un hibrīda (LX) nanopapīriem.

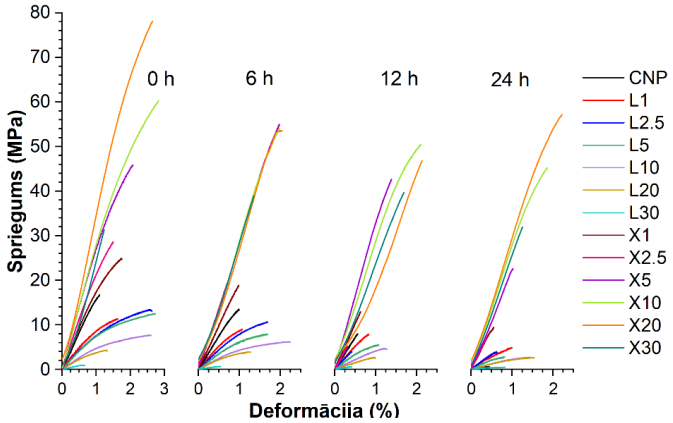
3.1.4. Kopsavilkums

Makulatūrai ir milzīgs potenciāls būt par lielisku nanopapīra ražošanas avotu, un tas atbilst aprites ekonomikas mērķiem. Jāatzīmē, ka bez celulozes papīra makulatūrā var būt arī vairāki piemaisījumi, piemēram, neorganiskās pildvielas, līmes, pigmenti, laminēti polimēri, kas ievērojami apgrūtina pārstrādi un tīrās celulozes izdalīšanas tehnoloģisko procesu. Ūdens suspensijām ir ievērojamas priekšrocības, salīdzinot ar citiem pētījumiem, kuros izmanto dažādus organiskos šķīdinātājus. Lignīna un ksilāna šķīdumu izmantošana nanopapīriem sniedz vairākas priekšrocības, jo tie vairāk darbojas kā virsmas modifikācijas līdzekļi. To lielās pildījuma pakāpes ir neizdevīgas fāžu atdalīšanās un šo nanopapīru neviendabīgās struktūras dēļ. Lignīns rada defektus un neviendabīgus elementus, savukārt ksilāns aizpilda spraugas starp celulozes fibrilām, lai izveidotu viendabīgāku sistēmu. Strukturālās izmaiņas, ko izraisa ksilāna pievienošana, samazina gaismas izkliedi un rada caurspīdīgu nanopapīru. Lignīna radītie defekti saglabājas struktūrā, savukārt ksilāns, šķiet, samazina izveidoto tukšumu izmēru un tos izolē. Lignīna izmantošana var palielināt stingrību, un tā rezultātā samazinās stiepes izturība un pagarinājuma vērtības. Struktūras blīvēšana izraisa siltuma vadītspējas palielināšanos. Iegūtais nanopapīrs ar regulējamu morfoloģiju ir parādījis lielas perspektīvas kā iepakojuma materiāls un filtrs. To būtu ieteicams izmantot, izstrādājot tīrus ražošanas ceļus no atlieku avotiem.

3.2. Lignīns un ksilāns kā robežvirsmas inženierijas piedevas, lai uzlabotu ilgtspējīgu celulozes nanopapīru izturību pret vidi

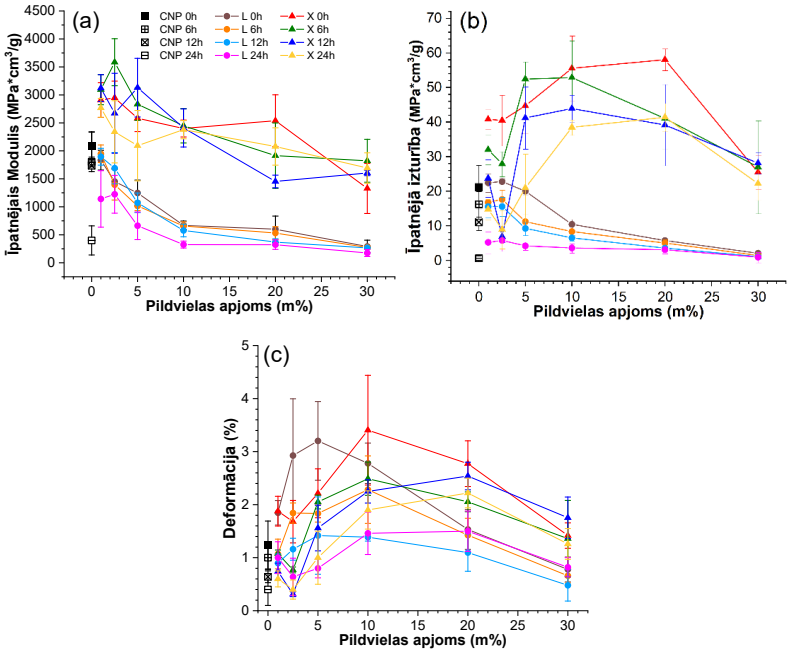
3.2.1. UV starojuma un siltuma ietekme uz stiepes īpašībām

3.7. attēlā redzamas parauga sprieguma-deformācijas līknes, 3.8. attēlā – UV apstarotu paraugu stiepes īpašības. References paraugiem var pārbaudīt lignīna un ksilāna modifikatoru iedarbību attiecībā uz to stiepes īpašībām, kas liecina, ka ksilāna pievienošana uzlabo visas stiepes īpašības. Turpretim lignīns samazina elastības moduli un stiepes izturību, bet palielina trūkšanas pagarinājumu vērtībās (3.8. att.). Ksilāna pievienošana CNP uzrādīja NP īpašību palielināšanos pat ar lielu pildījuma pakāpi līdz 20 m% īpatnējam elastības modulim un īpatnējai stiepes izturībai, panākot attiecīgi, līdz 1,4 un 2,8 reizes lielākus uzlabojumus. Pagarinājuma vērtības sasniedz maksimālo vērtību pie 10 m% ksilāna, kas liecina par 2,8 kārtēju uzlabojumu salīdzinājumā ar CNP. Salīdzinājumam, lignīna pievienošana palielināja pagarinājuma vērtības 2,6 reizes, savukārt īpatnējais elastības modulis uzrādīja 1,1 līdz 3,6 reizes samazinājumu lignīna saturam līdz 10 m%. Īpatnējā stiepes izturība uzrādīja līdzīgas vērtības kā CNP ar slodzi līdz 5 m% lignīna, bet turpmāka pievienošana izraisīja gandrīz divkārtēju samazinājumu. Pie lielāka lignīna pildījuma paraugi bija trausli un uzrādīja turpmāku īpašību kritumu. Tika novērots, ka modifikatora pildījums 10 m% atbilst ksilāna kritiskajām sliekšņa koncentrācijām izstrādātajai robežvirsmas struktūrai.



3.7. att. Reprezentatīvās NP sprieguma-deformācijas līknes neskartiem un apstarotiem paraugiem dažādā UV starojuma laikā 80 °C temperatūrā.

UV apstarots CNP uzrādīja katastrofālu īpašību samazināšanos, un pēc 24 stundu ilgas UV iedarbības tā īpašības bija viszemākās no visiem NP. Literatūrā ir ziņots, ka celuloze bez stabilizējošām piedevām ir ļoti nestabila UV gaismā [51–53]. Novecinātie ksilāna NP paraugi parādīja pāreju uz zemāku pildvielu daudzumu, kas sasniedza vislabākās īpašības. Ksilāna NP labākās vērtības pēc novecināšanas bija pildījumiem no 5 m% līdz 20 m%. Lignīna modificētie NP uzrādīja nelielu pagarinājuma vērtību pieaugumu un samazinātu elastības moduli un stiepes izturību, salīdzinot ar CNP. Turklāt tika novērots arī tas, ka UV iedarbība var sniegt pozitīvu ietekmi paraugiem, kur ksilāns ir pievienots līdz 5 m% , kā rezultātā NP kļuva stingrāks.



3.8. att. Stiepes īpašības: (a) īpatnējais elastības modulis; (b) īpatnējā galīgā stiepes izturība; (c) stiepes pagarinājums nanopapīriem pirms un pēc intensīva UV starojuma 80 °C temperatūrā.

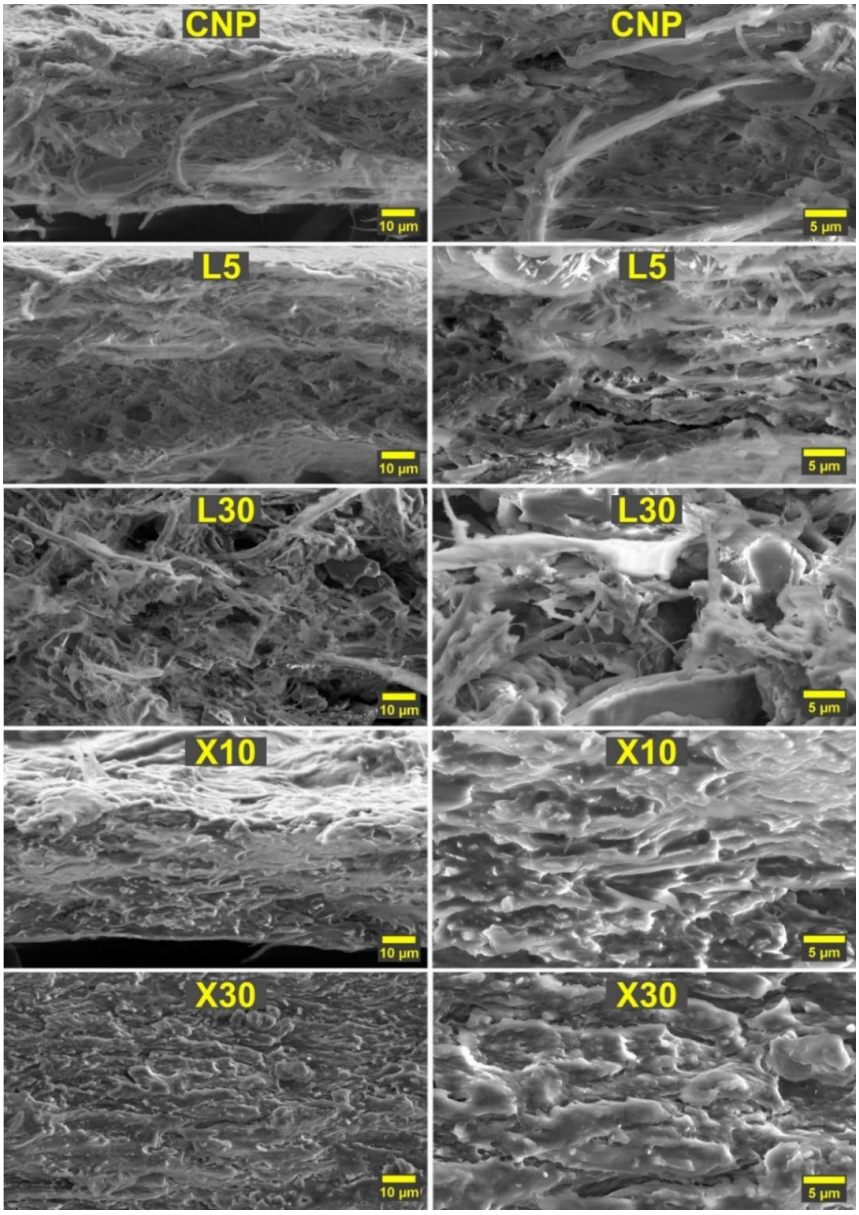
3.2.2. Strukturālā analīze

3.9. attēlā redzamas atlasīto NP kompozīciju skenēšanas elektronu mikrogrāfijas. SEM attēli atklāja cieši savietotas celulozes šķiedras ar savstarpēji savienotu tīklu, kurā bija redzama porainība un nebija strukturālu deformāciju. Lignīna ievadīšana L5 NP liecina, ka uz celulozes fibrilu virsmas un iepriekš redzamajās porās ir uzkrāts neliels lignīna nanodaļiņu slānis. Lignīna pievienošana ir veicinājusi redzamu slāņu atslāņošanos un mikromēroga tukšumu veidošanos. Tas izskaidro lignīna NP samazināto mehānisko veiktspēju. L30 NP SEM attēli atklāj stipri izjauktu celulozes fibrilu tīklu ar haotisku struktūru, kas ietver lielus tukšumus.

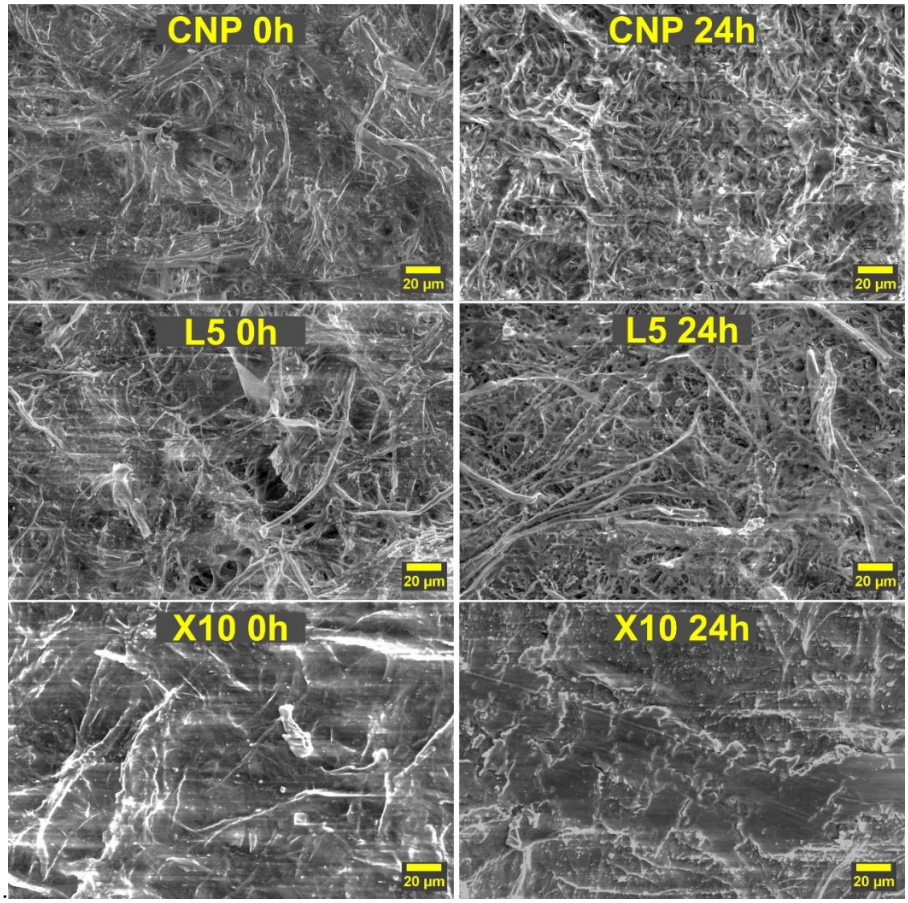
Turpretim ksilāna pievienošana CNP uzrādīja blīvi sapakotu struktūru bez redzamām porām vai tukšumiem X10 struktūrā. Novērojumi sakrīt ar literatūru, kur ksilāns parāda spēju aizpildīt spraugas starp celulozes šķiedrām un uzlabot īpašības zemās koncentrācijās [54, 55]. Mazāka molekulmasa un sazarotāka struktūra veicina ksilāna spēju iekļūt spraugās starp celulozes šķiedrām un pārklāt tās. Turklāt ksilāns efektīvi uzlabo celulozes ūdeņraža saišu tīklu, tādējādi X10 NP nav redzamas atdalīšanās starp ksilānu un celulozi. Tajā pašā laikā X30 NP parāda skaidru fāžu atdalīšanos, un ksilāns veido redzamus starpfāžu slāņus. Ksilāna spēju veidot blīvas struktūras bez redzamām porām var izmantot, lai uzlabotu gāzes barjeras īpašības [56].

References un UV novecinātas NP virsmas morfoloģijas pētītas ar SEM (3.10. att.). Lai palielinātu atšķirības starp kompozīcijām, tika izvēlēta 24 stundu apstarošana un termiskā apstrāde. Nenovecināta NP virsma sniedz līdzīgus novērojumus iepriekš apspriestajiem. Pirms apstarošanas visiem NP bija salīdzinoši gluda virsma ar savstarpēji saistītām celulozes

šķiedrām. Pēc apstarošanas CNP virsma kļūst ļoti raupja, un atsevišķas šķiedras kļūst izteiktākas, kas liecina, ka ir degradējušās mazās fibrillas, kas savieno lielus šķiedru veidojumus. Novērotā katastrofālā mehāniskās veiktspējas īpašību pasliktināšanās atspoguļo savstarpēji savienoto šķiedru tīklu zudumu.



