

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE



LAURA VĪĶELE

Bionoārdošu dabas polimēru izmantošana iepakojamā papīra īpašību uzlabošanai

Promocijas darbs

Doktora grāda iegūšanai ķīmijas nozarē

Apakšnozare: fizikālā ķīmija

Darba zinātniskie vadītāji:

Dr. hab. sc. ing., Dr. chem., prof. A. Treimanis

Dr. chem., prof. A. Actiņš

Darba zinātniskais konsultants:

Vad. pētnieks. Dr. chem. J. Zoldners

RĪGA

2016

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā Celulozes laboratorijā un Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Fizikālās ķīmijas katedrā no 2011. līdz 2016. gadam, kā arī Grenobles INP universitātē Pagora fakultātē Francijā no 2012. gada 1. novembrim līdz 2013. gada 30. aprīlim ERASMUS programmas ietvaros. Daļa pētījumi izstrādāti ar Eiropas Reģionālā attīstības fonda projekta “Dabai draudzīga presētā papīra iepakojuma materiāla, kas paredzēts saskarei ar pārtiku, izstrāde ar piedevām no atjaunojamiem dabas resursiem”, Nr. 2DP/2.1.1.1.0/14/APIA/VIAA/042 finansiālu atbalstu (2014.-2015.)



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Darba forma:

Promocijas darbs ķīmijas nozarē, fizikālās ķīmijas apakšnozarē

Darba zinātniskie vadītāji:

Dr. hab. sc. ing., Dr. chem., prof. A. Treimanis

Dr. chem., prof. A. Actiņš

Darba zinātniskais konsultants:

Vad. pētnieks. Dr. chem. J. Zoldners

Darba recenzenti:

Andris Zicmanis, Dr. habil. chem., prof., Latvijas Universitāte

Mārtiņš Kalniņš, Dr.habil. sc.ing., prof., Rīgas Tehniskā universitāte

Oskars Bikovens Dr. chem., pētnieks, LV Koksnes ķīmijas institūts

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2016. gada 25. augustā

Latvijas Universitātes

Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē

2016. gada 25. augustā, plkst. 16.00 Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē,

Jelgavas ielā 1, 701. telpā

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19 (203. telpa).

LU ķīmijas zinātņu nozares promocijas
padomes priekšsēdētājs

_____/Andris Zicmanis/
(paraksts)

promocijas padomes sekretārs

_____/Jāzeps Logins/
(paraksts)

© Latvijas Universitāte, 2016

© Laura Vīķe 2016

ANOTĀCIJA

Bionoārdošu dabas polimēru izmantošana iepakojamā papīra īpašību uzlabošanai. Vīķele L., zinātniskie vadītāji: Dr. hab. sc. ing., Dr. chem., prof. Treimanis A. un Dr. chem., prof. Actiņš. A. Promocijas darbs, 124. lappuses, 55 attēli, 25 tabulas, 22 formulas, 205 literatūras avoti un 8 pielikumi. Latviešu valodā.

PAPĪRA PIEDEVAS, MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS, BARJERĪPAŠĪBAS, MITRUMIZTURĪBA, ŪDENS SORBCIJA, MIKRO-NANOCELULOZE, HITOZĀNS.

Darbā pētīta mikro-nanocelulozes, mikro-nanohitozāna¹ un molekulārā hitozāna² piedevu ietekme uz papīra šķiedru atlējumu īpašībām. Analizētas šķiedru atlējumu fizikāli-mehāniskās īpašības, barjerīpašības, mitrumizturība, antimikrobiālās īpašības un biosadalīšanās spēja. Noskaidrots, ka molekulārā hitozāna piedeva uzlabo šķiedru atlējumu mehāniskās īpašības par 15-25%, mitrumizturību līdz 9 reizēm un nodrošina antimikrobiālās īpašības. Molekulārā hitozāna optimālā masas procentuālā attiecība pret šķiedru masu ir 2,5%, kas sakrīt ar aprēķināto šķiedru sorbcijas kapacitāti hitozānam pēc sorbcijas matemātiskā modeļa funkcijas. Lielāka hitozāna piedeva vairs būtiski neuzlabo šķiedru atlējumu īpašības. Izmantojot oksidēšanas priekšapstrādi ar amonija persulfātu, pētījumā izstrādāta jauna mikro-nanocelulozes iegūšanas metode, un tā salīdzināta ar citām literatūrā iepriekš aprakstītām mikro-nanocelulozes iegūšanas metodēm. Mikro-nanoceluloze, kas iegūta pēc izstrādātās metodes, uzlabo šķiedru atlējumu īpašības par 30% salīdzinot ar kontroles paraugu, un par ~10% labāk kā mikro-nanoceluloze, kas iegūta pēc literatūrā iepriekš aprakstītām metodēm. Izstrādāts makulatūras presētā kartona iepakojamā materiāla prototips ar hitozāna piedevu, noteiktas tā īpašības, salīdzinot ar tirgū esošiem analogiem. Izstrādātā prototipa mehāniskā izturība ir par 20% un mitrumizturība par 50% lielāka kā tirgū esošiem analogiem, turklāt izstrādātais prototips uzrāda antimikrobiālas īpašības.

¹ Mikro-nanoceluloze un mikro-nano hitozāns – celulozes un hitozāna daļiņas, kas ir gan nano, gan mikro izmēros (skatīt 1. pielikumu)

² Molekulārais hitozāns – 1% hitozāna šķīdums 1% etiķskābē vai 1% pienskābē

ANNOTATION

Use of biodegradable polymers from nature to improve properties of paper packaging materials. Vikele L., scientific supervisors: Dr. hab. sc. ing., Dr. chem., prof. Treimanis A. un Dr. chem., prof. Actins A. PhD thesis, 124 pages, 55 figures, 25 tables, 22 formulas, 205 literature references and 7 appendices. In Latvian.

PAPER ADDITIVES, MECHANICAL PROPERTIES, BARRIER PEROPERTIES, WET STRENGTH, WATER SORBTION, MICRO-NANOCELLULOSE, CHITOSAN.

In the work the impact of micro-nanocellulose, micro-nanochitosan³ and molecular chitosan⁴ on properties of a fibre sheet has been studied. Physical-mechanical, barrier, antimicrobial properties, wet strength and biodegradability of a fibre sheet have been analysed. It has been found out that the molecular chitosan additive improves the mechanical properties of a fibre sheet approximately by 15-25%, its wet strength – up to 9 times, and provides antimicrobial properties. The optimum percentage of chitosan weight from the fibre mass is 2.5%, which coincides with the fibre sorption capacity of chitosan calculated by the function of the mathematical model for sorption. Higher amount of the chitosan additive no longer significantly improves properties of a fibre sheet. In this study a new method for obtaining micro-nanocellulose through pre-oxidation with ammonium persulfate has been developed and compared with other methods for obtaining micro-nanocellulose described previously in literature. The micro-nanocellulose obtained by the developed method improves properties of a fibre sheet by 30% compared with the control samples, and by ~ 10% better than the micro-nanocellulose obtained by the methods described in literature. A prototype of a moulded fibre paper material with the chitosan additive has been developed and its properties in comparison with the analogues existing on the market - determined. The mechanical strength of the prototype exceeds by approximately 20% that of the analogues and the wet strength of the prototype by approximately 50%; in addition, the prototype shows antimicrobial properties.

³ Micro-nanocellulose, micro-nanochitosan – cellulose and chitosam particles what are both the nano and micro sized (see Apendix 1)

⁴ Molecular chitosan - 1% chitosan solution in 1% acetic or lactic acid

SATURS

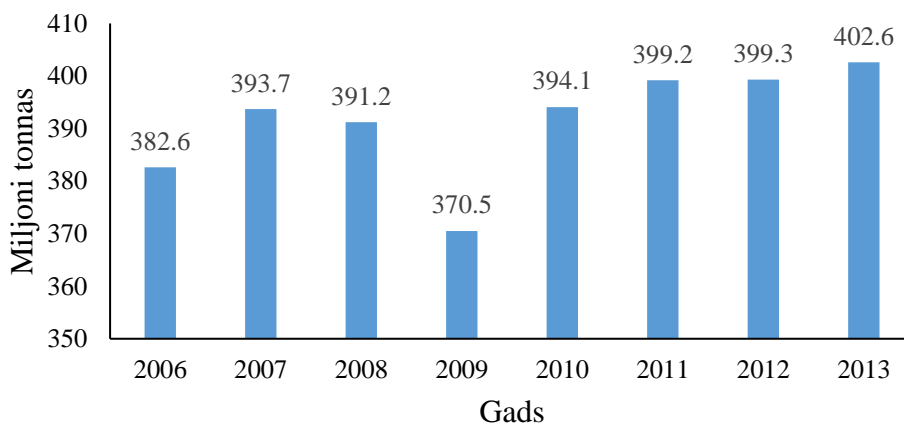
ANOTĀCIJA.....	3
ANNOTATION.....	4
IEVADS.....	8
DARBA APROBĀCIJA.....	12
PATEICĪBA	14
SAĪSINĀJUMU SARAKSTS	15
1. LITERATŪRAS APSKATS	17
1.1. Papīrs	17
1.1.1. Papīrmasas izejmateriāls - celuloze.....	18
1.1.2. Celulozes ražošana	19
1.1.3. Papīra ražošana	22
1.2. Papīra piedevas un to raksturojums	24
1.3. Papīra raksturojošās īpašības un to mērīšanas metodika	26
1.4. Mikro-nano celuloze (M-NC) un tās iegūšanas metodes	30
1.4.1. M-NC termini un raksturošana	32
1.4.2. Mehāniskās iegūšanas metodes	33
1.4.3. Priekšapstrāde.....	35
1.4.4. Ķīmiskās iegūšanas metodes – skābes hidrolīze un jonu šķīdumu metode	38
1.5. Hitozāns un tā īpašības	40
1.5.1. Hitozāna izmantošanas iespējas.....	41
1.5.2. Hitozāna izmantošana papīrrūpniecībā.....	42
1.5.3. Hitozāna modificēšanas un mikro-nanodaļiņu iegūšanas metodes	43
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	45
2.1. Materiāli un reaģenti.....	45
2.2. Mikro-nanocelulozes un nanohitozāna iegūšana.....	47
2.3. Mikro-nanocelulozes un nanohitozāna raksturojums.....	49
2.3.1. Mikro-nanocelulozes un nanohitozāna daļiņu izmēri un dzeta potenciāls.....	49
2.3.2. Mikro-nanocelulozes lādiņa noteikšana ar konduktometrisko titrēšanu	49

2.3.3. Potenciometriskā titrēšana ar dzeta potenciāla mēriekārtu <i>Zeta-nanosizer</i> M-NC virsmas lādiņa noteikšanai	50
2.3.4. Mikro-nanocelulozes raksturojums ar AFM (atomspēku mikroskopu)	51
2.3.5. M-NC raksturošana ar XRD un FTIR	51
2.4. Papīra – celulozes vai makulatūras atlējumu raksturošana	53
2.4.1. Papīrmasas – celulozes vai makulatūras – papīra atlējumu sagatavošana.....	53
2.4.2. M-NC un mikro-nanohitozāna piedevu noturība celulozes šķiedru atlējumos .	54
2.4.3. Hitozāna noturība papīra šķiedrās un sorbcijas analīze.....	56
2.4.4. Papīra šķiedru atlējumu fizikāli-mehāniskās īpašības	56
2.4.5. Papīra barjerīpašības un ūdens sorbcija.....	59
2.4.6. Papīra materiālu antibakteriālās īpašības.....	60
2.4.7. Papīra materiālu biosadalīšanās.....	61
2.5. Papīra iepakojuma materiāla prototipa izstrādes metodika	62
2.5.1. Hitozāna šķīduma sagatavošana	62
2.5.2. Hitozāna šķīduma pievienošana papīra šķiedrām.....	62
2.6. Datu statistiskā apstrāde	63
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	64
3.1. Mikro-nanocelulozes metožu pielāgošana un jaunas metodes izstrāde.....	64
3.1.1. Skābes hidrolīze.....	64
3.1.2. TEMPO katalizēta oksidēšanas priekšapstrāde	65
3.1.3. Oksidēšanas priekšapstrāde ar amonija persulfātu	66
3.2. Iegūto mikro-nanocelulozes paraugu raksturojums.....	67
3.2.1. Mikro-nanocelulozes raksturošana ar atomspēka mikroskopu.....	68
3.2.2. Mikro-nanodaļiņu izmēri, dzeta potenciāls un lādiņi	70
3.2.3. Mikro-nanocelulozes funkcionālo grupu izmaiņu novērtējums pēc FTIR datiem	72
3.2.4. Kristāliskuma pakāpe un kristalītu izmēri	76
3.2.5. M-NC iegūšanas metožu salīdzinājums	77

3.3. Piedevu noturība	77
3.4. Piedevu ietekme uz celulozes šķiedru atlējumu īpašībām	81
3.4.1. Fizikāli-mehāniskās īpašības	81
3.4.2. Ūdens sorbcija un kontaktleņķis	85
3.4.3. Gaisa un ūdens tvaika caurlaidība	87
3.4.4. Kopsavilkums par celulozes šķiedru atlējumu īpašībām	89
3.5. Otrreiz pārstrādāta papīra materiālu īpašības ar hitozāna piedevu	90
3.5.1. Fizikāli-mehāniskās īpašības	90
3.5.2. Ūdens sorbcija	92
3.5.3. Biosadalīšanās	93
3.5.4. Antimikrobiālās īpašības	96
3.5.5. Kopsavilkums par makulatūras atlējumu īpašībām	97
3.6. Otrreiz pārstrādāta papīra iepakojamā materiāla prototipa īpašības	97
3.6.1. Prototipa fizikāli-mehāniskās īpašības	98
3.6.2. Prototipa antimikrobiālās īpašības	99
3.6.3. Prototipa biosadalīšanās	100
3.7. Matemātiskā modeļa piemeklēšana šķiedru atlējumu īpašību raksturošanai atkarībā no pievienotā hitozāna daudzuma	102
3.7.1. Eksponenciālās funkcijas vienādojums	102
3.7.2. Matemātiskā sorbcijas modeļa izmantošana	103
3.7.3. Kopsavilkums par funkciju matemātisko modeļu piemeklēšanu	109
SECINĀJUMI	111
LITERATŪRAS SARAKSTS	112
PIELIKUMI	124

IEVADS

Katru gadu pasaulē tiek saražoti vairāki simti miljonu tonnu papīra. 2013. gadā produkcija bija 402,6 miljoni tonnu, kas ir 57 kg papīra uz vienu cilvēku¹. Papīra industrija neattīstās vienmērīgi; Eiropā laika posmā no 2009.-2013. gadam ražošanas apjoms samazinājās par 4%, bet pasaulē (1. attēls) strauja apjoma samazināšanās par 5,5% notika jau 2009. gadā. Pēc Eiropas Papīra Ražotāju konfederācijas datiem 2014. gadā Eiropā tika izgatavots 91,1 miljons tonnu papīra, kas ir par 0,2% mazāk kā iepriekšējā gadā, bet pēdējā laikā industrija sāk atjaunoties un nostabilizēties^{2,3}.



1. att. Papīra ražošanas apjomi pasaulē pa gadiem³

Ir notikusi industrijas strauja pārorientēšanās uz papīru iepakojamo materiālu ražošanu. 40,5% no patērētā papīra sastāda biroja papīrs, 7,7% sadzīves higiēnas papīrs, 4,3 % speciālie papīri kā naudas vai vērtspapīri. Vislielākais patēriņš ir iepakojamam materiālam – 47,5%².

Viena no nozarēm, kurā arvien vairāk izmanto papīru kā iepakojamo materiālu, ir pārtikas rūpniecība. Tie ir papīra materiāli ar alumīnija un polimēru pārklājumiem, papīra maisiņi, kartona kastes, presēto papīra šķiedru iepakojumi, papīra krūzītes un trauki u.c.⁴⁻⁶. ES direktīva 94/62/EK⁷ attiecībā uz iepakojumu un izlietoto iepakojumu nosaka pamatprasības iepakojamajiem materiāliem – novērst jebkādu nelabvēlīgu ietekmi uz vidi, tādejādi nodrošinot augsta līmeņa vides aizsardzību, un, no otras puses, garantēt iekšējā tirgus sekmīgu darbību. Direktīva paredz pasākumus, kuru mērķis ir novērst izlietotā iepakojuma radīta piesārņojuma rašanos, nodrošinot materiāla atkārtotu izmantošanu,

pārstrādi un citas izlietotā iepakojumu reģenerācijas formas, tādējādi samazinot šādu atkritumu apglabāšanu. Šī direktīva pēc iestāšanās ES ir saistoša arī Latvijai⁸, tāpēc nepieciešams radīt iepakojamo materiālu, kas iegūts no atjaunojamiem dabas materiāliem un/vai atkārtoti pārstrādājot iepakojamos materiālus.