3.9. att. Izvēlēto NP kompozīciju šķērsgriezuma skenējošie elektronu mikrogrāfi.



3.10. att. 24 stundu UV starojuma ietekme uz atlasīto NP kompozīciju virsmas morfoloģijām.

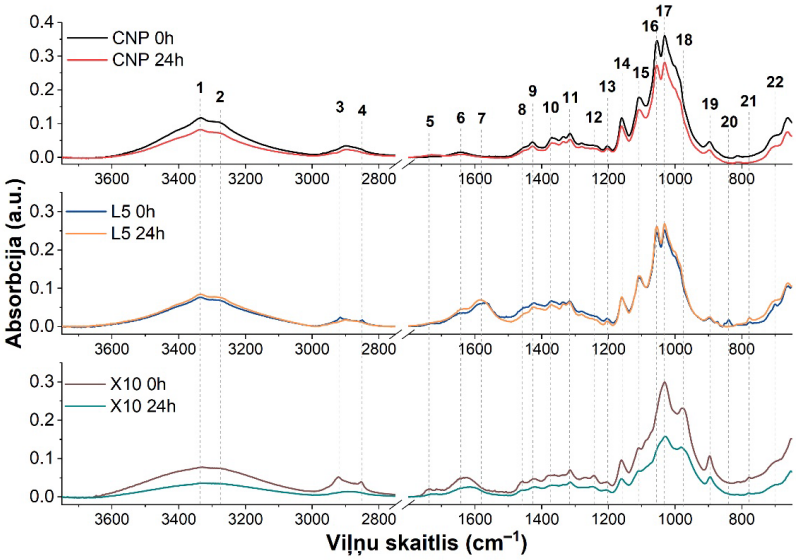
3.2.3. *FTIR* spektroskopija

3.11. attēlā redzami NP paraugu *FTIR* spektri pirms un pēc 24 h UV starojuma, savukārt 3.2. tabulā apkopots absorbcijas joslu raksturojums. L5 un X10 paraugi tika atlasīti *FTIR* analīzei to mehānisko īpašību saglabāšanās dēļ, salīdzinot ar CNP. CNP spektri uzrāda vislielāko absorbciju 1000–1100 cm^{-1} reģionā, liecinot par raksturīgiem celulozes maksimumiem C-O saitēm. Lignīna pievienošana samazina šo pīķu intensitāti, liecinot par daļēju virsmas pārklājumu. Tajā pašā laikā L5 spektros tiek ieviestas lignīna aromātiskā gredzena C=C dubultsaites valences svārstības (7) [57]. Turpretim ksilāna pievienošana maina raksturīgās dubultās C-O pīķu intensitātes un ievieš jaunu C-O maksimumu pie 976 cm^{-1}, ko parasti izmanto ksilāna identificēšanai [58]. Abi modifikatori ietekmēja -OH grupas absorbciju, vēl vairāk pierādot virsmas struktūras un ūdeņraža saites veidošanās izmaiņas.

3.2. tabula

Infrasarkano staru absorbcijas joslu raksturojums

Pīķis	Viļņu skaitlis (cm^{-1})	Raksturojums	Atsauce
1	3333	-OH grupas iekšmolekulārā ūdeņraža saite	[59]
2	3276	-OH grupas starpmolekulārā ūdeņraža saite	[59]
3; 4	2915, 2850	CH simetriskās un asimetriskās valences svārstības	[59]
5	1738	C=O acetilskābes vai karbonskābes svārstības hemicelulozē	[60]
6	1640	C=O valences svārstības karboksilgrupā	[61]
7	1582-1560	Lignīna aromātiskā gredzena C=C valences svārstības	[57]
8	1458	Ksilāna CH deformācijas svārstības	[58]
9	1427	CH_2 deformācijas svārstības	[59]
10	1372	C-H deformācijas svārstības	[59]
11, 22	1315, ~ 700	CH_2 deformācijas svārstības	[53, 59]
12, 13, 15, 16, 17	1242, 1202, 1110, 1055, 1030	C-O valences svārstības	[58, 59, 61]
14	1160	C-O-C asimetriskais tilts	[60]
18	976	C-O valences svārstības ksilānā	[58]
19	895	Celulozes β-saites valences svārstības	[59]
20, 21	837, 776	C-H ārpus plaknes deformācija lignīna aromātiskajā gredzenā	[58, 62]

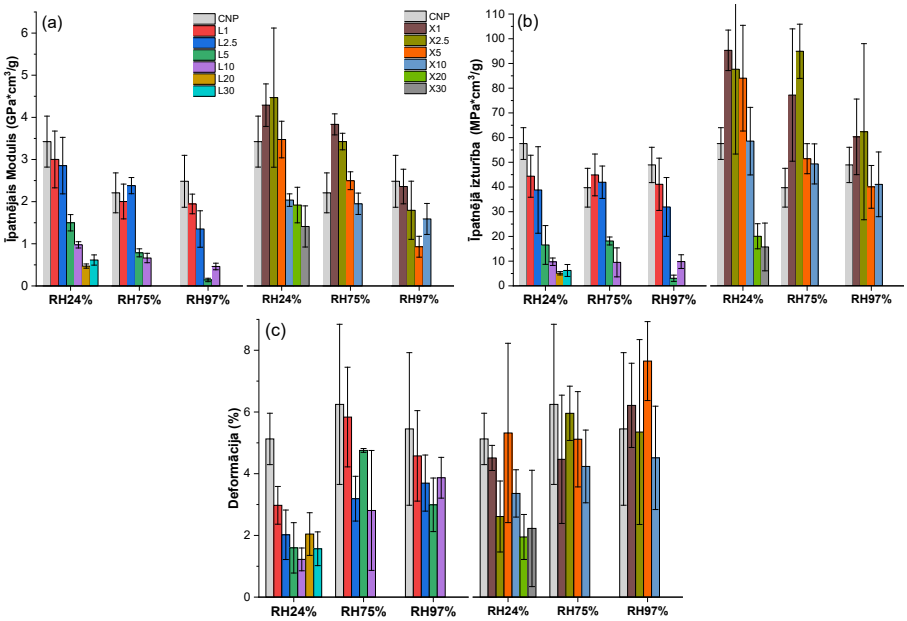


3.11. att. CNP, L5 un X10 paraugu *FTIR* spektri pirms un pēc 24h UV apstarošanas.

3.2.4. Mitruma ietekme uz stiepes īpašībām

Stiepes testi tika veikti pēc parauga svara stabilizēšanas zem trīs izvēlētām *RH* vērtībām: 24 %, 75 % un 97 %. Stiepes īpašību salīdzinājums dažādos *RH* NP redzams 3.12. attēlā. Mitruma absorbcija lielā mērā ietekmēja NP mehānisko uzvedību, un tā rezultātā samazinājās elastības un stiprības raksturlielumi ar lielāku ūdens piesātinājumu. Ar lignīnu modificētajiem NP raksturo zemākas stiepes īpašības un lielāka jutība pret mitrumu nekā CNP. Tā rezultātā tiek pilnībā zaudētas augstas koncentrācijas lignīna NP darbības īpašības, padarot šīs kompozīcijas gandrīz nelietojamas augstos mitruma apstākļos. Ksilāna pievienošana, gluži pretēji, uzlaboja CNP mehāniskās īpašības.

Īpatnējās elastības moduļa vērtības palielinās par 32 % un 55 % X2,5 NP, salīdzinot ar CNP attiecīgi pie RH 24 % un RH 75 %. Absorbētais mitrums plastificēja materiālu, lai gan ar mitrumu piesātināto (RH 97 %) ksilāna NP elastības modulis un izturība ir salīdzināma ar CNP. Lignīna NP tika novērota elastības moduļa un stiepes izturības samazināšanās. Attiecīgi ksilāna NP uzrādīja ievērojamu – 2,3 reizes lielāku – īpatnējo stiepes izturību pie RH 75% X2,5 sastāvam. Stiepes izturība bija salīdzināma ar CNP pie RH 97%, līdzīgi izmaiņām, kas novērotas attiecībā uz elastības moduli. Pagarinājuma vērtības uzrādīja pretēju tendenci un palielinājās līdz ar mitruma saturu. Lignīna NP joprojām bija zemākas vērtības nekā CNP, savukārt ksilāna NP uzrādīja salīdzināmas vērtības. Visi deformācijas mērījumi uzrādīja salīdzinoši lielu datu izkliedi, par ko liecina kļūdu joslas.



3.12. att. Stiepes īpašības: (a) īpatnējais elastības modulis; (b) īpatnējā galīgā stiepes izturība; (c) stiepes pagarinājums NP, kas piesātināti dažādos *RH* apstākļos.

3.2.5. Kopsavilkums

Ierosinātā celulozes nanopapīra modifikācija, izmantojot lignīna un ksilāna piedevas, nodrošina vienkāršu un ilgtspējīgu veidu, kā izveidot robežvirsmu izstrādātajā materiālā un kontrolēt materiāla izturību pret UV starojumu, mitrumu un temperatūru. Stiepes īpašības ir ievērojami uzlabotas, pievienojot ksilāna un lignīna modifikatorus. Celulozes modifikācijām ar ksilāna koncentrāciju 5 m% un 10 m% ir lielāka noturība pret UV starojumu. Mitruma absorbcijas tests uzrādīja kopumā labāko veiktspēju ksilāna 2,5 m% sastāviem. Ksilāna robežvirsmas attīstība visās paraugu koncentrācijās uzrādīja ievērojamus NP UV un karstumizturības uzlabojumus. Lignīns arī ievērojami uzlaboja NP UV izturību. Celulozes NP bez robežvirsmas modifikatoriem pēc UV iedarbības uzrādīja katastrofālu stiepes īpašību samazināšanos. UV starojuma bojājumi tiek atklāti SEM analīzē.

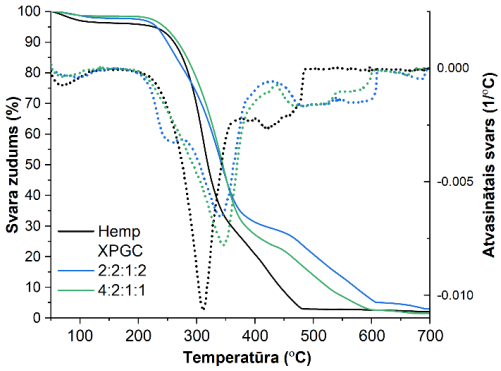
Lignīna un ksilāna oksidēšanās un depolimerizācija celulozes aizsargājošā robežvirsma redzama *FTIR* spektroskopijā kā absorbcijas pīķa intensitātes un reģionu maiņu. NP mitruma sorbcijas spēja palielinās līdz ar mitruma līmeni un ar lignīna un ksilāna koncentrāciju. Augsts mitruma saturs veicināja NP uzbriešanu, kas neļāva veikt mērījumus paraugiem ar 20 m% un 30 m% lignīna un ksilāna pildījumu. Absorbētais mitrums būtiski ietekmē CNP elastības moduli un stiprības raksturlielumus, savukārt modificētajam NP tika uzlabota noturība. Lignīna modifikators izraisīja lielāku mitruma absorbcijas spēju un līdz ar to augstāku īpašību jutīgumu pret mitruma izmaiņām spēcīgas aglomerācijas un fāzes segregācijas efekta dēļ. Bet, salīdzinot ar CNP, lignīna NP uzrādīja labāku īpašību saglabāšanu pat pie augsta mitruma satura.

X10 un L2.5 NP plēvēm ir visaugstākās izturības īpašības pret UV starojumu un mitruma ietekmi. Uzlabojumi tika panākti, uzlabojot robežvirsmu (ksilāns), kamēr izstrādātais starpfāžu slānis pārklāja celulozes tīklu.

3.3. Ilgtspējīga kaņepju bioplastmasa ar pielāgojamām īpašībām, izmantojot atgriezenisku celulozes termisko šķērssaistīšanos.

3.3.1. Termiskās stabilitātes un šķērssaistīšanās raksturojums

Tā kā ķīmiskā šķērssaistīšanās tika veikta salīdzinoši augstās temperatūrās, izvēlētās kompozīcijas tika pārbaudītas attiecībā uz termisko stabilitāti gaisā. Termogravimetriskā svara zuduma un atvasinātās svara zuduma līknes redzams 3.13. attēlā. Sākotnējais svara zudums, kas notiek no 80 °C līdz 120 °C temperatūrā, ir saistīts ar saistītā ūdens iztvaikošanu [63]. Ap 220 °C sākas galveno komponentu sākotnējā sadalīšanās. Šis sākotnējais solis ir saistīts ar kaņepju un ksilāna komponentu noārdīšanos, jo īpaši kaņepēm, kas sastāv no dažādiem ogļhidrātiem un lignīna [64].



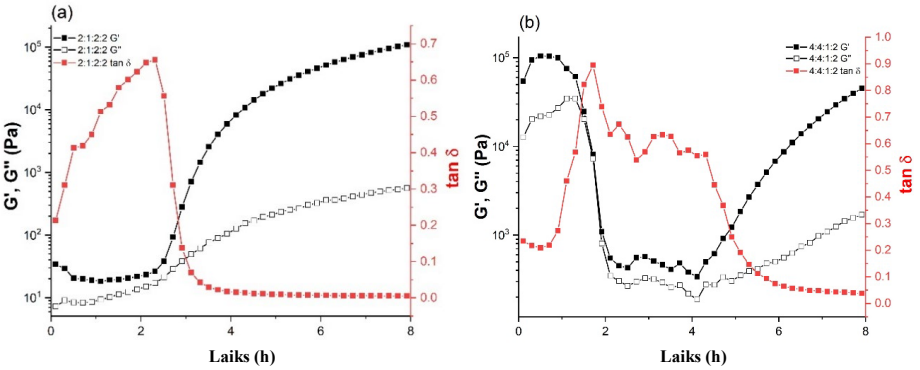
3.13. att. Kaņepju papīra un izvēlētās bioplastmasas termogravimetriskās līknes.

Piesūcinātās sastāvdaļas un šķērssaistīta tīkla veidošanās veicina galvenā degradācijas maksimuma nobīdi par aptuveni 40 °C. Šķērssaistīšanās process palielina ogļhidrātu molekulmasu, tādējādi palielinot laiku, kas nepieciešams polimēru tīkla degradācijai. Sastāvam 2:2:1:2 sākotnējais noārdīšanās posms notiek pirms kaņepēm un 4:2:1:1. Zemas molekulmasas komponentu klātbūtne var izskaidrot atšķirību starp kompozīciju sākotnējo sadalīšanās posmu. Atšķirība ir tikai 20 °C, kas liecina, ka impregnētais sastāvs 4:2:1:1 ir nedaudz stabilāks dažādo attiecību dēļ. Tajā pašā laikā abas bioplastmasas uzrāda galveno noārdīšanās maksimumu T_{max} (temperatūra ar maksimālo svara zudumu) aptuveni 350 °C.

Polimēru tīkla veidošanos var novērtēt pēc dinamiskiem reoloģiskiem parametriem, piemēram, *G'* (krājuma modulis), *G''* (zudumu modulis) un η* (kompleksā viskozitāte). Reoloģiskās īpašības tika noteiktas izotermiskās šķērsaistīšanās laikā fiksētā temperatūrā 140 °C (tāda pati kā parauga šķērsaistīšanās temperatūra) kā laika pilnizpildes mērījums. Atlasītajām kompozīcijām (impregnētiem maisījumiem) tika reģistrēti log *G'*, log *G''* un tan δ grafiki atkarībā no laika. 3.14. attēlā redzamas *G'*, *G''* un tan δ līknes 2:1:2:2 un 4:4:1:2 sastāviem.