Agri vai vēl visi izmantotie papīra materiāli nonāk atkritumos. Puse no patērētā papīra tiek savākta makulatūras veidā, bet otra daļa paliek nesavākta, tiek sadedzināta vai kompostēta. Celuloze un koksnes šķiedru masa kā materiāls ir dabai draudzīgs. Tā dabā sadalās un nerada piesārņojumu, taču īpašību uzlabošanai pievienotās piedevas ir galvenais papīra atkritumu radītā piesārņojuma avots⁹. Pirmkārt – papīra īpašību uzlabojošās piedevas un polimēru pārklājumi visbiežāk ir ražoti no fosilajiem izejmateriāliem. Liela daļa mitrumizturības aģentu ir veidoti uz kancerogēno formaldehīdu-izdalošo vai hlororganisko polimēru bāzes, kas rada dabas piesārņojumu. Otrkārt – aizsargājot papīra iepakojumu no mitruma vai saskares ar pārtiku, tiek veidoti vairāku materiālu slāņu iepakojumi, kas ievērojami apgrūtina iepakojuma materiāla otrreizējo pārstrādi. Treškārt – šīs piedevas un pārklājumi traucē papīra iepakojamo materiālu reciklēt vai kompostēt, kas samazinātu iepakojumu materiālu radīto atkritumu apjomu⁹⁻¹¹. Pēc Eiropas presēto šķiedru materiālu ražotāju asociācijas (*European Moulded Fibre Association*) veiktajiem aptaujas datiem vairāk kā 60% aptaujāto iedzīvotāju uzskata, ka, iegādājoties produktu, viņiem svarīgi (30%) vai pat ļoti svarīgi (33%), lai iepakojamais materiāls būtu dabai draudzīgs (Vācija, Francija, Polija). Kā būtiskākās iepakojuma materiāla īpašības tiek nosauktas biosadalīšanās vai pārstrādājamība, mehāniskā izturība, lai iepakojums nodrošinātu produkta aizsardzību gan uzglabāšanas, gan transportēšanas laikā un spēja produktu ilgāk saglabāt svaigu. 55% no respondentiem atzina, ka būtu gatavi maksāt nedaudz vairāk par ekoloģisku, 100% no dabas resursiem iegūtu iepakojamo materiālu, ja tas nodrošinātu tādas pašas vai augstākas standartu prasībās ka analogs materiāls, kas neatbilst „zaļā iepakojuma” prasībām¹². Pamatojoties uz iepriekš apskatītajām problēmām ir nepieciešams izstrādāt kompostējamu, 100% biosadalīšu iepakojamo materiālu, kas paredzēts saskarei ar pārtikas produktiem, atbilstoši ES direktīvas ES 94/62/EK prasībām vienlaicīgi apmierinot patērētāja vajadzības pēc augstas kvalitātes iepakojamā materiāla¹³.

Promocijas darba mērķis

Izstrādāt bionoārdošu papīra iepakojuma materiālu ar uzlabotām īpašībām, kā piedevas izmantojot celulozes un hitozāna mikro-nanodaļiņas, kā arī molekulāro hitozānu.

Darba uzdevumi

- Izstrādāt jaunu racionālu celulozes mikro-nanodaļiņu iegūšanas metodi.
- Iegūt celulozes un hitozāna mikro-nanodaļiņas, izmantojot dažādas iegūšanas metodes, raksturot tās, savstarpēji salīdzināt un izgatavot celulozes šķiedru atlējumus ar iegūto nanodaļiņu un molekulārā hitozāna piedevām. Noteikt to fizikāli-mehāniskās īpašības, mitrumizturību un barjerīpašības.
- Izgatavot makulatūras šķiedru atlējumus un raksturot fizikāli-mehāniskās īpašības, mitrumizturību, antimikrobiālās īpašības un biosadalīšanos.
- Izstrādāt iepakojamā materiāla prototipu no makulatūras šķiedrām un dabas piedevas maza izmēra ražošanas uzņēmumā, nemainot ražošanas tehnoloģiju. Noteikt iegūtā papīra iepakojamā materiāla īpašības un salīdzināt ar tirgū esošiem analogiem.
- Piemeklēt matemātisko modeli rezultātu aprakstīšanai ar vienu funkciju, un raksturot hitozāna sorbciju uz celulozes šķiedrām.

Zinātniskā novitāte

- Izstrādāta jauna mikro-nanocelulozes iegūšanas metode izmantojot celulozes oksidēšanas priekšapstrādi ar amonija persulfātu. Jauniegūtās mikro-nanocelulozes ietekme uz celulozes šķiedru atlējumu mehāniskajām un barjerīpašībām uzrāda par ~10% labākus rezultātus salīdzinot ar šķiedru atlējumiem, kuri pagatavoti izmantojot mikro-nanocelulozes piedevas, kas gatavotas pēc literatūrā iepriekš aprakstītām metodēm.
- Izmantojot termokatalītiskās destrukcijas metodē iegūtas hitozāna nanodaļiņas, uzlabotas celulozes šķiedru atlējumu mehāniskās un barjerīpašības par 30% salīdzinot ar kontroles paraugu.
- Izpētīta molekulārā hitozāna ietekme uz papīra īpašībām dažādās pH vidēs procentuālā masas attiecībā pret celulozes šķiedru masu diapazonā līdz 7,5%.
- Izveidota hitozāna sorbcijas matemātiskā modeļa funkcija, kas apraksta šķiedru atlējumu īpašības.

- Atrasta šķiedru sorbcijas kapacitāte hitozānam un noskaidrota hitozāna optimālā procentuālā attiecība pret šķiedru masu, kas dod vislielāko ieguldīju atlējumu īpašību uzlabošanā – 2,5% pievienotā hitozāna jeb 2% šķiedru atlējumos palikušā hitozāna, rēķinot pret šķiedru masu.

Darba praktiskā vērtība

Izstrādāta metodika makulatūras šķiedru presētā kartona iepakojamā materiāla izveidei ar hitozāna piedevu, iegūstot biosadalōšu, antibakteriālu iepakojamo materiālu ar uzlabotu mitrumizturību.

DARBA APROBĀCIJA

Publikācijas (Scopus un Web of Science)

Par promocijas darba tēmu

1. Laura Vikele, Marianna Laka, Inese Sable, Linda Rozenberga, Uldis Grīnfelds, Juris Zoldners, Raphael Passas, Evelyne Mauret. Effect of chitosan on the properties of paper for packaging. *Cellulose Chemistry and Technology*. (Apstiprināta publicēšanai).
2. Linda Rozenberga, Laura Vikele, Linda Vecbiskena, Inese Sable, Marianna Laka, Uldis Grīnfelds. Preparation of nanocellulose using ammonium persulfate and method's comparison with other techniques. *Key Engineering Materials*, Vol.674, (2016) pp. 21-25.
3. Laura Vikele, Arnis Treimanis, Marianna Laka. Improvement of paper hydrophobic properties by using biodegradable natural polymer – chitosan. *Key Engineering Materials*, 559 (2013) pp. 111-114.

Saistītas ar promocijas darba tēmu

4. Linda Rozenberga, Marite Skute, Lubova Belkova, Inese Sable, Laura Vikele, Pavels Semjonovs, Madara Saka, Maija Ruklisha, Logina Paegle. Characterisation of films and nanopaper obtained from cellulose synthesised by acid bacteria. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 144, (2016) pp. 33-40.
5. Linda Vecbiskena, Laura Vikele, Linda Rozenberga and Inese Sable, *Wood-Based Biocomposites: Mechanical Processing, Physical and Biological Properties*, *Key Engineering Materials* Vol. 674 (2016) pp. 26-30.
6. Marianna Laka, Laura Vikele, Linda Rozenberga, Arnis Treimanis. Micro- nanoparticle gels obtained from bark for their use alone and with chitosan and Na-CMC in paper coatings, *Holzforschung* Vol. 69 (6) (2015) pp. 745-749.

Konferenču raksti (Web of science):

1. Laura Vikele, Inese Sable, Linda Rozenberga, Rita Treimane, Arnis Treimanis, Pavels Semjonovs. Properties of nanocellulose from wood pulp and bacterial cellulose obtained by different methods, ACS 249 National meeting, March 22-26, 2015, Denver, Colorado, USA.
2. Arnis Treimanis, Marianna Laka, Laura Vikele, Svetlana Chernyavskaya, Marite Skute. Nanoparticles of cellulose and chitosan used as biodegradable paper additives. Abstracts of the 243rd National Meeting of the American Chemical Society, March 25-30, 2012 San Diego, CA, USA.

Pilnie konferenču raksti:

Par promocijas darba tēmu

1. Inese Sable, Laura Vikele, Arnis Treimanis and Liene Anteiņa. Comparative study of nanocellulose preparation methods. *Proceedings of 13th European workshop on lignocellulosics and pulp*, June 24-27, 2014, Seville, Spain, pp. 727-730.
2. Laura Vikele, Arnis Treimanis, Marianna Laka, Svetlana Chernyavskaya, Marite Skute. Improvement of paper properties of biodegradable natural polymers. *8th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Extended abstracts, Oral presentations*, June 10-14, 2012, Stockholm, Sweden, pp. 22-24.

Saistīti ar promocijas darba tēmu

3. Marianna Laka, Laura Vikele, Linda Rozenberga and Sarmīte Janceva. Nanoparticle fillers obtained from wood processing wastes for reinforcing of paper. *Proceedings of 8th International Conference Times of Polymers(TOP)& Composites*, June 19-23, 2016, Ischia, Italy.

4. Linda Vecbiskena, Linda Rozenberga, Laura Vikele, Sergej Vlasov, Marianna Laka, Bio-based nanomaterials-versatile materials for industrial and biomedical applications. Proceedings of 14th International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia 2015, The Japan Society of Applied Physics. JJAP Conference Proceedings 4 (2016), 0111109.

Nolasīti referāti zinātniskajās konferencēs par promocijas darba tēmu:

1. Vikele L., Rozenberga L., Treimanis A., Properties of nanocellulose from wood pulp and bacterial cellulose obtained by different methods, ACS 249 National meeting, March 22-26, 2015, Denver, Colorado, ASV.
2. Vikele L., Rozenberga L., Treimanis A., Ormandroyd G.A., Improved properties of biodegradable paper by adding nanoparticles from wood residues, COST FP1205, 2014 October 15-16, Madrid, Spain.
3. Vikele L., Sable I., Treimanis A., Treimane R. Comparative study of bacterial nanocellulose preparation method with the methods of obtaining wood cellulose nanoparticles, COST FP1205, May 5-6, 2014, Valencia, Spain.
4. Vikele L., Sable I., Treimanis A., Laka M. Preparation methods and characterisation of nanostructured cellulose. COST FP1205, December 3-4, 2013, Gethenburg, Sweden
5. Vikele L., Birska I., Treimanis A., Laka M., Chernyavskaya S., Improved physical-mechanical properties of biodegradable paper by adding nanoparticles from lignocellulose. Proceedings of Baltic Polymer Symposium, September 18- 20, 2013, Trakai, Lithuania, pp. 56.
6. Vikele L., Treimanis A., Laka M., Chernyavskaya S., Nanostructured cellulose used for improvement of paper properties, COST FP1205, 30 September – 2 October 2013, Vila Real, Portugal.
7. Vikele L., Treimanis A., Passas R., Birska I., Laka M., Biopolymer composition containing cellulose and chitosan. COST FP1105, 2013, 13-14 May, Edinburgh, United Kingdom.
8. Vikele L., Treimanis A., Passas R., Birska I., Laka M., Chernyavskaya S., Fibre wall breakdown and production of nanoparticles for improvement of paper properties. COST FP1105, 3-4 December 2012, Stockholm, Sweden, pp. 20.
9. Vikele L., Treimanis A. and Laka M. Improvement of Paper Hydrophobic Properties by Using Biodegradable Natural Polymer – Chitosan. Proceedings of Baltic Polymer Symposium, September 19- 22, 2012, Liepaja, Latvia, pp.157.
10. Vikele L., Treimanis A., Laka M., Chernyavskaya S., Skute M. Improvement of paper properties of biodegradable natural polymers. 8th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Extended abstracts, Oral presentations, June 10-14, 2012, Stockholm, Sweden, pp. 22-24.

PATEICĪBA

Darba autore izsaka īpašu pateicību darba vadītājiem – Dr. hab. sc. ing., Dr. chem., profesoram Arnim Treimanim un Dr. chem., profesoram Andrim Actiņam, kā arī darba zinātniskajam konsultantam Koksnes Ķīmijas institūta vadošajam pētniekam Dr. chem. Jurim Zoldneram.

Patiecība tiek izteikta Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas institūta un īpaši Celulozes laboratorijas kolēģiem par kopīgu projektu īstenošanu, kā arī par praktiska un teorētiska atbalsta sniegšanu promocijas darba tapšanā.

Patiecība tiek izteikta Dr. Rafaelam Passas un profesorei Dr. Evelyne Mauret Grenoble INP universitātē Pagora fakultātē, Grenoblē, Francijā, kā arī Bangoras Universitātes Biokompozītu centra Materiālu pētniecības vadītājam Dr. Graham Ormondroyd par iespēju veikt papīra pētījumus un mikroskopijas analīzes.

Ieguldījumu promocijas darba izstrādē snieguši Dr. chem. Agris Bērziņš ar palīdzību reģentdifrakcijas analīžu veikšanā, Dr. biol. Rita Treimane antimikrobiālo īpašību izpētē.

Patiecība tiek izteikta maniem draugiem, īpaši Lindai Vecbiškenai un Mārtiņam Andžam, par neskaitāmām sarunām, diskusijām, padomiem, atbalstu un iedvesmošanu darba tapšanas laikā.

Paldies maniem vecākiem Zigetai un Aivaram Vīķeļiem par pacietību, sapratni un neizsmeļošu atbalstu.

SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

AFM – atomspēka mikroskopija (*atom force microscopy*)

An – analītiski tīrs hitozāns

BS:NE – Lielbritānijas standarts atbilstoši Eiropas Savienības normām (*British Standard European Norm*)

CD – šķērsvirziens (*cross direction*)

CMF – celulozes mikrofibrillas (*cellulose microfibrils*)

CNF – celulozes nanofibrillas (*cellulose nanofibrils*)

CTMP – celulozes iegūšanas ķīmiski termomehāniskais process (*Chemi-Thermo-Mechanical Pulping*)

DIN – Vācijas standarts atbilstoši Eiropas Savienības normām, burtiskais tulkojums – Vācijas Standartizācijas Institūts (*German Institute for Standardization; vācu val. - Deutsches Institut für Normung*)

ECF – bez brīva hlora izmantošanas balināta celuloze (*Elementary Chlorine Free*)

EK – Eiropas Komisija

EN – Eiropas Standarts (*European Standard/ European Norm*)

ES – Eiropas Savienība

Et – 1% etiķskābe kā hitozāna šķīdinātājs

FTIR – Furjē infrasarkanā spektroskopija (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

Hit šķīdums – hitozāna šķīdums 1% etiķskābē vai 1% pienskābē, molekulārais hitozāns

ISO – Starptautiskais standarts, burtiskais tulkojums – Starptautiskā standartu organizācija (*International Organization for Standardization*)

Ķim – ķīmiski tīrs hitozāns

MD – mašīnvirziens (*machine direction*)

MFC – mikrofibrillēta celuloze (*microfibrillate cellulose*)

MKC – mikrokristāliskā celuloze (*microcrystalline cellulose*)

M-N Hit – hitozāna mikro-nanodaļiņas jeb mikro-nanohitozāns. Šāds termins izvēlēts, jo daļiņas ir gan nano, gan mikro izmēros (**skatīt 1. pielikumu**)

M-N – mikro-nanodaļiņas. Šāds termins izvēlēts, jo daļiņas ir gan nano, gan mikro izmēros (**skatīt 1. pielikumu**)

M-NC – mikro-nanoceluloze jeb celulozes mikro-nanodaļiņas. Šāds termins izvēlēts, jo daļiņas ir gan nano, gan mikro izmēros (**skatīt 1. pielikumu**)

NCC – nanokristāliskā celuloze (*nanocrystalline cellulose*)

NFC – nanofibrillēta celuloze (*nanofibrillar cellulose*)

NMR – kodolmagnētiskā rezonanse (*nuclear magnetic resonance*)

PGW – celulozes iegūšanas mehāniskās preses process (*Pressure Groundwood Pulping*)

Pien – 1% pienskābe kā hitozāna šķīdinātājs

PolyDADMAC - polidialildimetilamonija hlorīds

PS M-NC – ar persulfāta oksidēšanas priekšapstrādes metodi iegūta mikro-nanoceluloze

SCAN – skandināvu standarts (*Scandinavian standard*)

SEM – elektronskenējošais mikroskops (*scanning electron microscopy*)

SH M-NC – skābes hidrolīzes metodē iegūta mikro-nanoceluloze

SWG – celulozes iegūšanas mehāniski hidrauliskais process (*Stone groundwood pulping*)

TAPPI – Papīrmasas un papīra industrijas ASV standarts, burtiskā tulkojumā - Papīrmasas un papīra industrijas Tehniskā asociācijas (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*), kas ir ASV Nacionālā Standarta Institūta dalībnieks

TCF – bez hlora un tā savienojumiem balināta celuloze (*Total Chlorine Free*)

Teh – tehniski tīrs hitozāns

TEM – transmisijas elektronu mikroskopija (*transmission electron microscopy*)

TEMPO – (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksil radikālis, stabils parastos apstākļos temperatūrā zem 10°C

TEMPO M-NC – ar TEMPO katalizētas oksidēšanas priekšapstrādes metodi iegūta mikro-nanoceluloze

TK M-NC – ar termokatalītiskās destrukcijas metodi iegūta mikro-nanoceluloze

TMP – Celulozes iegūšanas termomehāniskais process (*Thermo-Mechanical Pulping*)

XRD – rentgendifrakcija (*X-ray diffraction*)

1. LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskatā aprakstīts papīra ražošanas process, celulozes iegūšanas metodes, papīra svarīgākās īpašības un to analīzes iespējas, svarīgāko papīra piedevu raksturojums un to ietekme uz papīra īpašībām. Apskatītas dabas polimēru – celulozes un hitozāna mikro-nanodaļiņu iegūšanas metodes un dabas polimēru īpašības un izmantošana.