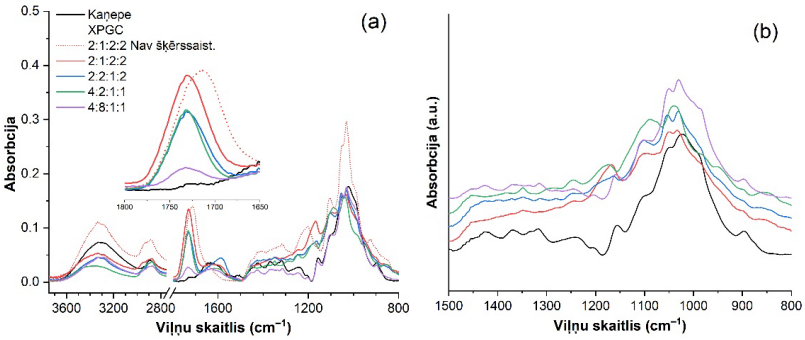
Sākumā moduļi samazinās lēnām, kas varētu šķist nedaudz dīvaina uzvedība, bet to var izskaidrot ar ūdens iztvaikošanu, tādējādi aizkavējot reakcijas sākšanos. Attiecībā uz 2:1:2:2 ūdens iztvaikošana ilga aptuveni 20 minūtes, savukārt citām kompozīcijām tā notika vienu līdz

divas stundas. Reometra paralēlo plākšņu ierobežotais raksturs būtiski ietekmē iztvaikošanas laiku. 3.14. (b) attēlā redzamais tan δ neuzrāda nekādas sistemātiskas izmaiņas līdz vienai stundai, vēl vairāk norādot, ka reakcija nenotiek līdz šim brīdim. Pēc ūdens iztvaikošanas *G'* un *G"* līknes ir salīdzinoši tuvu viena otrai, tādējādi norādot reģionu, kurā notiek 3D tīkla veidošanās. Trešais apgabals diagrammās attēlo *G'* un *G"* līkņu atdalīšanos, kur *G'* vērtības ievērojami pārsniedz *G"*. Reakcijai tuvojoties galastāvoklim, dominē elastīgās īpašības, tiek uzkrāts vairāk enerģijas un tiek izkliedēts mazāk enerģijas (G' > G").



3.14. att. Reoloģiskie parametri G', G'' un tan δ: (a) 2:1:2:2; (b) 4:4:1:2 impregnētiem maisījumiem.

Sākotnējā reaktīvā sastāva un galīgā šķērssaistītā tīkla molekulārais raksturojums tika pētīts *FTIR* analīzē. 3.15. attēlā redzami kaņepju *FTIR* spektri – 2:1:2:2, kas nav šķērssaistīts, un citas atlasītas bioplastmasas. 3.15. (a) attēlā redzami spektru pārklājumi, kas liecina par vairākām būtiskām nobīdēm, kas norāda, ka šķērssaistīšanās reakcija bija veiksmīga. Hidroksilgrupas (OH) valences vibrāciju intensitātes samazināšanos ar plašu maksimumu pie aptuveni 3330 cm^{-1} un nobīdītu maksimumu pie 1732 cm^{-1}, kas atspoguļo estera karbonilgrupas (C=O) veidošanos, var uzskatīt par raksturīgiem pīķiem šķērssaistīšanās reakcijā [65]. Tādējādi tas apstiprina izgatavotās bioplastmasas veiksmīgu šķērssaistīšanās reakciju.

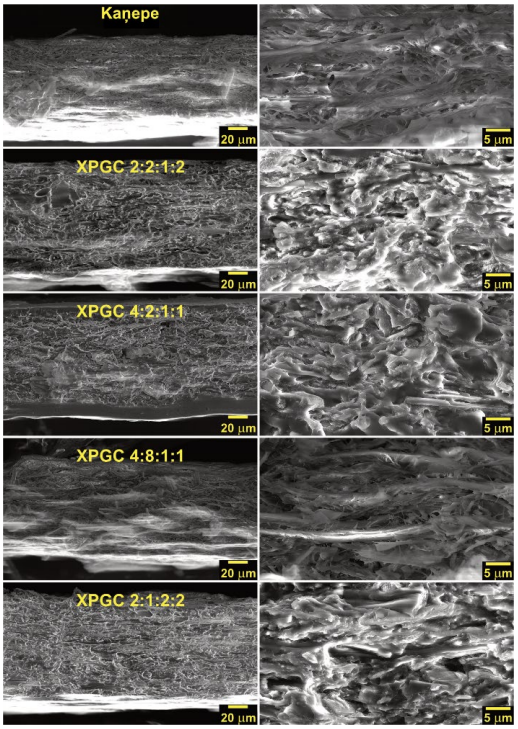


3.15. att. Kaņepju papīra un bioplastmasas *FTIR* spektri: (a) spektru pārklājums, kas parāda pilnu skenēšanas diapazonu; (b) savietotie spektri, kas parāda apgabalu no 1500 cm^{-1} līdz 800 cm^{-1}.

3.3.2. Struktūra un morfoloģija

Pamatojoties uz stiepes īpašībām, SEM analīzei tika atlasītas četras atšķirīgas bioplastmasas un references kaņepju papīrs. 3.16. attēlā redzami atlasīto paraugu šķērsgriezuma attēli 500× un 2500× palielinājumā. Kaņepju papīra struktūra parāda salīdzinoši blīvu šķiedru struktūru ar redzamu porainību. Visu paraugu porainība un to attiecīgās blīvuma vērtības apkopotas 3.3. tabulā.

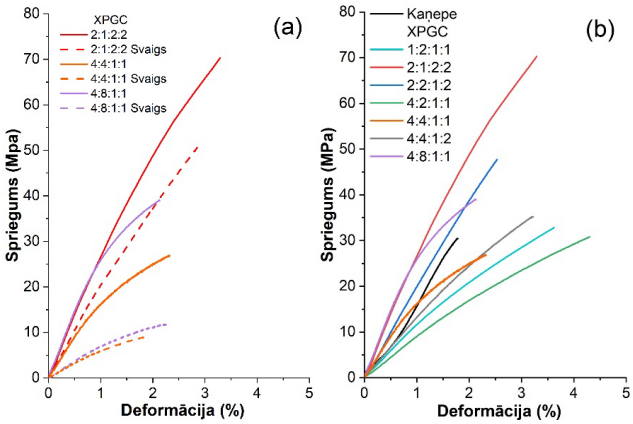
SEM attēlos redzams, ka nanofibrilētā struktūra ir sakārtojusies lielākās šķiedrās, kuru diametrs ir aptuveni 1 μm, savukārt garums ir no desmitiem līdz simtiem mikrometru. Bioplastmasas izgatavošanas laikā tā tiek pakļauta vairākiem procesiem, tostarp impregnēšana, termiskā šķērssaistīšana, skalošana ūdenī, uzbriešana un žāvēšana. Paraugu izmēru izmaiņas, kas liecina par biezuma palielināšanos, ir saistītas ar parauga uzbriešanu. Struktūrai ir lielas poras un redzama uzbriešana, ko var uzskatīt par kaņepju šķiedru atdalīšanos. Pārējās trīs atlasītajās kompozīcijās redzamas salīdzinoši blīvas struktūras ar pārklātām kaņepju šķiedrām, ko attēlos ir grūti atšķirt. Pat 4:2:1:1 ar mazāku citronskābes daudzumu uzrāda salīdzinoši blīvu struktūru, tādējādi vēl vairāk norādot, ka PEG ir galvenais komponents, kas ierobežo šķērssaistīšanos. Struktūra 4:2:1:1 saglabā redzamu porainību, turklāt tā ir arī vienīgā bioplastmasa ar atsevišķu impregnētas kompozīcijas slāni, kas uzklāts uz virsmas. Kompozīcijas 2:1:2:2 un 2:2:1:2 ir salīdzinoši līdzīgas, uzrādot vienmērīgu impregnēšanu un blīvu struktūru, kas saglabājās pēc 48 stundu skalošanas ūdenī. Novērotās struktūras sakrīt ar *FTIR* rezultātiem, parādot blīvāku sakārtojumu ar augstāku šķērssaistīšanās pakāpi.



3.16. att. SEM mikrofotogrāfijas no kaņepju papīra un atlasītas bioplastmasas, kas parādīti 500× un 2500× palielinājumā.

3.3.3. Stiepes īpašības un ūdens noturība

Par lielāko problēmu dažādiem materiāliem uz celulozes bāzes bieži tiek uzskatīta ūdens absorbcija un uzbriešana ūdenī. 3.3. tabulā apkopotas izmērītās elastības moduļa, stiepes izturības un pagarinājuma vērtības. 3.17. (a) attēlā redzamas stiepes sprieguma-deformācijas līknes atlasītām trim kompozīcijām pirms un pēc skalošanas ūdenī. "Svaigs" apzīmē kompozīcijas tādas, kādas tās bija pirms skalošanas ūdenī. Pēc iegremdēšanas ūdenī un žāvēšanas visas trīs pārbaudītās kompozīcijas uzrādīja ievērojamu elastības moduļa un stiepes izturības pieaugumu, savukārt deformācijas vērtības bija relatīvi nemainīgas.



3.17. att. Stiepes sprieguma-deformācijas līknes: (a) atlasītām bioplastmasām pirms un pēc mazgāšanas ūdenī; (b) kaņepju papīram un bioplastmasai.

3.17. (b) attēlā salīdzinātas sprieguma-deformācijas līknes visām septiņām impregnētajām kompozīcijām un kaņepju papīram, 3.3. tabulā apkopotas to attiecīgās elastības moduļa vērtības. Dati liecina, ka bioplastmasas īpašības var ievērojami pielāgot, salīdzinot ar kaņepju papīru, panākot stiepes izturības vērtības uzlabošanos līdz 2,3 reizēm, uzlabošanos līdz 1,8 reizēm – attiecībā uz elastības moduli, uzlabošanos līdz 2,4 reizēm – attiecībā uz pagarinājumu. Turklāt sešām kompozīcijām bija uzlabotas stiepes izturības vērtības, un visām septiņām bija uzlabotas pagarinājuma vērtības.

Materiāla izturība tika tālāk pārbaudīta attiecībā uz ūdens noturību. Plānie bioplastmasas paraugi sasniedza līdzsvara ūdens sorbciju pēc 24 stundām un saglabāja līdzīgas vērtības 30 dienas. Ūdens sorbcijas procenti un sola saturs redzams 3.3. tabulā. Visas bioplastmasas ir ievērojami noturīgākās attiecībā uz ūdens sorbciju, salīdzinot ar kaņepju papīru. Tas ir tāpēc, ka kaņepju papīrs lēnām uzbriest ūdenī, savukārt bioplastmasa saglabā savu formu ķīmiskās šķērssaistīšanās dēļ. Visievērojamākais ir sastāvs 2:1:2:2, kur tika novērota septiņas reizes samazināta ūdens sorbcija. Sola saturs ir kompozīcijas masa, kas pēc termiskās sacietēšanas tika izskalota no sastāva. Šīs vērtības labi korelē ar ūdens uzņemšanu un SEM mikrostruktūru, kur 2:1:2:2 un 4:8:1:1 atspoguļo abus īpašību izkliedes galus. Dažas impregnētas kompozīcijas labāk piestiprinās virsmai un veido blīvākas struktūras; tas varētu izskaidrot sola vērtību atšķirības.

3.3. tabula

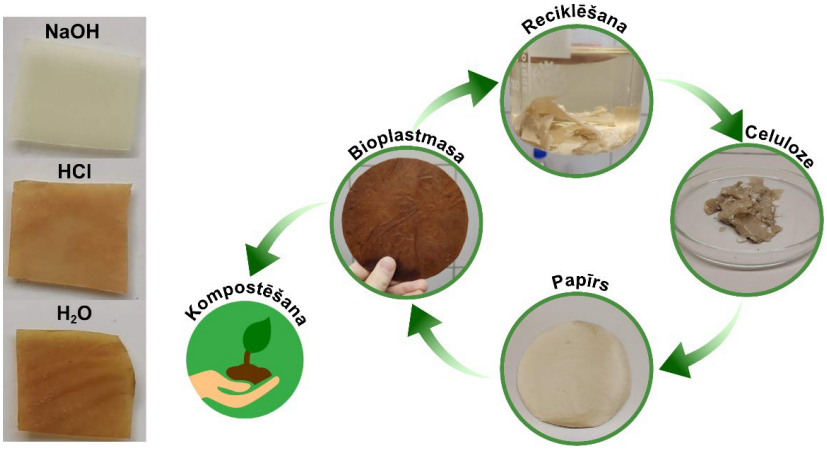
Šķietamais blīvums, porainība, sola saturs, ūdens absorbcija un stiepes testa parametri kaņepju papīram un bioplastmasai

Paraugs	Šķietamais blīvums (g/cm^3)	Porainība (%)	Sol saturs (m%)	Ūdens absorbcija (%)	Elastības modulis (MPa)	Maksimālā stiepes izturība (Mpa)	Trūkšanas pagarinājums (%)
Hemp	0,73 ± 0,04	51,3	–	143,0 ± 3,2	1660 ±190	30 ± 3	1,8 ± 0,2
XPGC							
1:2:1:1	1,08 ± 0,02	25,4	15,4 ± 3,2	63,2 ± 2,1	1176 ± 128	33 ± 4	3,6 ± 0,3
2:1:2:2	1,07 ± 0,07	27,5	6,7 ± 2,1	20,4 ± 1,3	2828 ± 348	70 ± 7	3,3 ± 0,6
2:2:1:2	1,21 ± 0,05	17,3	10,2 ± 1,6	73,1 ± 9,4	2040 ± 339	48 ± 6	2,5 ± 0,4
4:2:1:1	1,34 ± 0,17	–*	18,8 ± 2,5	63,1 ± 1,6	913 ± 156	31 ± 3	4,3 ± 0,1
4:4:1:1	0,82 ± 0,04	44,7	24,3 ± 2,8	78,8 ± 1,8	1840 ± 236	27 ± 2	2,3 ± 0,4
4:4:1:2	1,19 ± 0,02	18,0	22,4 ± 2,2	56,9 ± 3,4	1350 ± 120	35 ± 2	3,2 ± 0,3
4:8:1:1	0,78 ± 0,03	47,5	54,7 ± 4,1	100,2 ± 7,6	2927 ± 271	39 ± 2	2,1 ± 0,2

* Precīzs aprēķins nebija iespējams parauga unikālās morfoloģijas dēļ.

3.3.4. Depolimerizācija un pārstrāde

Depolimerizācijas ceļš tika pārbaudīts kā alternatīva bioloģiskās noārdīšanās ceļam, lai veicinātu ilgtspējīgu materiālu pārvaldību un iekļautu cirkulārās aprites pieeju radītajiem atkritumiem. Bioplastmasa tika ievietota sārmainos un skābos šķīdumos un neitrālā ūdenī. Pārbaudot ūdens uzņemšanu un skalojot, tika novērots, ka bioplastmasa ūdens vidē saglabājas stabila 20 °C temperatūrā vismaz vienu mēnesi. Sārma esteru hidrolīze tika pārbaudīta ar NaOH (0,5 mol/L) šķīdumu 20 °C temperatūrā, un tika novērots, ka škērssaistītās kompozīcijas ātri sadalās no 10 minūtēm līdz vienai stundai, iegūstot kaņepju-celulozes putriņu. Paraugs zaudē krāsu un iegūst gandrīz baltu krāsu, un laika gaitā šķiedras atdalās, tā rezultātā veidojas putriņai līdzīga masa. Pēc tam mīkstumu var filtrēt, reģenerēt un izmantot jauna materiāla sagatavošanai. Skābā estera hidrolīze tika pārbaudīta ar HCl (0,5 mol/L) šķīdumu, taču pat karsēšana 80 °C temperatūrā sešas stundas nedepolimerizēja bioplastmasas struktūru. Apstrāde ar HCl šķīdumu nedaudz mainīja parauga virsmas krāsu. Depolimerizēto paraugu attēli un piedāvātais pārstrādes ceļš redzams 3.18. attēlā.



3.18. att. Piedāvātais pārstrādes ceļš un attēli, kas parāda sārmu un skābju šķīdumu ietekmi uz bioplastmasu.

3.3.5. Kopsavilkums

Šajā pētījumā tiek pētīta kaņepju bioplastmasas veiktspēja, kas sastāv no kaņepju papīra, kas piesūcināts ar septiņām dažādām ksilāna, PEG, glicerīna un citronskābes attiecībām. Pamatojoties uz eksperimenta rezultātiem, tiek izdarīti vairāki secinājumi.

I. *FTIR* liecina par estera saišu veidošanos un veiksmīgu šķērssaistīšanās reakciju; tajā pašā laikā hidroksilgrupas signāla intensitātes samazināšanās papildina šo novērojumu. Reoloģiskie pētījumi 140 °C temperatūrā liecina, ka sākotnējā šķērssaistīšanās reakcija sākas pēc ūdens iztvaikošanas un ka pēc ūdens iztvaikošanas ir nepieciešamas apmēram divas līdz trīs stundas, lai sasniegtu gela punktu, savukārt pilnīgai šķērssaistīšanai ir nepieciešamas vairāk nekā sešas stundas.