1.1. Papīrs

Papīrs ir lokans materiāls, ražots no haotiski izvietotām šķiedrām (visbiežāk koka vai citu augu šķiedrām), kas pirmsākumos bija paredzēts rakstīšanai. Pirmais papīrs no zīdkoka mizām un kaņepju šķiedrām tika radīts Ķīnā mūsu ēras 2. gs. Vairākus simtus gadu ķīnieši glabāja savu papīra gatavošanas noslēpumu. Tas nodrošināja ķīniešiem iespēju dārgi pārdot savu izgudrojumu ārzemēs. Tikai pēc 600-800 gadiem papīra izgatavošanas māksla izplatījās Vjetnamā, Birmā, Indijā, Japānā. 150 gadus vēlāk arābu zemēs sāka pārņemt ražošanas tehnoloģijas noslēpumus. Spāņi papīra tehnoloģu apguva tikai 9. gs un 1144. gadā Valensijas tuvumā tika uzcelta pirmās papīra dzirnavas Eiropā. Visu papīra ražošanas procesu īstenoja ar roku darbu, tāpēc tas bija ļoti lēns. Vienīgie darba rīki šajā procesā bija liela piesta augu šķiedru smalcināšanai, kubls šķiedru un ūdens masas sagatavošanai un koka rāmī iestrādāts siets, ar kura palīdzību veidoja šķiedru masu atlējumus^{14,15}.

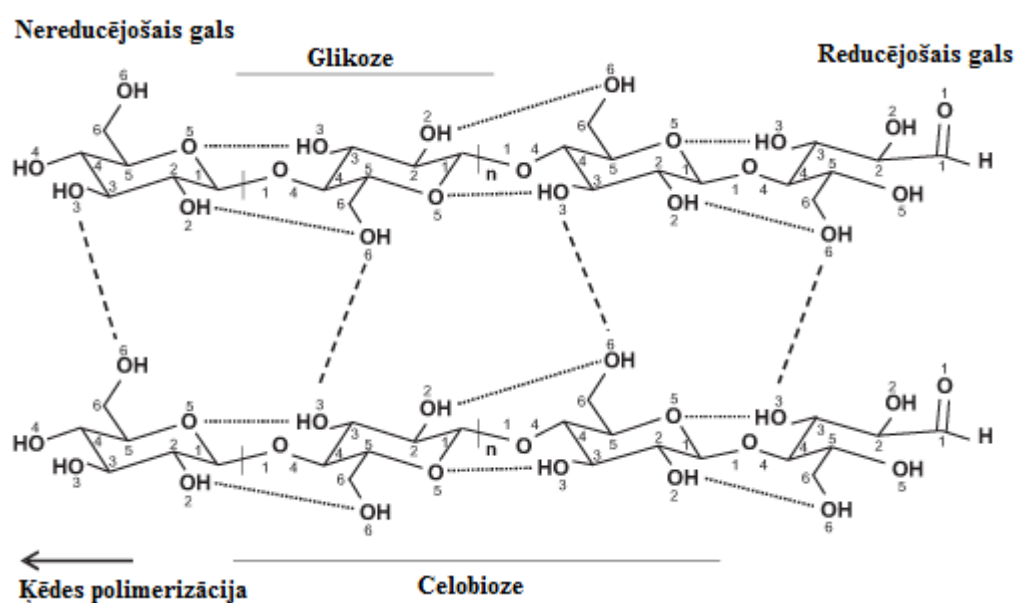
Francūzis Luijs Robērs 18. gadsimta beigās izgudroja papīrmašīnu ar nepārtrauktas kustības atliešanas principu. Šis izgudrojums radīja milzīgu apvērsumu papīra ražošanas industrijā. Diemžēl jaunizgudrotās papīrmašīnas jauda tikai nedaudz pārsniedza roku darba ražīgumu, tāpēc Luijs Robērs savu patentu pārdeva brāļiem Fourdrinieriem, kas, pateicoties savām tehniskām zināšanām, spēja uzlabot papīrmašīnas darbību. Pirmā uzlabotā papīrmašīna tika uzstādīta Anglijā 19. gs sākumā, vēlāk arī Francijā, Vācijā un Krievijā¹⁶.

Vēlāk attīstījās izgudrojumi, kas nodrošināja strauju papīra ražošanas industrijas attīstību. Pēc pāris gadu desmitiem tika pievienots vakuumsūknis, kas nodrošināja papīrmasas atūdeņošanu uz sieta, un papīrmasas žāvētājs¹⁴.

1.1.1. Papīrmasas izejmateriāls - celuloze

Celuloze ir koksnes un šķiedraugu šūnapvalka galvenā sastāvdaļa. Auga fotosintēzes procesā no β -D-anhidroglikopiranozes jeb glikozes molekulām, saistoties ar 1 \rightarrow 4 glikozīdisko saiti, veidojas celobioze un pēc tam lielmolekulārs savienojums – celuloze (1.1. attēls)^{17,18}.

Celulozes molekulā, tā pat kā glikozē, ogleklis C ir saistīts ar ūdeņradža H un skābekļa O atomiem, tāpēc to var definēt kā ogļhidrātu. H un O attiecība celulozē ir tāda pati kā H₂O – no tā arī nosaukuma daļa – “hidrāts”. Celuloze ir homopolisaharīds – to veido tikai glikozes atlikums un katrs posms viens pret otru ir novietots 180° leņķī¹⁹

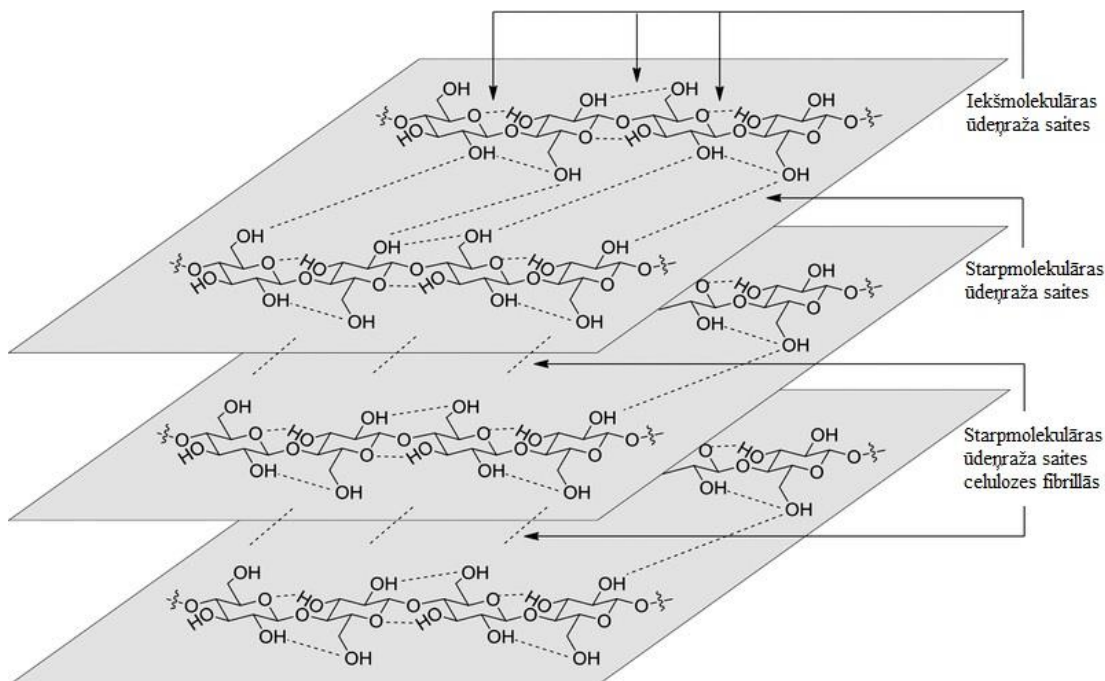


Katru celulozes makromolekulas ķēdes vienu galu noslēdz reducējoša struktūra, kur, uzslēdzoties pusacetāla ciklam, veidojas aldehīdgrupa. Ķēdes otrs gals ir nereducējošas struktūras, kur pusacetālsaite neuzslēdzas, un tas nodrošina iespējamu ķēdes polimerizācijas turpināšanos^{18,19} (1.1. attēls).

Celulozes tāpat kā jebkura cita polimēra makromolekulas veido agregātus jeb mikrofibrillas (fibrillas - makromolekulu agregātu sakopojums), kas nosaka virsmolekulāro struktūru. Celulozes mikrofibrillas veido vairāki simti paralēli novietoti makromolekulu kūlīši ar vidējo diametru 100 Å (10 nm). Mikrofibrillas ir sakopotas makrofibrillās, un tās ir dažādi orientētas šūnu sienīgas struktūrās. Makrofibrillas struktūras apgabalus, kur mikrofibrillu garākie posmi sakārtoti paralēli, sauc par kristāliskajiem, bet apgabalus, kur tās novietojušās haotiski, sauc par amorfajiem. Amorfajos apgabalos šķīdinātāju un reaģentu

iedarbība ir vieglāk realizējama kā kristāliskajos apgabalos, kur šķīdinātāju un reaģentu piekļuve ir apgrūtināta^{18,21}.

Patiecoties lielajam –OH grupu saturam celulozes molekulas var veidot iekšmolekulārās (intramolekulārās) ūdeņraža saites. Mikrofibrillu un makrofibrillu veidošanos nodrošina starpmolekulārās ūdeņraža saites starp celulozes molekulām (1.2. attēls). Saišu veidošanās var notikt kā starp celulozes –OH grupām savstarpēji, tā arī starp tām un piranozes cikla un glikozīdisko saišu skābekli^{18,21}.



1.2. att. Celulozes molekulārā struktūra un ūdeņraža saites²²

Ūdeņraža saišu veidošanās nodrošina celulozes uzbriešanu ūdenī un ūdeni saturošās sistēmās, jo ūdeņraža saišu veidošanā var iesaistīties arī ūdens molekulas¹⁹.

1.1.2. Celulozes ražošana

Celulozes izejmateriāls pamatā ir koksne, bet to var iegūt arī no dažādiem viengadīgiem augiem, piem., kaņepēm, salmiem, niedrēm. Celulozes ražošanas procesā, izejmateriālus apstrādā ar dažādiem reaģentiem, kas noārda lignīnu un izšķīdina hemicelulozes. Celuloze jeb papīrmasa, kā dēvē rūpnieciski iegūtu celulozi, var saturēt dažādu daudzumu atlikušā lignīna, kas ir atkarīgs no celulozes iegūšanas veida un izmantotajiem reaģentiem. Papīrmasas, kas iegūta ķīmiskā ceļā, iznākums ir 45-50%, un tā, galvenokārt, sastāv no celulozes un hemicelulozēm. Termo-mehāniskā ceļā iegūta papīrmasa satur arī ievērojamu lignīna daudzumu un tās iznākums ir 85-90%. Atlikušais lignīns

tehniskajai papīrmasai piešķir brūngano nokrāsu. Mehāniskā ceļā iegūta nebalināta papīrmasa visbiežāk tiek izmantota kartona, iepakojamā papīra un avīžu papīra ražošanai^{19,23}. Augstvērtīga papīra ražošanai nepieciešama attīrīta, balta celuloze, ko iegūst balināšanas procesā. Balināšanas uzdevums ir atlikušā lignīna atkrāsošana vai šķīdināšana¹⁹. Lignīna un hemiceluložu (poliglikuronskābe un ksilāns), kuras vēl nelielos daudzumos atrodami papīrmasā, klātbūtne piešķir skābās īpašības^{18,19,23}.

Celulozes ražošanas process ir ar lielu enerģijas (2000 kWh t^{-1}) un ūdens ($350 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$) patēriņu, un galvenais, lai iegūtu 1 tonnu celulozes nepieciešams nocirst 5-6 kokus (papīrmalku). Ražojot celulozi (atkarībā no metodes), rodas gāzu emisijas, kas rada gaisa piesārņojumu – izdalās $0,3\text{-}3,0 \text{ kg t}^{-1}$ (uz 1 tonnu celulozes) kopējais reducētais sērs, $0,5\text{-}30 \text{ kg t}^{-1}$ sēra oksīds, $75\text{-}150 \text{ kg t}^{-1}$ putekļi un cieto vielu daļiņas $1\text{-}3 \text{ kg t}^{-1}$ slāpekļa oksīdi, līdz 15 kg t^{-1} gaistošie organiskie savienojumi. Celulozes ražošanas procesā ir liels notekūdeņu apjoms – līdz $250 \text{ m}^3 \text{ t}^{-1}$. Tos raksturo liels bioloģiskā skābekļa patēriņš, kā arī iespējama hloru saturošo savienojumu klātbūtne. Hloru saturošie savienojumi rodas celulozes balināšanas procesā, kad atbrīvojas no atlikušā lignīna²⁴.

Galvenie celulozes iegūšanas veidi ir mehāniskais un ķīmiskais²⁵.

Mehāniskajā ražošanas procesā netiek izmantotas ķīmikālijas (izņemot ūdeni un tā tvaiku) – šādi ražotu papīrmasu sauc par kokmasu¹⁶. Kokmasa sastāv gandrīz no tām pašām vielām, kas ir koksne, izņemot ūdenī šķīstošās vielas. Augstais lignīna saturs padara kokmasu trauslu un tas ātri dzeltē un noveco¹⁵. Šajā procesā mehāniskā ceļā tiek sarautas ūdeņraža saites starp šķiedrām un šķiedru fragmentiem. Kokmasa sastāv no šķiedrām, fibrillām un šķiedru fragmentiem. Tā labi saistās ar tipogrāfijas krāsām²⁵. Mehāniskais ražošanas process dod lielu kokmasas iznākumu ($90\text{-}98\%$), ar relatīvi zemu pašizmaksu, lielu atlējumu blīvumu. Atkarībā no koksnes kvalitātes un ražošanas procesa kokmasu pārsvarā izmanto avīžu un žurnālu ražošanā, kā arī kartona un biežāku papīru ražošanai¹⁴.

Galvenie mehāniskās celulozes ražošanas procesi ir hidrauliskais process (*Stone groundwood pulping* – SWG), mehāniskās preses process (*Pressure Groundwood Pulping* – PGW), termomehāniskais process (*Thermo-Mechanical Pulping* – TMP) un ķīmiski termomehāniskais process (*Chemi-Thermo-Mechanical Pulping* – CTMP). Hidrauliskajā un mehāniskās preses procesos nomizoti apaļkoki zem liela spiediena tiek sasmalcināti līdz šķiedrām un to agregātiem²⁶. Iegūtā kokmasa tiek nogādāta vairākpakāpju šķīrotājā, kur no kokmasas atdala skaidas un kokmasas pinkuļus. Rupjās daļiņas no šķīrotājiem nonāk rafinieros, kur tos sašķiedro, iegūstot derīgu kokmasu¹⁴. Šo kokmasu izmanto avīžu un citu lēto papīru ražošanā, tā ir ekonomiski izdevīga, jo tiek izmantota gandrīz visa koksne²⁵.

Termomehāniskā kokmasa ir ar daudz lielāku (2-3 reizes) šķiedru garumu, un tā ir izturīgāka un elastīgāka²³. Termomehānisko kokmasu pārsvarā iegūst no skujkokiem, šeit var izmantot arī sveķainu koksni – priedi. Termomehāniskais process no hidrauliskā un preses procesiem atšķiras ar to, ka pirms smalcināšanas koksni vispirms sautē. Šajā procesā mainās koksnes ķīmiskais sastāvs. Koksne uzbriest un vieglāk defibrilējas. Šķīdumā pāriet daļa lignīna un citas vielas¹⁶.

Ķīmiski termomehāniskais process ietver termisko apstrādi – sautēšanu, pēc tam ķīmisko apstrādi, 15 min piesūcinot koksni ar 1-4% Na₂SO₃, NaOH vai Na₂CO₃ šķīdumu 130-150°C temperatūrā, un pēc tam mehānisko apstrādi. Ķīmiski termomehāniskā kokmasa ir ar mazāku iznākumu, salīdzinot ar iepriekšējām, bet tai pat laikā tās atlējumiem ir liela izturība un to ir iespējams balināt²⁶.

Ķīmiskais papīrmasas ražošanas process komerciāli ir visizplatītākais visā pasaulē. Tradicionāli tas ietver pilnu ķīmisku apstrādi, ķīmiski atdalot visas citas koksnes sastāvdaļas, atstājot neskartas celulozes šķiedras. Praksē atdalīšana no citām sastāvdaļām nekad nav pilnīga^{25,27}.

Ķīmiskos celulozes ražošanas procesus iedala skābajos un sārmainajos. No skābajiem ražošanas paņēmieniem nozīmīgākais ir sulfītprocess. Lieto arī slāpekļa paņēmieni, kas ir dārgāks, bet pēdējā laikā šādi iegūst izcili augstvērtīgu celulozi ķīmiskajai pārstrādei. No sārmainajiem celulozes iegūšanas veidiem nozīmīgākie ir sulfātprocess un natrona⁵ jeb sodas process¹⁴.

Sulfītprocess ir ķīmiskais process, kur koksne tiek vārīta sēraskābē un/vai tās sāļū (Na⁺, NH₃⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺) šķīdumos, lai izšķīdinātu lignīnu, iegūstot tā sulfonātu atvasinājumus. Koksnes piesūcināšana ar skābi notiek 105-110°C temperatūrā, bet vārīšana – 150°C temperatūrā zem 5-6 atm. spiediena 8-14 stundas. Pēc vārīšanas celulozi vairākās pakāpēs šķiro, mazgā un atūdeņo^{14,16,19}. Mūsdienās sulfītprocessu izmanto mazāk kā 10% gadījumos. Sulfītceluloze ir gaišāka, vieglāk balināma, veido mazākporainus papīrus un ir ar lielāku iznākumu kā sulfātceluloze^{25,27}.