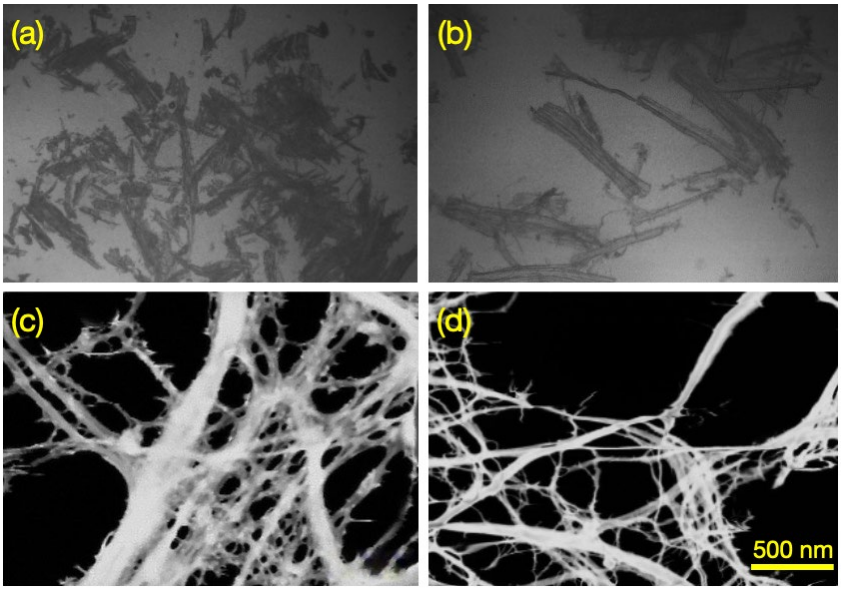
II. Bioplastmasai ir izcila noturībapret ūdeni, saglabājot to izmēru stabilitāti. Iegremdējot ūdenī, bioplastmasa zaudēja no 7 m% līdz 55 m% (sola saturs). Pārsteidzoši, pēc paraugu skalošanas ūdenī 48 stundas stiepes izturība un elastības modulis ievērojami palielinājās, saglabājot aptuveni tādas pašas uzlabotās pagarinājuma vērtības. Augstākās sasniegtās stiepes vērtības uzrāda elastības moduli 2,9 GPa, stiepes izturību – 70 MPa un pagarinājumu – 4,3 %. Stiepes testi liecina par augstu regulējamu īpašību pakāpi, jo bioplastmasai piemīt gan trauslu, gan elastīgu materiālu īpašības.

III. Impregnēšana rada ļoti blīvu struktūru, kas ir izturīga pret ūdens sorbciju, kas samazinās līdz pat septiņām reizēm. Pārmērīga PEG daudzuma rezultātā kaņepju papīra porainā struktūra tiek saglabāta, vienlaikus iegūstot šķērssaistīšanas stabilitāti. Tas paver pētniecības virzienu, ko varētu izmantot, lai sagatavotu membrānas un filtrus.

3.4. No koksnes un kaņepju biomasas atliekām līdz ilgtspējīgām nanocelulozes putām

3.4.1. Struktūras raksturojums

3.19. (a–b) attēlā redzamas sagatavoto mikrocelulozes pulveru optiskās mikroskopijas mikrogrāfijas, 3.19. (c–d) attēlā – nanolignocelulozes fibrilu STEM attēli, kas iegūti no koksnes un kaņepju mikrocelulozes pulveriem. Izmērītais kaņepju šķiedru garums ir 372 µm, kas ir divas reizes garāks nekā neapstrādātas koksnes šķiedras, kas ir 181 µm (3.4. tab.). Koksnes daļiņām ir īsāks garums (L) un šaurāks šķiedras diametrs (D), tāpēc to aprēķinātā L/D attiecība ir mazāka. NFC parametri apkopoti 3.5. tabulā, kas liecina, ka nanofibrilu vidējais diametrs ir attiecīgi 123 nm un 70 nm koka NFC un kaņepju NFC. Sagatavoto kaņepju un koksnes NC fibrilu dispersiju koagulācijas stabilitāte ūdenī tika novērtēta, izmantojot zeta potenciālu (ζ) [66, 67]. Iegūtie ζ redzami arī 3.5. tabulā. Paziņotie dati ir visu izmērīto NFC suspensijas koncentrāciju vidējās vērtības. Koksnes un kaņepju NFC paraugiem saņemtie zeta potenciāli ir attiecīgi –23,6 mV un –22,6 mV.



3.19. att. Mikrocelulozes pulveru optiskās mikroskopijas attēli (a, b) un no koksnes (c) un kaņepju (d) atlieku iegūtās NC (c, d) TEM mikrogrāfijas.

3.4. tabula

Koksnes un kaņepju atlieku pulveru ģeometriskie izmēri un malu attiecība

Paraugs	Garums (µm)	Diametrs (µm)	Malu attiecība (L/D)
Koksne	181 ± 86	30 ± 16	7 ± 5
Kaņepe	372 ± 183	48 ± 23	9 ± 5

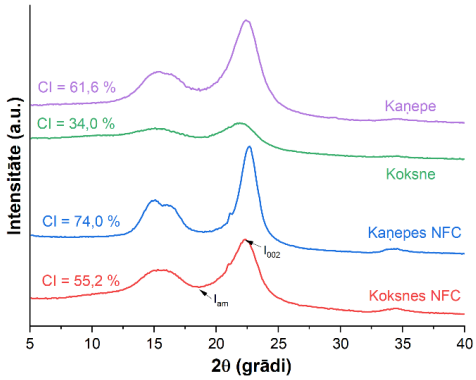
3.5. tabula

Iegūto koksnes un kaņepju NFC ūdens suspensiju STEM izmērīto fibrilu diametrs un zeta potenciāls

Paraugs	Diametrs (nm)	Zeta potenciāls (mV)
Koksnes NFC	123 ± 50	–23,6 ± 8,6
Kaņepju NFC	70 ± 32	–22,6 ± 8,2

3.4.2. Rentgenstaru difrakcijas (*XRD*) analīze

3.20. attēlā redzams neapstrādātu paraugu (bez sārmainās apstrādes) un koksnes un kaņepju šķiedru *XRD* modelis un aprēķinātās atbilstošās kristalizācijas pakāpes (*CI*). Visiem NFC paraugiem ir tipiska celulozes I struktūra ar raksturīgajiem 2θ leņķu difrakcijas maksimumiem aptuveni 16° un 22°, kas atbilst (101) un (002) plaknēm. Saskaņā ar literatūru ir sagaidāms, ka būs trīs virsotnes aptuveni 15°, 16° un 22° leņķos, kas atbilst attiecīgi (101), (10$\bar{1}$) un (002) plaknēm [41], taču, kā var novērot, ne celulozes vielu, piemēram, hemicelulozes un lignīna, klātbūtne izraisa divu atšķirīgu difrakcijas pīķu saplūšanu 15° un 16° vienā difrakcijas pīķī pie 16° [68]. Turklāt kaņepju NFC paraugam ar ļoti zemu hemicelulozes un lignīna saturu ir divi atšķirīgi difrakcijas maksimumi 15° un 16° leņķī.



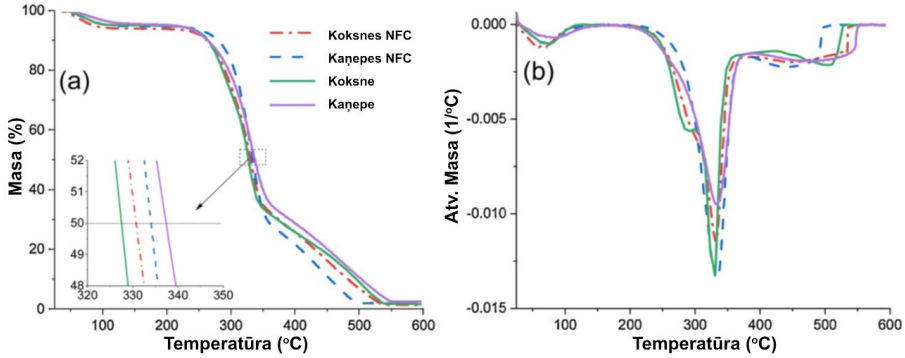
3.20. att. Neapstrādātas koksnes un kaņepju; koksnes NFC un kaņepju NFC *XRD* līknes: violets – neapstrādātas kaņepes; zaļš – neapstrādāta koksne; zils – kaņepju NFC; sarkans – koka NFC.

3.4.3. Termiskā analīze

Koksnes un kaņepju paraugu termogravimetriskās analīzes rezultātā iegūtās TGA līknes redzamas attiecīgi 3.21. (a) un (b) attēlā. Visi paraugi parāda divus izteiktus raksturīgus svara zaudēšanas posmus. Pirmais tiek konstatēts diapazonā no 40–130 °C ar 5–6 % svara zudumu, kas galvenokārt atbilst adsorbētā ūdens iztvaikošanai [69]. Iegūtās sākuma un galvenās noārdīšanās temperatūras dati apkopoti 3.6. tabulā.

Paraugu sadalīšanās process sākas diapazonā no 250 °C līdz 260 °C, kas koksnes paraugu atvasinātajās līknēs parādīts kā neliels plecs, kas liecina par hemicelulozes noārdīšanos [46]. Otrajā posmā tiek novērots ievērojams svara zudums ar galveno noārdīšanās temperatūru aptuveni 333 °C, kas galvenokārt atbilst NC degradācijai [69]. Visiem NC paraugiem ir aptuveni

tāda pati noārdīšanās sākuma temperatūra – 255–260 °C, un arī TGA svara zuduma līknes atšķirība noārdīšanās temperatūrā nav nozīmīga, izņemot kaņepju NFC. Kaņepju NFC ir augstāka noārdīšanās sākuma temperatūra – aptuveni 274 °C, un svara zudums pēc 350 °C ir ievērojami lielāks nekā citiem NC paraugiem, kas redzams arī atvasinātajā grafikā (3.21. (b) att.).



3.21. att. Termogravimetriskā svara zuduma (a) un diferenciālās termogravimetriskās (b) līknes.

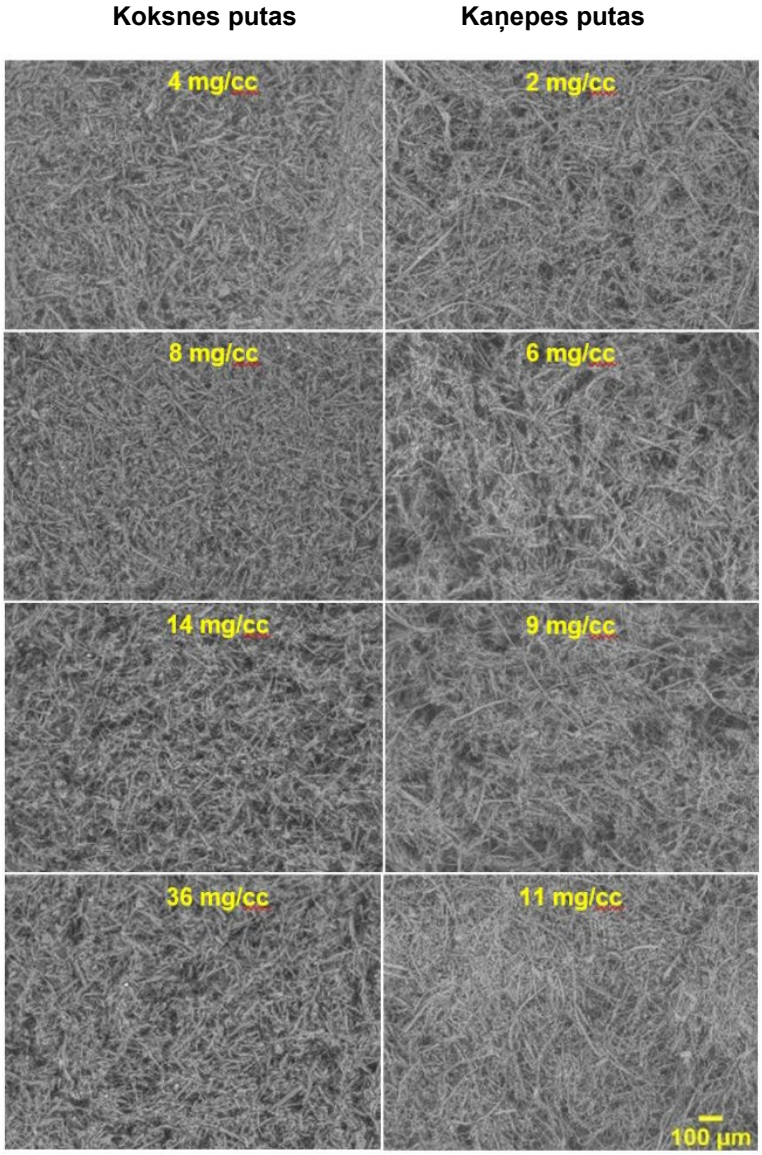
3.6. tabula

Koksnes un kaņepju atlieku pulveru un koksnes un kaņepju NFC termiskās noārdīšanās īpašības

Paraugs	Degradācijas sākuma temp. (°C)	Galvenā noārdīšanās temp. (°C)	Atlikums pie 450 °C (%)	Atlikums pie 600 °C (%)
Koksne	254	328	18,10	1,63
Koksnes NFC	259	332	16,18	1,39
Kaņepe	253	333	20,19	2,42
Kaņepes NFC	274	333	10,98	1,82

3.4.4. Putu morfoloģijas raksturojums

Iegūto koksnes un kaņepju NC putu fizikālās īpašības sniegtas 3.7. tabulā. Kaņepju NFC putām šķietamais blīvums bija robežās no 2 mg/cm^3 līdz 11 mg/cm^3, savukārt koksnes NFC paraugiem, kas ražoti no salīdzināmām koncentrācijām, vērtības bija augstākas – 4–36 mg/cm^3. Visu paraugu porainība bija virs 99 %. Koksnes un kaņepju putu SEM attēli ar to attiecīgo tilpuma blīvumu diapazonā no 2 mg/cm^3 līdz 36 mg/cm^3 redzami 3.22. attēlā. Iegūtajām koksnes un kaņepju putām ir acīmredzama tīklveida poraina struktūra, kas veidota no savītām celulozes nanofibrilām.



3.22. att. Koksnes un kaņepju putu SEM attēli 100× palielinājumā.

3.4.5. Spiedes īpašības

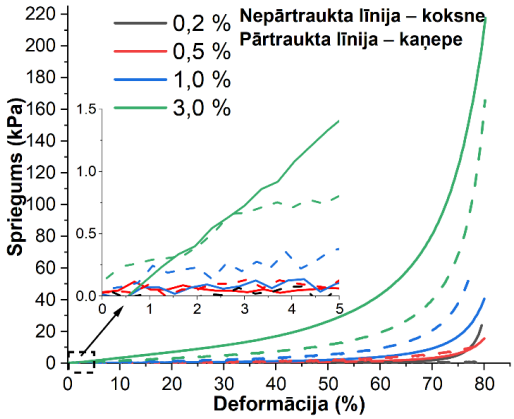
Iegūto ļoti poraino NC putu mehāniskā izturība tika pētīta ar spiedes slodzi, kas var būt sarežģīta, galvenokārt pateicoties ļoti nejaušinātam cieto skeleta sietu konstrukciju augstajai trauslībai un zemajai nestspējai [70]. Eksperimentālās raksturīgās spiedes sprieguma-deformācijas reakcijas līknes redzamas 3.23. attēlā, savukārt atbilstošās elastības moduļa vērtības $E_{5\,\%}$, $E_{25\,\%}$, $E_{50\,\%}$, $E_{75\,\%}$ aprēķinātas attiecīgi pie 5 %, 25 %, 50 % un 75 % deformācijas

un stiprības vērtības $\sigma_{50\,\%}$ pie 50 % deformācijas apkopotas 3.7. tabulā. Iegūtajās sprieguma-deformācijas diagrammās ir trīs atšķirīgi deformācijas apgabali – lineārais elastīgais diapazons, kam seko gandrīz horizontāls sprieguma plato un strauja sprieguma pieauguma diapazons pie augstas deformācijas intensitātes materiāla sablīvēšanās dēļ [71]. Kā redzams 3.7. tabulā, paraugiem izmērītās spiedes īpašības, piemēram, spiedes elastības modulis un izturība, palielinās līdz ar blīvuma pieaugumu [72]. Turklāt 3.24 (a) un (b) attēlā parādīts, ka elastības modulis atklāj eksponenciālā likuma saistību ar tā blīvumu, savukārt īpatnējā stiprība parāda lineāru atkarību no NC satura. Kaņepju NFC putas nodrošināja četras reizes lielāku elastības moduli pie absolūtā tilpuma blīvuma 8–9 mg/cm^3 nekā koksnes NFC putu paraugs (3.24. (a) att.). Lai gan 3.24. (b) attēlā ir redzama līdzīga tendence, kas novērota attiecībā uz īpatnējo stiprību (σ/ρ), tas liecināja par sešas reizes augstākām kaņepju putu vērtībām, salīdzinot ar koksnes putām, kas sagatavotas no 1 m% NFC suspensijas. Novērojums varētu būt saistīts ar NC fibrilu plašāka kristalizācijas sarežģīto efektu, augstāku garuma/diametra proporciju, kas novērota kaņepju NFC.