Sulfātprocess jeb Kraft process ir noteicošā sārma celulozes ražošanas metode. Tās apjoms strauji pieaug, jo ir atrisināts sulfātcelulozes balināšanas jautājums, kas sulfātcelulozes ražošanu zināmu laiku aizkavēja. Sulfātvārīšanas⁶ procesā papīrmalkas šķeldas vāra kopā ar tā saukto balto sārma – NaOH un Na₂S – 165-175°C temperatūrā 6-7

⁵ Natrona vārīšanas process – celulozes iegūšanas veids, kur kā vāršķīdumu izmanto dzeramās sodas jeb nātrija karbonāta šķīdumu. Natrons ir minerāla izrakte, kura pamatsastāvdaļa ir nātrija karbonāts, no tā arī cēlies vārds Natron celuloze.

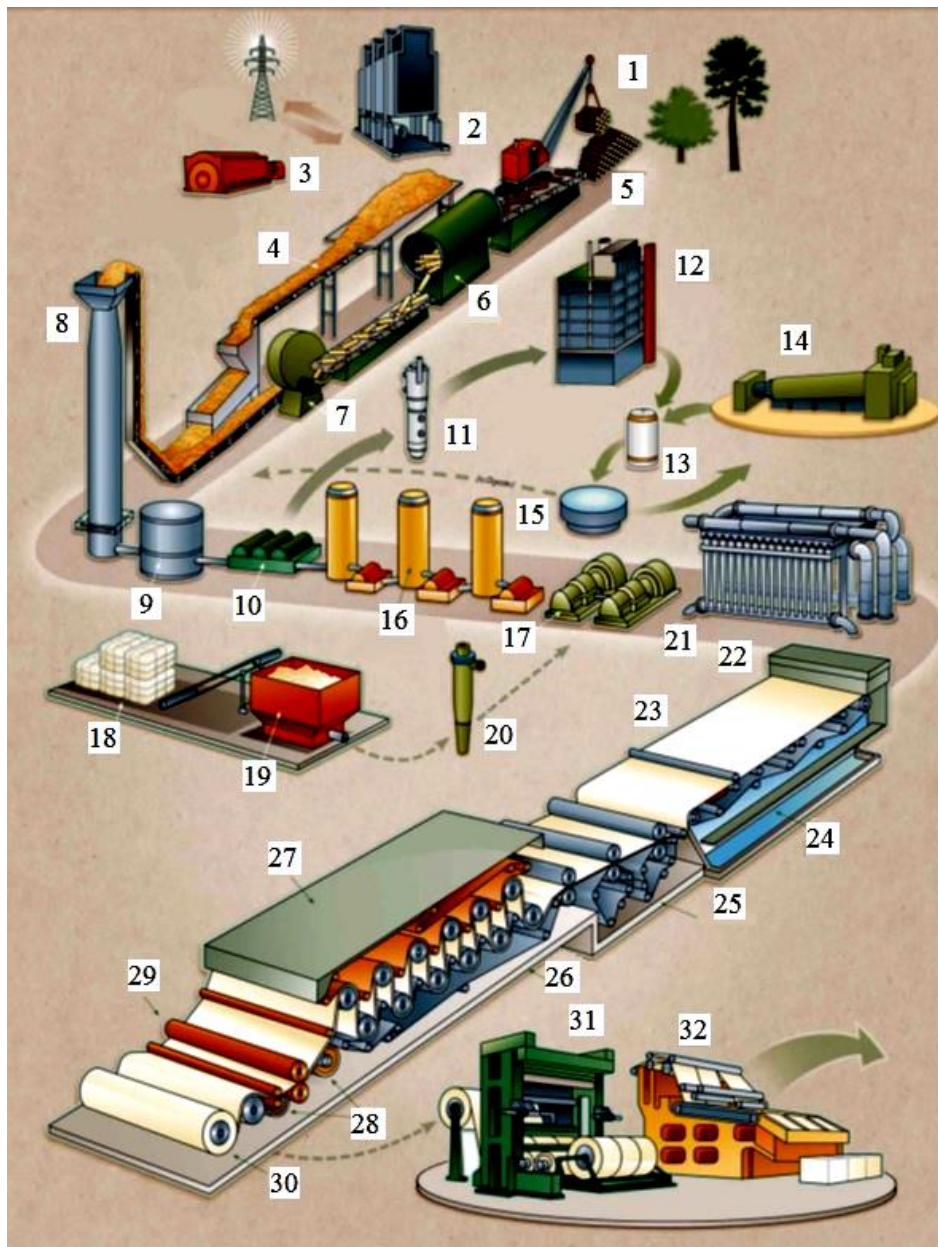
⁶ Sulfātvārīšanas process – celulozes vārīšanas procesā veidojas sulfāti, tāpēc arī nosaukums ir sulfātvārīšana, lai gan kā reaģentu izmanto Na₂S.

stundas. Sulfātceluloze, salīdzinot ar sulfitcelulozi, satur mazāk sveķus, vairāk hemicelulozes un tā ir izturīgāka. Atkarībā no vārīšanas režīma var iegūt mīkstu, viegli balināmu, kā arī ļoti cietu tā saukto Kraft celulozi ar lielu mehānisko izturību, ko lieto papīra maisu, kabeļu, auklu u.c. papīru ražošanā^{14,19,27}.

1.1.3. Papīra ražošana

Papīra kompozīcija jeb papīra sastāvs, ir visu papīra masā ietilpstošo vielu (šķiedru, pildvielu, līmvielu, kā arī citu vielu) kopums.

Pilns papīra ražošanas process attēlots 1.3. attēlā. Papīra ražošanas procesa pamatmateriāli – koksne, ūdens, ķīmiskās vielas (1). Papīrrūpnīcas boileris (2) ražo tvaiku turbīnām (3), kas ražo elektrību papīrmašīnas motoriem un sūkņiem. Tvaiku izmanto, lai žāvētu papīru. Boileros kā kurināmo izmanto koksnes mizu un papīrražošanas blakusproduktus. Tikai 30% no nepieciešamās enerģijas pievada no ārpusē. Celulozes rūpnīcām koksnes izejmateriālus piegādā jau sašķeldotus (4) no kokzāģētavām vai arī apaļkoku veidā (5), ko pēc tam mizo (6) un tālāk sašķeldo (7) uz vietas. Koksnes šķeldas un ķīmiskais vāršķīdums tiek pārvietoti autoklāvā (8), kur notiek celulozes vārīšana. Vārīšanas procesā no koksnes šķeldām tiek izdalīts lignīns, daļa hemiceluložu un cietas vielas, iegūstot papīrmasas šķiedras. Pēc vārīšanas no autoklāva vāršķīduma un šķiedru maisījums tiek nogādāts tvertnē (9) bez spiediena un temperatūras. Pēc tam notiek šķiedru mazgāšana (10), kur atdala vāršķīdumu ar visām tanī ietilpstošajām komponentēm, iegūstot papīrmasu. Vāršķīdums (*black liquor*) tiek nogādāts uz ietvaicētāju (11), kur šķīdums tiek koncentrēts. Vāršķīduma koncentrāts tiek izmantots kā kurināmais reģenerācijas katlā (12), kas apgādā ar enerģiju daļu no ražošanas procesa. Visas liekās organiskās vielas tiek sadedzinātas, iegūstot enerģiju, bet visas neorganiskās vielas tiek novadītas no katla, tiek reģenerētas, apstrādājot ar kalcija hidroksīdu (13), un sagatavotas atkārtotai lietošanai. Izveidojies kalcija karbonāts tālāk nonāk kaļķu ceplī (14), bet ķīmiskās vielas tiek pārsūknētas uz nostādinātāju (15), kur cietās daļiņas nosēžas un tās sagatavo atkārtotai izmantošanai. Papīrmasa tiek balināta (16) un rafinierī jeb dezintegrātorā (17) kopā ar ūdeni sagatavota papīra ražošanai. Papīra makulatūras (18) otrreizējās pārstrādāšanas cikls ir īsāks kā papīra ražošanas cikls no svaigām šķiedrām. Pārstrādājamais papīrs tiek sasmalcināts (19) un attīrīts (20). Arī papīrmasas šķiedras tiek attīrītas (21), lai tālāk varētu gatavot papīru.



1.3. att. Papīra ražošanas shematisks attēlojums (International paper)²⁸

Tālākais process ir līdzīgs gan gatavojot papīru no svaigām, gan otrreiz pārstrādātām šķiedrām. Papīra atliešanai sagatavo 1% šķiedru suspensiju ūdenī (22), kura tālāk plūst uz sietiem (23), kur ar vakuuma palīdzību tiek nosūkta lielākā daļa ūdens (24). Pilnīgāka atūdeņošana notiek, papīra loksnes nospiežot starp valčiem (25). Tādā veidā atūdeņoto masu tālāk žāvē uz rotējošiem karstiem metāla ruļļiem (26) un ar karstu gaisu (27). Speciālu papīru izgatavošanai papīra virsmu pārklāj ar speciāliem polimēriem, gēliem, līmvielām, lai uzlabotu virsmas un drukāšanas īpašības (28). Papīra virsmas gluduma uzlabošanai izmanto kalandrēšanu (29), papīra virsmu nogludinot uz speciāliem elastīgiem ruļļiem. Tālāk papīrs

tiek uztīts uz ruļļiem (30). Lielie ruļļi tiek sagriezti mazākos ruļļos (31), vai tiek sagriezti sloksnēs (32), atkarībā no klienta vēlmēm un vajadzībām²⁸.