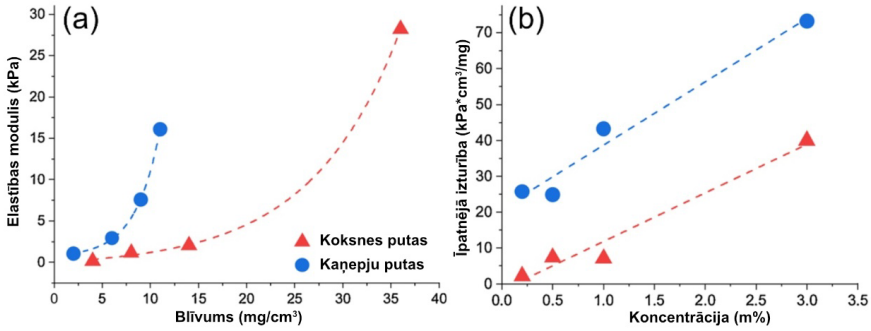
3.7. tabula

Iegūto NC putu fizikālās īpašības – šķietamais blīvums, porainība, spiedes modulis un stiprība pie dažādiem deformācijas līmeņiem un blīvumiem

Paraugs	**Šķietamais blīvums (mg/cc)**	**Porainība (%)**	$E_{5\,\%}$ **(kPa)**	$E_{25\,\%}$ **(kPa)**	$E_{50\,\%}$ **(kPa)**	$E_{75\,\%}$ **(kPa)**	$\sigma_{50\,\%}$ **(kPa)**
Koksnes NFC							
0,2 m%	4	99,8	0,17	0,27	0,27	6,61	0,13
0,5 m%	8	99,5	1,16	0,71	1,32	7,89	0,66
1,0 m%	14	99,2	2,03	2,01	4,05	22,2	2,02
3,0 m%	36	97,8	28,2	35,6	52,8	164,6	26,5
Kaņepes NFC							
0,2 m%	2	99,9	1,04	0,47	0,36	0,97	0,18
0,5 m%	6	99,6	2,93	2,63	4,00	10,8	2,04
1,0 m%	9	99,4	7,59	6,96	10,7	50,5	5,34
3,0 m%	11	99,3	16,1	16,1	23,1	90,1	11,6



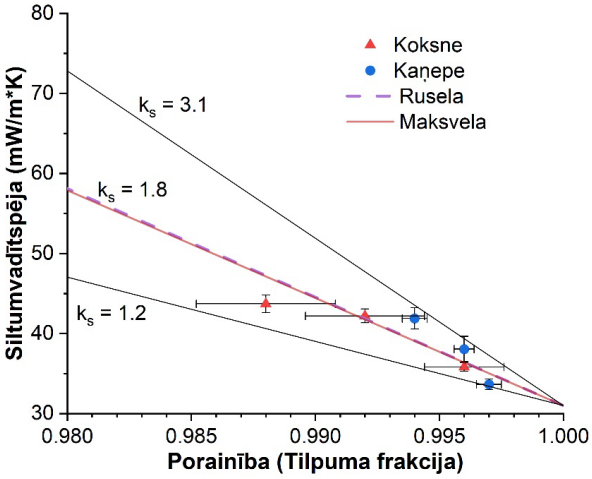
3.23. att. Koksnes un kaņepju putu paraugu sprieguma-deformācijas līknes līdz pat 80 % deformācijai; nepārtraukta līnija – koksnes putas; svītra – kaņepju putas.



3.24. att. Elastības moduļa atkarība no putu blīvuma (a), īpatnējās izturības atkarība no suspensijas koncentrācijas (b); sarkanā krāsā – koksnes paraugi; zilā krāsā – kaņepju paraugi.

3.4.6. Siltumvadītspējas īpašības

NC putu materiālu siltumvadītspēja tika pētīta ar pārejas procesu plaknes avota metodi. Eksperimentāli izmērītā saražoto putu efektīvā siltumvadītspēja kā porainības funkcija (poru tilpuma daļa) redzama 3.25. attēlā. Siltumvadītspēja samazinās, palielinoties paraugu porainībai. Dati par koksnes un kaņepju NFC putām atbilst vienai un tai pašai tendencei. Kļūdu joslas ir salīdzināmas ar simbolu izmēriem, savukārt porainības datu izkliede ir pamanāmāka, īpaši koka NFC putām. Izmērītās vērtības (0,033–0,044 W/m·K) citos pētījumos par putām, kuru pamatā ir celulozes nanomateriāli, ir 0,015–0,07 W/m·K robežās [72, 73]. Zemo siltumvadītspēju var sasniegt neatkarīgi no poru izmēriem [74].



3.25. att. Iegūto putu siltumvadītspēja kā porainības funkcija. Simboli ir eksperimentāli dati; līnijas – aprēķini.

3.4.7. Kopsavilkums

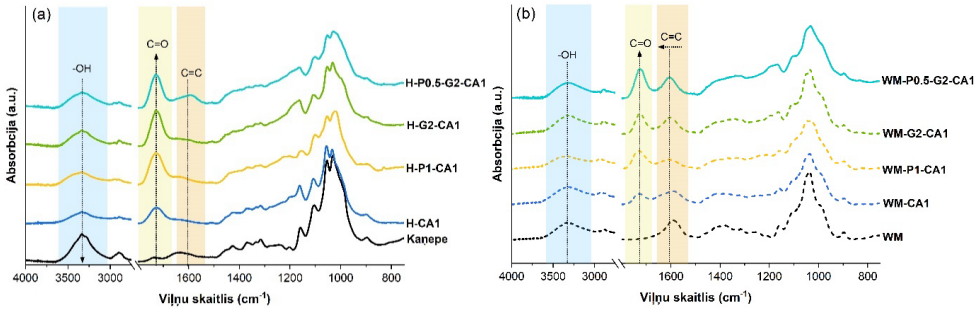
Bērza koksnes un kaņepju biomasas atliekas tika izmantotas un pārstrādātas ilgtspējīgos NC putu materiālos. Liofilizēšanas procesā var sasniegt kontrolētu blīvumu no 2 g/cm^3 līdz 36 g/cm^3 un porainību no 99,7 % līdz 99,9 %, tā rezultātā tiek iegūti putu materiāli ar uzlabotām mehāniskajām un siltumizolācijas īpašībām.

Tika pētīta NFC satura ietekme suspensijā, ko izmanto liofilizēšanai, un iegūtā materiāla blīvums, lai izprastu šo ilgtspējīgo putu spiedes, termisko noārdīšanos un siltumvadītspēju. Kaņepju NCF izmantošana putu pagatavošanai ievērojami uzlaboja mehāniskās īpašības un siltumvadītspēju, salīdzinot ar līdzīgām putām, kas iegūtas no koksnes NC fibrilām. Termogravimetriskā analīze uzrādīja labu termisko stabilitāti gan neapstrādātiem, gan ar sārmu apstrādātiem kaņepju un koksnes paraugiem. Elastības modulis atklāj eksponenciālu likuma saistību ar blīvuma pieaugumu, un īpatnējā izturība parāda lineāru atkarību no celulozes satura suspensijā, ko izmanto abu veidu putu žāvēšanas procesā. Attiecīgi iegūto NC putu siltumvadītspēja ir robežās no 34 mW/m·K līdz 44 mW/m·K.

3.5. Ilgtspējīgu daudzfunkcionālu putu izstrāde absorbcijai un izolācijai no kaņepēm, lignīna, ksilāna, pektīna un glicerīna, izmantojot citronskābes šķērssaistīšanu (pieņemts)

3.5.1. Ķīmiskā mijiedarbība

3.26. attēlā sniegts ieskats ķīmiskajā mijiedarbībā, kas izraisa H un WM putu šķērssaistīta tīkla veidošanos. Detalizēta celulozes, ksilāna un lignīna izpēte ir sniegta citur [75–78]. H putām ir izteiktas raksturīgās šķērssaites pīķu izmaiņas (3.26. (a) att.), kas atspoguļojas acīmredzamā platās -OH pīķa intensitātes samazināšanās (no 3040 cm^{-1} līdz 3600 cm^{-1}) un karbonila C=O pīķa intensitātes palielināšanās (1733 cm^{-1}), kas attēlo izveidotās esteru saites [79]. Lai gan šis efekts ir mazāk izteikts *WM* putu spektros, jo ir daudz lielāks -OH saišu daudzums, ko piešķir lignīns un hemiceluloze. *WM* putu spektri, kas redzami 3.26. (b) attēlā, liecina par ievērojamu lignīna arila gredzena valences svārstību maksimuma nobīdi (no 1590 cm^{-1} līdz 1605 cm^{-1}), norādot uz elektronu līdzsvara nobīdi, ko izraisa -OH grupu izmaiņas, izveidojot šķērssaites ar *CA* un citiem komponentiem. Ievērojami zemākās lignīna koncentrācijas dēļ šī nobīde H putām nav izteikta.



3.26. att. Kaņepju putu (a) un *WM* putu (b) atlasīto paraugu *FTIR* spektri.

3.5.2 Morfoloģija

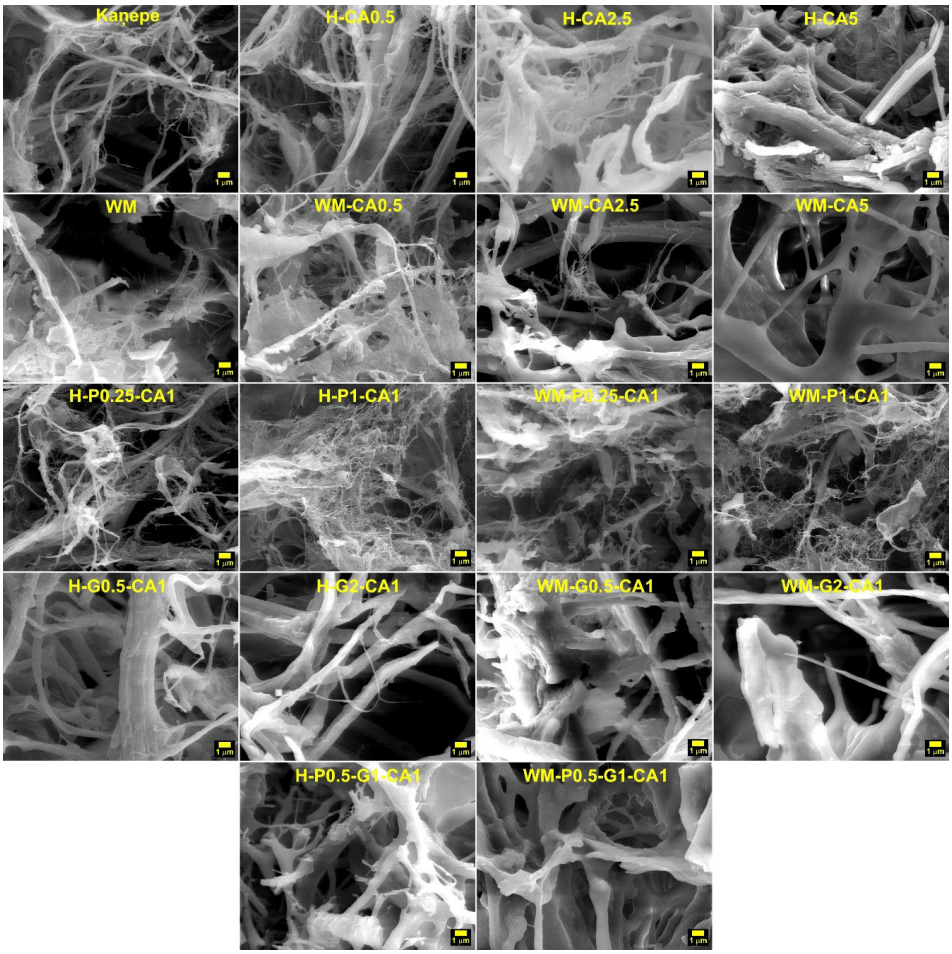
Putu paraugu morfoloģijas redzamas 3.27. attēlā. NFC veido izturīgus fiziskus gelus ūdens vidē, pateicoties to iegarenajam šķiedru garumam, kas veido savītu tīklu, un kam raksturīga plaša ūdeņraža saite. Esošā literatūra parāda, ka NFC žāvēšana ar liofilizāciju parasti rada loksnēm līdzīgu morfoloģiju [80, 81], kas ir NFC raksturīgo agregācijas parādību sekas.

H un *WM* putu kontekstā tika novērota lokšņu un nanofibrilāru struktūru līdzāspastāvēšana. Iepriekšējās analīzes liecina, ka kaņepēs ir aptuveni 69 m% celulozes [61], savukārt *WM* sastāvu raksturo aptuveni 31 m% celulozes (45 m% kaņepju). Šī sastāva atšķirība ir svarīga putu jauktās struktūras noteikšanai. Zemākas celulozes koncentrācijas (*WM* putas) veicināja izteiktāku lokšņu struktūru ar palielinātu šķiedru un loksnes biezumu.

Pakāpeniska šķērssaistītāja (*CA*) koncentrācijas palielināšanās izraisīja morfoloģisku pāreju, ieviešot mikroizmēra šķiedru struktūras, kas īpaši izteiktas CA5 putās. Palielinoties *CA* koncentrācijai, tika novērota ievērojamu nanostrukturēto elementu samazināšanās, un tā rezultātā samazinājās putu īpatnējais virsmas laukums.

Pektīna integrācija putās izraisīja būtiskas strukturālas pārmaiņas. Jāatzīmē, ka izmantotā pektīna proporcija ir ievērojama, un NFC un pektīna attiecība tiek uzturēta attiecīgi 6:1 un 3:2

attiecībā uz H-P0.25-CA1 un H-P1-CA1. Līdz ar to pektīns veido nozīmīgu putu strukturālā tīkla daļu. Pektīns izcili tika izkliedēts šķīšanas procesā, un tā rezultātā tika iegūta nanofibrilāra struktūra ar diametru, kas mazāks par 100 nm. Šie pektīna nanofibrilārie tīkli efektīvi aizņēma lielākās poras starp celulozes struktūrām, veicinot blīvāku un uzlabotu nanostrukturētu tīklu. Glicerīns darbojas kā biopolimēru virsmas pārklājums, sabiezinot esošos konstrukcijas elementus un tādējādi pārveidojot putu struktūru mikrošķiedras izmēra tīklā, kura diametrs pārsvarā pārsniedz 1 μm.



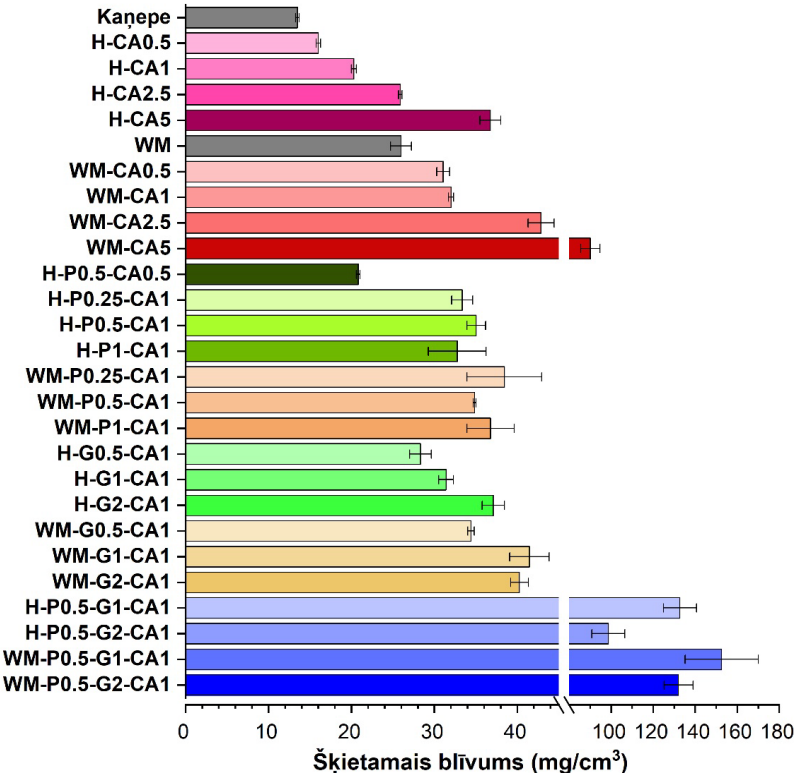
3.27. att. Atlasītu putu paraugu SEM attēli, kas parādīti 5000× palielinājumā.

3.5.3. Mehāniskās īpašības

3.28. attēlā grafikā redzams putu paraugu šķietamais blīvums ar novērotajām vērtībām no 13 mg/cm^3 līdz 152 mg/cm^3. Kaņepju putām ir viszemākais šķietamais blīvums – 13 mg/cm^3, savukārt *WM* putām ir ievērojams – aptuveni par 100 % lielāks – pieaugums ar blīvumu 27 mg/cm^3. Kaņepju putām šķērssaistīšanas process ar citronskābi (*CA*) rada gandrīz lineāru blīvuma pieaugumu, tomēr ietekme uz *WM* putām ir izteikti nelineāra. Pektīna (P) un glicerīna

(G) iekļaušana H putu struktūrā palielina blīvumu par aptuveni 50 %. Turpretim ietekme uz *WM* putu struktūru uzrāda tikai nelielu blīvuma pieaugumu.

3.8. tabulā parādīts, ka lielākajai daļai putu paraugu porainība ir no aptuveni 97 % līdz 99 %, uzsverot ļoti atvērtas un porainas struktūras veidošanos. Šīs porainības vērtības ir korelācijā ar novērotajiem blīvumiem. Jāatzīmē, ka WM-CA5 un pektīna-glicerīna hibrīda putās bija zemākas porainības vērtības, kas svārstās no 90 % līdz 94 %.



3.28. att. Visu sagatavoto putu paraugu šķietamais blīvums.

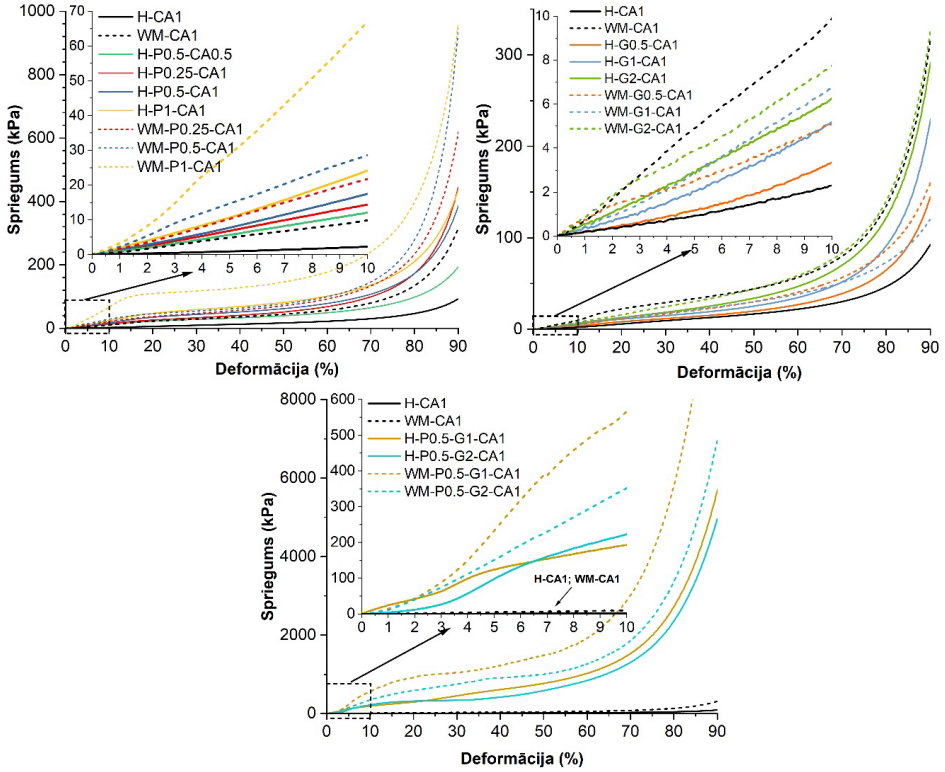
Lai izpētītu šķērssaistītāja citronskābes, pektīna un glicerīna ietekmi uz putu mehāniskajām īpašībām, tika veikta virkne spiedes sprieguma un deformācijas (σ–ε) testu. 3.19. attēlā redzamas spiedes līknes putām ar dažādu pektīna un glicerīna saturu. 3.8. tabulā sniegts visaptverošs šo putu spiedes moduļa, īpatnējā spiedes moduļa un īpatnējās stiprības kopsavilkums. Nozīmīgās putu blīvuma atšķirības prasīja salīdzināšanai izmantot īpatnējās vērtības. Gandrīz visas kompozīcijas atbilst uz celulozes bāzes veidoto vieglo materiālu tipiskajam spiedes līknes profilam [82]. Sākotnējā lineārā fāzē spriegums pieauga lineāri (līdz 10 % deformācijas), kas liecina par elastīgo deformāciju. Tam sekoja plato fāze, kur spriegums saglabājās relatīvi nemainīgs, liecinot par plastisko deformāciju, kas novērojama no 15 % līdz 50 % (dažos gadījumos – līdz 60 %). Pēdējā fāze – sablīvēšana – tika atzīmēta ar ievērojamu sprieguma pieaugumu, jo putu sienas cieši saspiedās viena pret otru, pārsniedzot 70 %

deformāciju. Hibrīda putas ar pievienotu pektīnu un glicerīnu sāka blīvēties pie aptuveni 60 % deformācijas.

3.8. tabula

Iegūto putu fizikālās īpašības – porainība, apjoma sarukums, spiedes modulis un īpatnējā stiprība dažādiem deformācijas līmeņiem

Paraugs	Porainība (%)	Apjoma sarukums (%)	$E_{5\%}$ (kPa)	Īpatn. $E_{5\%}$ (kPa·cm^3/g)	Īpatn. spriegums pie 5 % deformācijas (kPa·cm^3/g)	Īpatn. spriegums pie 10 % deformācijas (kPa·cm^3/g)	Īpatn. spriegums pie 50 % deformācijas (kPa·cm^3/g)
Kaņepe	99,1 ± 0,01	34,1 ± 1,1	0,096 ± 0,003	7,1 ± 0,2	35,6 ± 1,1	94,9 ± 3,0	709 ± 22
H-CA0.5	98,9 ± 0,02	31,7 ± 0,5	0,109 ± 0,002	6,8 ± 0,1	39,3 ± 0,7	89,7 ± 1,6	749 ± 14
H-CA1	98,6 ± 0,02	42,3 ± 1,8	0,188 ± 0,004	9,3 ± 0,2	70,4 ± 1,5	171 ± 4	1245 ± 26
H-CA2.5	98,3 ± 0,01	35,9 ± 2,4	0,376 ± 0,032	14,5 ± 1,2	139 ± 12	312 ± 27	1727 ± 147
H-CA5	97,5 ± 0,08	37,0 ± 2,4	1,554 ± 0,146	42,3 ± 4,0	576 ± 54	1038 ± 98	2639 ± 248
WM	98,3 ± 0,08	41,6 ± 0,6	0,368 ± 0,042	14,2 ± 1,6	141 ± 16	326 ± 37	1942 ± 222
WM-CA0.5	97,9 ± 0,05	38,0 ± 2,6	0,486 ± 0,058	15,6 ± 1,9	182 ± 21	425 ± 51	3239 ± 387
WM-CA1	97,9 ± 0,02	34,6 ± 0,9	0,982 ± 0,022	30,7 ± 1,7	368 ± 10	738 ± 17	3284 ± 74
WM-CA2.5	97,1 ± 0,11	39,7 ± 2,1	1,515 ± 0,335	35,3 ± 7,8	567 ± 125	1282 ± 284	4592 ± 1015
WM-CA5	94,0 ± 0,31	64,4 ± 1,2	4,559 ± 1,035	50,6 ± 11,5	1716 ± 389	3780 ± 858	11585 ± 2630
H-P0.5-CA0.5	98,6 ± 0,01	33,7 ± 0,6	1,136 ± 0,124	54,5 ± 5,9	422 ± 46	897 ± 98	2928 ± 320
H-P0.25-CA1	97,8 ± 0,08	52,6 ± 2,1	1,372 ± 0,245	41,1 ± 7,3	514 ± 92	1060 ± 189	3817 ± 682
H-P0.5-CA1	97,7 ± 0,07	58,8 ± 2,6	1,556 ± 0,232	44,4 ± 6,6	577 ± 86	1297 ± 193	4603 ± 686
H-P1-CA1	97,8 ± 0,23	44,5 ± 4,5	2,138 ± 0,473	65,3 ± 14,4	793 ± 175	1794 ± 397	6056 ± 1340
WM-P0.25-CA1	97,4 ± 0,30	43,9 ± 5,1	2,060 ± 0,134	53,6 ± 3,5	764 ± 49	1594 ± 104	5248 ± 341
WM-P0.5-CA1	97,7 ± 0,01	35,5 ± 2,8	2,938 ± 0,126	84,3 ± 3,6	1089 ± 46	2113 ± 91	5707 ± 245
WM-P1-CA1	97,5 ± 0,19	33,5 ± 4,1	5,796 ± 0,652	157,6 ± 17,7	2165 ± 243	4981 ± 560	10822 ± 1217
H-G0.5-CA1	98,1 ± 0,09	41,4 ± 5,0	0,237 ± 0,003	8,4 ± 0,1	87,5 ± 4,1	245 ± 3	1475 ± 19
H-G1-CA1	97,9 ± 0,07	36,0 ± 4,0	0,407 ± 0,024	13,0 ± 0,8	151 ± 10	385 ± 23	1883 ± 111
H-G2-CA1	97,5 ± 0,09	34,7 ± 2,4	0,569 ± 0,031	15,3 ± 0,8	212 ± 12	465 ± 25	2520 ± 137
WM-G0.5-CA1	97,7 ± 0,03	32,5 ± 1,0	0,504 ± 0,055	14,6 ± 1,6	187 ± 20	378 ± 41	2239 ± 244
WM-G1-CA1	97,2 ± 0,16	38,2 ± 6,1	0,593 ± 0,073	14,3 ± 1,8	211 ± 26	497 ± 61	2224 ± 274
WM-G2-CA1	97,3 ± 0,07	42,1 ± 3,0	0,777 ± 0,092	19,3 ± 2,3	290 ± 34	575 ± 68	3269 ± 387
H-P0.5-G1-CA1	91,1 ± 0,52	81,7 ± 1,3	24,800 ± 4,342	186,7 ± 32,7	9191 ± 1609	14306 ± 2505	56926 ± 9967
H-P0.5-G2-CA1	93,4 ± 0,52	75,5 ± 2,3	20,000 ± 3,457	202,6 ± 35,0	7412 ± 1281	16307 ± 2819	43540 ± 7526
WM-P0.5-G1-CA1	89,8 ± 1,16	81,6 ± 2,1	46,600 ± 7,762	305,4 ± 50,9	17270±2876	42028 ± 7000	110443 ± 18396
WM-P0.5-G2-CA1	91,2 ± 0,46	79,0 ± 0,6	30,200 ± 5,213	228,6 ± 39,5	11192±1932	26091 ± 4504	74123 ± 12795

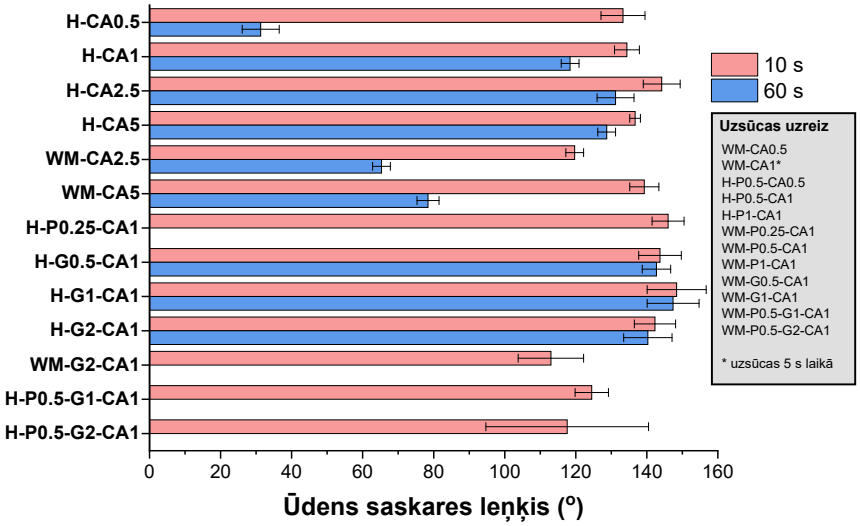


3.29. att. Spiedes līknes putām ar dažādu pektīna un glicerīna saturu.

3.5.4. Absorbcijas raksturojums

Īpaši vieglu, zema blīvuma putu uzvedības izpēte ūdens vidē ir ļoti svarīga, lai tās izmantotu piesārņojuma attīrīšanai no ūdens. To efektivitāte šajā ziņā ir atkarīga no visaptverošas izpratnes par to mijiedarbību gan ar hidrofobām, gan hidrofilām vielām. 3.30. attēlā redzami ūdens slapināšanas leņķa mērījumi. Visas putas tika pārbaudītas bez virsmas apstrādes, un kontakta leņķa vērtības tika pārbaudītas pēc 10 s un 60 s. Rezultātā var atšķirt hidrofilās un hidrofobās putu virsmas.

Bāzes sastāva analīze atklāj, ka *WM* putām ir izteikta tieksme pret ūdeni atšķirībā no H putām, kuru sākotnējais saskares leņķis ir aptuveni 130° dažādās *CA* koncentrācijās. Proti, H-CA0.5 putām laika gaitā ir ievērojami samazināts saskares leņķis. *WM* putas ar augstu *CA* koncentrāciju tuvojas H putu hidrofobajām īpašībām, lai gan ar pakāpenisku ūdens absorbciju, kas pēc 60 s ievērojami samazina kontakta leņķi. *WM* putu hidrofilais raksturs ir saistīts ar ksilāna klātbūtni, kas ir mazāka molekula nekā celuloze, kas spēj veidot spēcīgas fiziskas šķērssaites ar celulozes fibrilām un aizpildīt strukturālos tukšumus. Tas, iespējams, palielina virsmas hidroksilgrupas un tendenci, ko augstāka *CA* koncentrācija var mainīt.

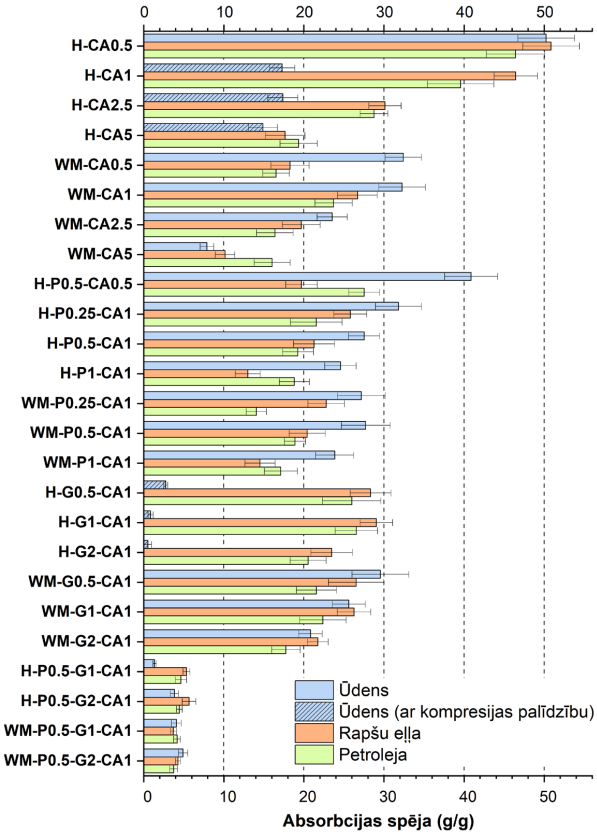


3.30. att. Putu ūdens saskares leņķa mērījumi.

3.31. attēlā redzama dažādu putu kompozīciju atšķirīgā absorbcijas spēja un selektivitāte pret trim atšķirīgiem šķidrumiem – ūdeni, rapšu eļļu un petroleju (vidējas ķēdes ogļūdeņradi, kas iegūts no naftas destilācijas). Šī atšķirība ir ļoti svarīga, jo ūdens absorbcija attiecas uz krāsvielu un smago metālu attīrīšanu. Turpretim rapšu eļļa un petroleja ir attiecīgi viskozu organisko šķidrumu un šķidrās degvielas noplūdes reprezentatīvi. Konkrēti, dažiem putu preparātiem bija izteikta hidrofobitāte, kas izturēja ūdens absorbciju. Tomēr tika atklāts, ka mehāniskā saspiešana var izraisīt absorbciju šajās hidrofobajās putās.

3.5.5. Siltumvadītspēja

3.9. tabulā redzama dažādu putu kompozīciju siltumvadītspēja, difūzija un īpatnējais siltums, lai novērtētu to izolācijas lietojuma potenciālu. Putu galvenā iezīme ir to hidrofobiskā veiktspēja, kas liecina par to dzīvotspēju kā ilgstoši stabiliem siltumizolatoriem. Šo putu siltumvadītspēja svārstās no 0,040 W/m·K līdz 0,046 W/m·K, kas ir saskaņā ar tādiem materiāliem kā rūpnieciskās poliuretāna putas [83], vate [84] un citi augstas veiktspējas izolācijas materiāli [85]. Šīs vērtības ir aptuveni divas reizes augstākas nekā vislabāk ziņotie rādītāji celulozes aerogeliem [31] un atspoguļo morfoloģiskās atšķirības starp putām un aerogeliem. Interesanti, ka putu blīvums neuzrādīja būtisku korelāciju ar siltumvadītspēju. Termiskā difūzija un īpatnējā siltuma mērījumi atbilst sagaidāmajiem veiktspējas parametriem, tostarp to kļūdu robežām.



3.31. att. Putu paraugu absorbcijas spēja ūdenī, rapšu eļļā un petrolejā.

3.9. tabula

Dažādu putu kompozīciju siltumvadītspēja, difūzija un īpatnējais siltums

Paraugs	Siltumvadītspēja (W/m·K)	Difūzija (mm^2/s)	Īpatnējais siltums (MJ/m^3K)
Kaņepe	0,044 ± 0,001	0,91 ± 0,17	0,050 ± 0,011
H-CA1	0,041 ± 0,001	0,97 ± 0,19	0,044 ± 0,011
H-CA2.5	0,040 ± 0,000	0,80 ± 0,13	0,052 ± 0,010
WM	0,044 ± 0,001	0,74 ± 0,19	0,064 ± 0,018
WM-CA1	0,045 ± 0,001	0,73 ± 0,16	0,065 ± 0,014
WM-CA2.5	0,045 ± 0,001	1,16 ± 0,23	0,041 ± 0,010
H-P0.25-CA1	0,046 ± 0,002	0,80 ± 0,25	0,063 ± 0,019
H-P1-CA1	0,045 ± 0,001	0,69 ± 0,13	0,068 ± 0,013
WM-P0.25-CA1	0,044 ± 0,002	1,28 ± 0,28	0,036 ± 0,008
WM-P1-CA1	0,044 ± 0,002	0,60 ± 0,16	0,079 ± 0,021
H-G0.5-CA1	0,040 ± 0,001	0,77 ± 0,20	0,055 ± 0,014
H-G2-CA1	0,046 ± 0,002	0,40 ± 0,10	0,124 ± 0,033
WM-G0.5-CA1	0,041 ± 0,001	0,68 ± 0,16	0,063 ± 0,013
WM-G2-CA1	0,045 ± 0,001	0,89 ± 0,20	0,054 ± 0,017

3.5.6. Kopsavilkums

Pētījums demonstrē daudzfunkcionālu putu izgatavošanu ar ļoti pielāgojamām īpašībām atkarībā no sastāva. Par pamatu termiski šķērssaistītu putu pagatavošanai tika izvēlēti biobāzēti, bioloģiski saderīgi un atjaunojami komponenti. Izpētītās īpašības attiecas uz tādiem lietojumiem kā izolācija, filtrēšana un vides attīrīšana, savukārt tādas jomas kā biomedicīna un skaņas slāpēšana ir piemērojamas, taču šajā pētījumā tās netika pētītas. Pamatojoties uz eksperimenta rezultātiem, tiek izdarīti vairāki secinājumi.

1. *FTIR* spektroskopija apstiprina šķērssaistīta hibrīda tīkla veidošanos ap kaņepju fibrilām, ko raksturo esteru saišu veidošanās, īpaši izteikta H putu spektros.
2. H un *WM* putām ir struktūras, kas variē no lokšņu tipa līdz nanofibrilārām. Pektīns rada blīvu nanofibrilāru struktūru tīklu zem 100 nm, savukārt glicerīns pārveido struktūru mikrošķiedras tīklā, kura diametrs pārsvarā pārsniedz 1 μm. Putu šķietamais blīvums svārstās no 13 mg/cm^3 līdz 152 mg/cm^3, vismazāk blīvas ir putas, kuru pamatā ir H. Porainības vērtības svārstās no 97 % līdz 99 %, samazinoties līdz 90–93% noteiktās hibrīdputās.
3. Īpatnējais spiedes modulis un īpatnējā stiprība ievērojami palielinās līdz ar augstāku *CA* koncentrāciju. *CA* koncentrācijas palielināšana par 10 reizēm izraisa īpatnējā moduļa palielināšanos par 6 reizēm un īpatnējās stiprības pieaugumu par 16 reizēm (pie 5 % deformācijas) H putām. Pektīns uzlabo īpatnējo moduli līdz deviņām reizēm un īpatnējo stiprību līdz 22 reizēm pie 5 % deformācijas H putās.
4. H-CA0.5 uzrādīja vislielāko ūdens (50 g/g), rapšu eļļas (51 g/g) un petrolejas (46 g/g) absorbcijas spēju. Pektīna integrācija uzlabo ātru uzsūkšanos visos šķidrumos, savukārt glicerīns palielina hidrofobitāti, stabilizējot ūdens saskares leņķus no 140° līdz 150° H-G putām.
5. Putu siltumvadītspēja svārstās no 0,040 W/m·K līdz 0,046 W/m·K, pozicionējot tās kā pieņemamus siltumizolatorus, īpaši ļoti hidrofobiskas putas.
6. Pektīna un glicerīna hibrīda putas demonstrēja izcilu stingrību un mehānisko veiktspēju, taču to struktūra un saraušanās ierobežoja to potenciālu pārbaudītajos lietošanas scenārijos.

SECINĀJUMI

1. Uzlabota celulozes ekstrakcija ar mikrofluidizācijas metodi un manipulācijas ar dažādiem biomasas avotiem, tostarp koksnes celulozi, koksnes putekļiem un kaņepju lauksaimniecības atliekām, un tās rekombinācija un apvienošana ar ārējas izcelsmes hemicelulozi un lignīnu, var radīt bioplastmasu, kas atdarina dabiskā koka strukturālās un mehāniskās īpašības.

2. Zaļās ķīmijas funkcionalizēšanas ar biopolimēriem stratēģijas, piemēram, lignīna un ksilāna integrācija nanofibrilētas celulozes struktūrā, ievērojami uzlabo celulozes nanopapīru veiktspēju, un šo mijiedarbību precizēšanu var sistemātiski modelēt, lai prognozētu kompozītmateriālu īpašības ar hibrīda sastāviem.

3. Mehāniski apstrādājot kaņepju stublājus un pēc tam veicot termisko zaļās ķīmijas šķērssaistīšanu, izmantojot dabiskas piedevas, ir iespējams izstrādāt ilgtspējīgu bioplastmasu, kuras īpašības svārstās no trauslai līdz elastīgai (elastības modulis 913–2927 MPa). Sistemātiski pielāgojot dažādās ksilāna, citronskābes un citu sastāvdaļu attiecības, izceļot iespēju radīt pielāgojamus, videi draudzīgus materiālus, kas piemēroti dažādiem lietojumiem.

4. Veidojot videi draudzīgas nanolignocelulozes putas no koksnes putekļiem un kaņepju stublāju atliekām, tiek iegūti viegli materiāli ar pielāgojamu mehānisko izturību ($E_{5\,\%}$ 0,17–28,2 kPa), porainību (97,8–99,9 %) un siltumizolāciju (0,033–0,044 W/m·K). Nanofibrilu satura precizēšana ļauj iegūt pielāgotas īpašības, lai apmierinātu specifiskas nozares vajadzības, savukārt videi draudzīgas funkcionalizācijas metodes ļauj izveidot putas ar regulējamām īpašībām, sākot no mīkstām līdz stingrām (īpatn. $E_{5\,\%}$ 6,8–305,4 kPa·cm^3/g). Šīs daudzpusīgās putas ir lietojamas siltumizolācijā, filtrēšanas sistēmās, vides sakopšanā un citur.

5. Celulozes nanopapīri uzrāda dažādas noturības pakāpes pret vides stresa faktoriem, piemēram, UV starojumu, karstumu un mitrumu, un UV-Vis un *FTIR* spektroskopija atklāj, ka, lai gan lignīna un ksilāna komponenti tiek noārdīti, celulozes kodola šķiedras saglabā savu strukturālo integritāti, parādot celulozes plastmasas potenciālu videi jutīgos lietojumos

6. Iegūtajiem koksnes atdarinošiem materiāliem (putām, plēvēm) piemīt ievērojams īpašību klāsts, tostarp augsta stiepes izturība, stingrība, termiskā stabilitāte un bionoārdīšanās spēja. Turklāt tos var pielāgot, lai atbilstu īpašām lietojuma prasībām, piemēram, iepakojuma materiāliem, konstrukcijas sastāvdaļām un sorbcijas vai atdalīšanas materiāliem. Turklāt šo materiālu ilgtspējīgums atbilst aprites ekonomikas principiem. Izmantojot bagātīgos celulozes, hemicelulozes un lignīna resursus, šis promocijas darbs ir solis uz priekšu videi draudzīgu biomateriālu attīstībā, potenciāli veicinot zaļāku un ilgtspējīgāku nākotni.

LITERATŪRA UN INFORMĀCIJAS AVOTI

1. Rosenboom, J.-G.; Langer, R.; Traverso, G. Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews Materials* **2022**, *7*, 117–137, doi:10.1038/s41578-021-00407-8.
2. Dziuba, R.; Kucharska, M.; Madej-Kiełbik, L.; Sulak, K.; Wiśniewska-Wrona, M. Biopolymers and Biomaterials for Special Applications within the Context of the Circular Economy. *Materials (Basel)* **2021**, *14*, doi:10.3390/ma14247704.
3. Rana, A. K.; Guleria, S.; Gupta, V. K.; Thakur, V.K. Cellulosic pine needles-based biorefinery for a circular bioeconomy. *Bioresource Technology* **2023**, *367*, 128255, doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128255.
4. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* **2017**, *3*, e1700782, doi:doi:10.1126/sciadv.1700782.
5. Pan, X.; Li, J.; Ma, N.; Ma, X.; Gao, M. Bacterial cellulose hydrogel for sensors. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *461*, 142062, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142062.
6. Lan, Z.; Wang, Y.; Hu, K.; Shi, S.; Meng, Q.; Sun, Q.; Shen, X. Anti-swellable cellulose hydrogel for underwater sensing. *Carbohydrate Polymers* **2023**, *306*, 120541, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120541.
7. Han, X.; Ding, S.; Zhu, L.; Wang, S. Preparation and characterization of flame-retardant and thermal insulating bio-based composite aerogels. *Energy and Buildings* **2023**, *278*, 112656, doi:https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112656.
8. Wang, Y.; Yang, J.; Song, Y.; Yang, Q.; Xiong, C.; Shi, Z. Porous and three-dimensional carbon aerogels from nanocellulose/pristine graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *Diamond and Related Materials* **2023**, *132*, 109626, doi:https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109626.
9. Jamróz, E.; Kulawik, P.; Kopel, P. The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-Based Films: A Review. *Polymers* **2019**, *11*, 675.
10. Tyuftin, A. A.; Kerry, J. P. Gelatin films: Study review of barrier properties and implications for future studies employing biopolymer films. *Food Packaging and Shelf Life* **2021**, *29*, 100688, doi:https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100688.
11. Temesgen, S.; Rennert, M.; Tesfaye, T.; Nase, M. Review on Spinning of Biopolymer Fibers from Starch. *Polymers* **2021**, *13*, 1121.
12. Gough, C. R.; Rivera-Galletti, A.; Cowan, D. A.; Salas-de la Cruz, D.; Hu, X. Protein and Polysaccharide-Based Fiber Materials Generated from Ionic Liquids: A Review. *Molecules* **2020**, *25*, 3362.
13. Song, B.; Lin, R.; Lam, C. H.; Wu, H.; Tsui, T.-H.; Yu, Y. Recent advances and challenges of inter-disciplinary biomass valorization by integrating hydrothermal and biological techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *135*, 110370, doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110370.
14. Burla, F.; Mulla, Y.; Vos, B. E.; Aufderhorst-Roberts, A.; Koenderink, G. H. From mechanical resilience to active material properties in biopolymer networks. *Nature Reviews Physics* **2019**, *1*, 249–263, doi:10.1038/s42254-019-0036-4.
15. Gregory, D. A.; Tripathi, L.; Fricker, A. T. R.; Asare, E.; Orlando, I.; Raghavendran, V.; Roy, I. Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2021**, *145*, 100623, doi:https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100623.
16. Noremylia, M. B.; Hassan, M. Z.; Ismail, Z. Recent advancement in isolation, processing, characterization and applications of emerging nanocellulose: A review.

International Journal of Biological Macromolecules **2022**, *206*, 954–976, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.064.
17. Feng, P.; He, J.; Peng, S.; Gao, C.; Zhao, Z.; Xiong, S.; Shuai, C. Characterizations and interfacial reinforcement mechanisms of multicomponent biopolymer based scaffold. *Materials Science and Engineering: C* **2019**, *100*, 809–825, doi:https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.030.
18. Pei, Y.; Wang, L.; Tang, K.; Kaplan, D. L. Biopolymer Nanoscale Assemblies as Building Blocks for New Materials: A Review. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31*, 2008552, doi:https://doi.org/10.1002/adfm.202008552.
19. Jin, H.; Zha, C.; Gu, L. Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution. *Carbohydrate Research* **2007**, *342*, 851–858, doi:https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.12.023.
20. Fauziyah, M.a.; Widiyastuti, W.; Balgis, R.; Setyawan, H. Production of cellulose aerogels from coir fibers via an alkali–urea method for sorption applications. *Cellulose* **2019**, *26*, 9583–9598, doi:10.1007/s10570-019-02753-x.
21. Budtova, T. Cellulose II aerogels: a review. *Cellulose* **2019**, *26*, 81–121, doi:10.1007/s10570-018-2189-1.
22. Mohd, N.; Draman, S. F. S.; Salleh, M. S. N.; Yusof, N. B. Dissolution of cellulose in ionic liquid: A review. *AIP Conference Proceedings* **2017**, *1809*, doi:10.1063/1.4975450.
23. Verma, C.; Mishra, A.; Chauhan, S.; Verma, P.; Srivastava, V.; Quraishi, M. A.; Ebenso, E. E. Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2019**, *13*, 100162, doi:https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100162.
24. Chen, Y.-L.; Zhang, X.; You, T.-T.; Xu, F. Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review. *Cellulose* **2019**, *26*, 205–213, doi:10.1007/s10570-018-2130-7.
25. Budtova, T.; Aguilera, D. A.; Beluns, S.; Berglund, L.; Chartier, C.; Espinosa, E.; Gaidukovs, S.; Klimek-kopyra, A.; Kmita, A.; Lachowicz, D.; et al. Biorefinery approach for aerogels. *Polymers* **2020**, *12*, 1–63, doi:10.3390/polym12122779.
26. Klein, M.; Poverenov, E. Natural biopolymer-based hydrogels for use in food and agriculture. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2020**, *100*, 2337–2347, doi:https://doi.org/10.1002/jsfa.10274.
27. Ahmed, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research* **2015**, *6*, 105–121, doi:https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006.
28. Cascone, S.; Lamberti, G. Hydrogel-based commercial products for biomedical applications: A review. *International Journal of Pharmaceutics* **2020**, *573*, 118803, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.118803.
29. Wei, G.; Zhang, J.; Usuelli, M.; Zhang, X.; Liu, B.; Mezzenga, R. Biomass vs inorganic and plastic-based aerogels: Structural design, functional tailoring, resource-efficient applications and sustainability analysis. *Progress in Materials Science* **2022**, *125*, 100915, doi:https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100915.
30. García-González, C. A.; Sosnik, A.; Kalmár, J.; De Marco, I.; Erkey, C.; Concheiro, A.; Alvarez-Lorenzo, C. Aerogels in drug delivery: From design to application. *Journal of Controlled Release* **2021**, *332*, 40–63, doi:https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.02.012.
31. Chen, Y.; Zhang, L.; Yang, Y.; Pang, B.; Xu, W.; Duan, G.; Jiang, S.; Zhang, K. Recent Progress on Nanocellulose Aerogels: Preparation, Modification, Composite

Fabrication, Applications. *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2005569, doi:https://doi.org/10.1002/adma.202005569.
32. Poursorkhabi, V.; Abdelwahab, M. A.; Misra, M.; Khalil, H.; Gharabaghi, B.; Mohanty, A. K. Processing, Carbonization, and Characterization of Lignin Based Electrospun Carbon Fibers: A Review. *Frontiers in Energy Research* **2020**, *8*, doi:10.3389/fenrg.2020.00208.
33. Khalid, M. Y.; Arif, Z. U. Novel biopolymer-based sustainable composites for food packaging applications: A narrative review. *Food Packaging and Shelf Life* **2022**, *33*, 100892, doi:https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100892.
34. Cui, C.; Fu, Q.; Meng, L.; Hao, S.; Dai, R.; Yang, J. Recent Progress in Natural Biopolymers Conductive Hydrogels for Flexible Wearable Sensors and Energy Devices: Materials, Structures, and Performance. *ACS Applied Bio Materials* **2021**, *4*, 85–121, doi:10.1021/acsabm.0c00807.
35. Van Vlierberghe, S.; Dubruel, P.; Schacht, E. Biopolymer-Based Hydrogels As Scaffolds for Tissue Engineering Applications: A Review. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1387–1408, doi:10.1021/bm200083n.
36. Reddy, M. S. B.; Ponnamma, D.; Choudhary, R.; Sadasivuni, K. K. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds. *Polymers* **2021**, *13*, 1105.
37. Ambekar, R. S.; Kandasubramanian, B. Progress in the Advancement of Porous Biopolymer Scaffold: Tissue Engineering Application. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 6163–6194, doi:10.1021/acs.iecr.8b05334.
38. Chatterjee, S.; Hui, P. C.-l. Review of Applications and Future Prospects of Stimuli-Responsive Hydrogel Based on Thermo-Responsive Biopolymers in Drug Delivery Systems. *Polymers* **2021**, *13*, 2086.
39. Hasnain, M. S.; Ahmed, S. A.; Alkahtani, S.; Milivojevic, M.; Kandar, C. C.; Dhara, A. K.; Nayak, A. K. Biopolymers for Drug Delivery. In *Advanced Biopolymeric Systems for Drug Delivery*, Nayak, A. K., Hasnain, M. S., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2020; pp. 1–29.
40. Segal, L.; Creely, J. J.; Martin, A. E.; Conrad, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal* **1959**, *29*, 786–794, doi:10.1177/004051755902901003.
41. Leung, A. C. W.; Lam, E.; Chong, J.; Hrapovic, S.; Luong, J. H. T. Reinforced plastics and aerogels by nanocrystalline cellulose. *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, *15*, doi:10.1007/s11051-013-1636-z.
42. Hubbe, M. A.; Tayeb, P.; Joyce, M.; Tyagi, P.; Kehoe, M.; Dimic-Misic, K.; Pal, L. Rheology of Nanocellulose-rich Aqueous Suspensions: A Review. *2017* **2017**, *12*, 106.
43. Auzins, J.; Janushevskis, A.; Janushevskis, J.; Skukis, E. Software EDAOpt for experimental design, analysis and multiobjective robust optimization. *OPT-i 2014 – 1st International Conference on Engineering and Applied Sciences Optimization, Proceedings* **2014**, 1055–1077.
44. Zhang, N.; Tao, P.; Lu, Y.; Nie, S. Effect of lignin on the thermal stability of cellulose nanofibrils produced from bagasse pulp. *Cellulose* **2019**, *26*, 7823–7835, doi:10.1007/s10570-019-02657-w.
45. I. P., M.; B., W.; Tamrin; H., I.; J. A., M. Thermal and Morphology Properties of Cellulose Nanofiber from TEMPO-oxidized Lower part of Empty Fruit Bunches (LEFB). *Open Chemistry* **2019**, *17*, 526–536, doi:doi:10.1515/chem-2019-0063.

46. Shen, D.; Zhang, L.; Xue, J.; Guan, S.; Liu, Q.; Xiao, R. Thermal degradation of xylan-based hemicellulose under oxidative atmosphere. *Carbohydr Polym* **2015**, *127*, 363–371, doi:10.1016/j.carbpol.2015.03.067.
47. Uetani, K.; Hatori, K. Thermal conductivity analysis and applications of nanocellulose materials. *Science and Technology of Advanced Materials* **2017**, *18*, 877–892, doi:10.1080/14686996.2017.1390692.
48. Diaz, J. A.; Ye, Z.; Wu, X.; Moore, A. L.; Moon, R. J.; Martini, A.; Boday, D. J.; Youngblood, J. P. Thermal Conductivity in Nanostructured Films: From Single Cellulose Nanocrystals to Bulk Films. *Biomacromolecules* **2014**, *15*, 4096–4101, doi:10.1021/bm501131a.
49. Gaidukovs, S.; Zukulis, E.; Bochkov, I.; Vaivodiss, R.; Gaidukova, G. Enhanced mechanical, conductivity, and dielectric characteristics of ethylene vinyl acetate copolymer composite filled with carbon nanotubes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2018**, *31*, 1161–1180, doi:10.1177/0892705717734603.
50. Bertasius, P.; Macutkevic, J.; Banys, J.; Gaidukovs, S.; Barkane, A.; Vaivodiss, R. Synergy effects in dielectric and thermal properties of layered ethylene vinyl acetate composites with carbon and Fe3O4 nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, *137*, 48814, doi:https://doi.org/10.1002/app.48814.
51. Desai, R. L.; Shields, J. A. Photochemical degradation of cellulose material. *Die Makromolekulare Chemie* **1969**, *122*, 134–144, doi:https://doi.org/10.1002/macp.1969.021220111.
52. Łojewski, T.; Miśkowiec, P.; Missori, M.; Lubańska, A.; Proniewicz, L. M.; Łojewska, J. FTIR and UV/vis as methods for evaluation of oxidative degradation of model paper: DFT approach for carbonyl vibrations. *Carbohydrate Polymers* **2010**, *82*, 370–375, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.087.
53. Zięba-Palus, J.; Trzcińska, B.; Wesełucha-Birczyńska, A.; Moskal, P.; Sacharz, J. The sequence of changes observed during degradation process of paper by the use of UV/VIS and FTIR spectrometry with application of the PCA and 2D correlation method for forensic purposes. *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1205*, 127651, doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127651.
54. Liu, J.; Chinga-Carrasco, G.; Cheng, F.; Xu, W.; Willför, S.; Syverud, K.; Xu, C. Hemicellulose-reinforced nanocellulose hydrogels for wound healing application. *Cellulose* **2016**, *23*, 3129–3143, doi:10.1007/s10570-016-1038-3.
55. Tedeschi, G.; Guzman-Puyol, S.; Ceseracciu, L.; Paul, U. C.; Picone, P.; Di Carlo, M.; Athanassiou, A.; Heredia-Guerrero, J. A. Multifunctional Bioplastics Inspired by Wood Composition: Effect of Hydrolyzed Lignin Addition to Xylan–Cellulose Matrices. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 910–920, doi:10.1021/acs.biomac.9b01569.
56. Goksu, E. I.; Karamanlioglu, M.; Bakir, U.; Yilmaz, L.; Yilmazer, U. Production and Characterization of Films from Cotton Stalk Xylan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2007**, *55*, 10685–10691, doi:10.1021/jf071893i.
57. Liu, Y.; Hu, T.; Wu, Z.; Zeng, G.; Huang, D.; Shen, Y.; He, X.; Lai, M.; He, Y. Study on biodegradation process of lignin by FTIR and DSC. *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, *21*, 14004–14013, doi:10.1007/s11356-014-3342-5.
58. Ebringerová, A.; Novotná, Z.; Kačuráková, M.; Machová, E. Chemical modification of beechwood xylan with p-carboxybenzyl bromide. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *62*, 1043–1047, doi:https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961114)62:7<1043::AID-APP10>3.0.CO;2-7.
59. Abidi, N.; Cabrales, L.; Haigler, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *100*, 9–16, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074.

60. Cogulet, A.; Blanchet, P.; Landry, V. Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2016**, *158*, 184–191, doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.02.030.
61. Beluns, S.; Gaidukovs, S.; Platnieks, O.; Gaidukova, G.; Mierina, I.; Grase, L.; Starkova, O.; Brazdausks, P.; Thakur, V. K. From Wood and Hemp Biomass Wastes to Sustainable Nanocellulose Foams. *Industrial Crops and Products* **2021**, *170*, 113780, doi:https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113780.
62. Rana, R.; Langenfeld-Heyser, R.; Finkeldey, R.; Polle, A. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae. *Wood Science and Technology* **2010**, *44*, 225–242, doi:10.1007/s00226-009-0281-2.
63. Beluns, S.; Gaidukovs, S.; Platnieks, O.; Barkane, A.; Gaidukova, G.; Grase, L.; Nabels-Sneiders, M.; Kovalovs, A.; Thakur, V. K. Clean manufacturing of cellulose nanopapers by incorporating lignin and xylan as sustainable additives. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* **2022**, *3*, doi:10.1016/j.carpta.2022.100207.
64. Branca, C.; Di Blasi, C. Kinetic assessment of the thermal decomposition of hemp fiber and the impact of pretreatments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2022**, doi:10.1007/s10973-022-11663-3.
65. Li, J.; Liu, Y.; Sun, B.; Zhang, R. Improving the wet strength of hemicelluloses based composite films by citric acid crosslinking. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2021**, *41*, 1–9, doi:10.1080/02773813.2020.1847147.
66. Kargarzadeh, H.; Ahmad, I.; Abdullah, I.; Dufresne, A.; Zainudin, S. Y.; Sheltami, R. M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* **2012**, *19*, 855–866, doi:10.1007/s10570-012-9684-6.
67. Foster, E. J.; Moon, R. J.; Agarwal, U. P.; Bortner, M. J.; Bras, J.; Camarero-Espinosa, S.; Chan, K. J.; Clift, M. J. D.; Cranston, E. D.; Eichhorn, S. J.; et al. Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 2609–2679, doi:10.1039/C6CS00895J.
68. Rahbar Shamskar, K.; Heidari, H.; Rashidi, A. Preparation and evaluation of nanocrystalline cellulose aerogels from raw cotton and cotton stalk. *Industrial Crops and Products* **2016**, *93*, 203–211, doi:10.1016/j.indcrop.2016.01.044.
69. Platnieks, O.; Gaidukovs, S.; Barkane, A.; Sereda, A.; Gaidukova, G.; Grase, L.; Thakur, V. K.; Filipova, I.; Fridrihsone, V.; Skute, M.; et al. Bio-based poly(butylene succinate)/microcrystalline cellulose/nanofibrillated cellulose-based sustainable polymer composites: Thermo-mechanical and biodegradation studies. *Polymers* **2020**, *12*, 1–20, doi:10.3390/polym12071472.
70. Rege, A.; Schestakow, M.; Karadagli, I.; Ratke, L.; Itskov, M. Micro-mechanical modelling of cellulose aerogels from molten salt hydrates. *Soft Matter* **2016**, *12*, 7079–7088, doi:10.1039/c6sm01460g.
71. Han, J.; Yue, Y.; Wu, Q.; Huang, C.; Pan, H.; Zhan, X.; Mei, C.; Xu, X. Effects of nanocellulose on the structure and properties of poly(vinyl alcohol)-borax hybrid foams. *Cellulose* **2017**, *24*, 4433–4448, doi:10.1007/s10570-017-1409-4.
72. Gupta, P.; Singh, B.; Agrawal, A. K.; Maji, P. K. Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application. *Materials & Design* **2018**, *158*, 224–236, doi:10.1016/j.matdes.2018.08.031.
73. Apostolopoulou-Kalkavoura, V.; Munier, P.; Bergström, L. Thermally Insulating Nanocellulose-Based Materials. *Advanced Materials n/a*, 2001839, doi:https://doi.org/10.1002/adma.202001839.

74. Long, L.Y.; Weng, Y.X.; Wang, Y.Z. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. *Polymers (Basel)* **2018**, *10*, doi:10.3390/polym10060623.
75. Javier-Astete, R.; Jimenez-Davalos, J.; Zolla, G. Determination of hemicellulose, cellulose, holocellulose and lignin content using FTIR in Calycophyllum spruceanum (Benth.) K. Schum. and Guazuma crinita Lam. *PLOS ONE* **2021**, *16*, e0256559, doi:10.1371/journal.pone.0256559.
76. Beluns, S.; Platnieks, O.; Gaidukovs, S.; Starkova, O.; Sabalina, A.; Grase, L.; Thakur, V. K.; Gaidukova, G. Lignin and Xylan as interface engineering additives for improved environmental durability of sustainable cellulose nanopapers. *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, *22*, doi:10.3390/ijms222312939.
77. Chen, Z.; Hu, T. Q.; Jang, H. F.; Grant, E. Modification of xylan in alkaline treated bleached hardwood kraft pulps as classified by attenuated total-internal-reflection (ATR) FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *127*, 418–426, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.084.
78. Derkacheva, O.; Sukhov, D. Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy. *Macromolecular Symposia* **2008**, *265*, 61–68, doi:https://doi.org/10.1002/masy.200850507.
79. Beluns, S.; Gaidukovs, S.; Platnieks, O.; Grase, L.; Gaidukova, G.; Thakur, V. K. Sustainable hemp-based bioplastics with tunable properties via reversible thermal crosslinking of cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *242*, 125055, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125055.
80. Ali, Z. M.; Gibson, L. J. The structure and mechanics of nanofibrillar cellulose foams. *Soft Matter* **2013**, *9*, 1580–1588, doi:10.1039/C2SM27197D.
81. Lavoine, N.; Bergström, L. Nanocellulose-based foams and aerogels: processing, properties, and applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 16105–16117, doi:10.1039/c7ta02807e.
82. Ferreira, E. S.; Rezende, C. A.; Cranston, E. D. Fundamentals of cellulose lightweight materials: bio-based assemblies with tailored properties. *Green Chemistry* **2021**, *23*, 3542–3568, doi:10.1039/D1GC00326G.
83. Schiavoni, S.; D'Alessandro, F.; Bianchi, F.; Asdrubali, F. Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *62*, 988–1011, doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.045.
84. Abu-Jdayil, B.; Mourad, A.-H.; Hittini, W.; Hassan, M.; Hameedi, S. Traditional, state-of-the-art and renewable thermal building insulation materials: An overview. *Construction and Building Materials* **2019**, *214*, 709–735, doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.102.
85. Kumar, D.; Alam, M.; Zou, P. X. W.; Sanjayan, J. G.; Memon, R. A. Comparative analysis of building insulation material properties and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *131*, 110038, doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110038.

Sergejs Beļuns dzimis 1992. gadā Valmierā. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvis bakalaura grādu ķīmijas tehnoloģijā (2015) un maģistra grādu materiālzinātnē (2017). Strādājis SIA "Polipaks" par tehnologu. Kopš 2020. gada strādā RTU, ieņemot zinātniskā asistenta un pētnieka amatu, patlaban ir Ķīmijas un ķīmijas tehnoloģijas institūta pētnieks. Zinātniskās intereses saistītas ar celulozes bioplastmasas ieguvi un izpēti.