1.2. Papīra piedevas un to raksturojums

Papīra piedevas tiek izmantotas, lai nodrošinātu papīra ražošanas procesu vai uzlabotu produkcijas gala īpašības. Papīra piedevu izmantošana tika ieviesta pašos papīra izgatavošanas pirmsākumos un tās izmanto vēl mūsdienās, piem., alaunu vai želantīnu, kuru iegūva, vārot liellopu ādu un nagus^{29,30}.

Papīrrūpniecībā izmanto arī pildvielas – smalki dispersus, baltus neorganisko minerālu pulverus, ko iegūst no dabas vai sintētiskiem minerāliem. Pildvielas visbiežāk izmanto rakstāmpapīru ražošanā, jo tās aizpilda brīvās vietas starp papīra šķiedrām, nodrošinot gludāku virsmu, necaurspīdīgumu, labākas drukāšanas īpašības un uzlabo optiskās īpašības. Visbiežāk izmantotās pildvielas papīrrūpniecībā ir talks, kalcija karbonāts, kaolīns, sintētiskie silikāti, ģipsis, titāna dioksīds un organiskie pigmenti^{23,29,30}. Ir veikti pētījumi, kur kā papīra pildvielas izmantoja labības graudu pulveri un cietes pulveri, lai radītu pilnīgi ekoloģisku papīru, tomēr tradicionāli izmantotās minerālu pildvielas uzrāda labākus rezultātus²³. Lai uzlabotu virsmas īpašības, piem. virsmas gludumu, ūdens atgrūšanas spēju un drukāšanas īpašības, iespējams virsmu pārklāt ar dažādiem materiāliem, visbiežāk sintētiskajiem polimēriem – stirola-akrilāta kopolimēru, poliakrilātiem vai polistirolu³¹.

Mehānisko īpašību uzlabošanai tiek izmantotas dažādas papīra piedevas, un tradicionāli tās tiek iedalītas divās grupās – piedevas, kas uzlabo papīra mehāniskās īpašības sausā stāvoklī (*dry-strength additives*) un piedevas, kas uzlabo mehāniskās īpašības mitrā stāvoklī (*wet-strength additives*)³².

Ciete un tās modifikācijas (katjonēta, anjonēta, hidroksialkilēta ciete un cietes esteri) ir papīra piedeva, ko visbiežāk izmanto mehāniskās izturības uzlabošanai sausā stāvoklī³³. Lai iegūtu vislabākos mehāniskās izturības rādītājus, ciete vai tās modifikācijas jāpievieno ražošanas procesa sākumā. Pēc veiktajiem pētījumiem optimālā cietes masas procentuālā attiecība pret šķiedrām ir 1,5-2%^{29,34,35}. Katjonēta ciete uzlabo papīra mehāniskās īpašības sausā stāvoklī 1,5-3,5 reizes³⁶. Izmanto arī karboksimetilcelulozi, kas uzlabo papīra mehāniskās īpašības 1,5-2 reizes³⁷. Ir veikti pētījumi par citu dabas vielu izmantošanu mehānisko īpašību uzlabošanai, piemēram, hemicelulozēm tādām kā galaktomanāns un ksiloglukazāns³⁸, dabīgajām sveķvielām³⁹, taču minētās piedevas ir dārgākas nekā ciete, iegūtie rezultāti nav tik labi kā ar cietes piedevu, turklāt ir grūtāk iegūt šo vielu

atvasinājumus^{23,34}. Pie dabīgajiem polimēriem papīra rūpniecībā tiek pieminēts arī hitozāns, kas aprakstīts literatūras apskata 5. sadaļā.

Papīrrūpniecībā mehāniskās izturības uzlabošanai sausā stāvoklī izmanto arī sintētiskos reagentus. Visizplatītākais sintētiskais reāģents ir poliakrilamīds, kas pirmo reizi tika publicēts kā piedeva papīra īpašību uzlabošanai 1957. gadā⁴⁰, un tā atvasinājumi – katjonēts un anjonēts akrilamīds, amfotērais poliakrilamīds, kā arī metakrilamīda un akrilamīda kopolimērs^{16,23,41}. Poliakrilamīda piedevas optimāli pievieno 0,05-0,2% daudzumā⁷ pret šķiedru masu un tas uzlabo papīra mehāniskās īpašības sausā stāvoklī 2-4 reizes⁴². Tiek lietoti arī citi sintētiskie polimēri, piem., latekss vai polivinilamīns³².

Mehāniskā izturība mitrā stāvoklī jeb mitrumizturība ir būtisks rādītājs higiēnas un iepakojumu papīru materiāliem. Mitrumizturības uzlabošanai tiek izmantoti sintētiskie polimēri vai dabas polimēru sintētiskie atvasinājumi⁴³⁻⁴⁵, piemēram, polietilēnimīds, poliamīn-poliamīd-epoksīdu sveķi, poliamīn-poliamīd-epihlorhidrīna sveķi, epoksihlorhidrīna un poliamīn-poliamīd-poliuretāna kopolimēra sveķi un citi^{15,16,23}.

Mitrumizturība tiek uzlabota pēc diviem dažādiem mehānismiem – aizsardzības un nostiprināšanas. Aizsardzības mehānisms pamatojas uz polimēru spēju veidot aizsargtīklus ap šķiedrām, tādējādi neļaujot piekļūt mitrumam. Nostiprināšanās mehānisma princips balstās uz polimēru spēju veidot stipras ķīmiskas saites, kas ir stabilas arī mitrā stāvoklī.

1.1. tabulā redzami atsevišķu papīra piedevu raksturojošās funkcionālās grupas, kas veido saites ar celulozes šķidrām.

1.1. tabula

Papīra piedevu polimēru piemēri un to raksturīgās funkcionālās grupas⁴⁶

Piedevas	Piedevu funkcionālās grupa, kas veido saites ar celulozes šķidrām
Urīnskābes-formaldehīda sveķi	-NHCH ₂ OH
Melamīna-formaldehīda sveķi	-NHCH ₂ OH
Polietilēnamīns	R ₃ N, R ₂ NH, RNH ₂
Katjonēts poliakrilamīds	-NH ₂
Olbaltumvielas	-NH ₂ , -COOH
Formaldehīds	HCHO
Glioksāls	CHOCHO
Diizocianāti	-NCO
Neoprēna lateks	=CHCl

⁷ Daudzums – šajā darbā termins daudzums tiek lietots kā piedevas masas attiecība pret šķiedru masu izteikta procentos jeb masu procentuālā attiecībā

Ir polimēri, kas darbojas tikai pēc viena no mehānismiem. Ūdens vidē šķīstoši polimēri spēj vieglāk veido ķīmiskās saites ar celulozes šķiedrām vai adsorbējas uz šķiedru virsmas. Polimēri ar funkcionālām grupām, kas uzrāda katjonītu īpašības, veido polielektrolītu kompleksus ar negatīvi lādētām celulozes šķiedrām vai papīrmasā vēl palikušajām hemicelulozēm. Pēc aizsardzības mehānisma darbojas polimēri ar lielu polimerizācijas pakāpi⁸, kas, pateicoties ķēdes garumam, var veidot izturīgākus polimēra tīklus³⁵.

1.3. Papīra raksturojošās īpašības un to mērīšanas metodika

Papīra raksturošanai pirmām kārtām tiek noteikti trīs parametri – gramāža (grammage)⁴⁷ jeb laukuma svars (basis weight), kas nosaka cik sver viens kvadrātmētrs papīra, papīra biezums un masas tilpums (apgriezts lielums blīvumam), ko var aprēķināt no abiem iepriekšējiem parametriem pēc formulas 1.1. Masas tilpums raksturo, cik lielu tilpumu aizņem viens grams papīra.

$$\text{Masas tilpums (cm}^3 \text{ g}^{-1}) = \text{biezums (}\mu\text{m)/gramāža (g m}^{-2}\text{)} \quad 1.1.$$

Jo mazāks ir masas tilpums jeb lielāks blīvums, jo necaurspīdīgāks, stingrāks ir papīrs un gludāka papīra virsma. Tas nodrošina labākas drukāšanas īpašības un kvalitatīvu apdruku^{15,16}. 1.2. tabulā apkopoti visbiežāk lietoto papīru pamata raksturlielumi.

1.2. tabula

Papīra materiālu raksturīgie pamata parametri³¹

Papīra materiāls	Pēc ISO standartiem atbilstoša gramāža, g m ⁻²	Papīra biezums, μm	Masas tilpums, (cm ³ g ⁻¹)
Avīžu papīrs	40-50	60-80	1,2-2
Rakstāmpapīrs	75-80	105-110	1,3-1,5
Filtrpapīrs	230	540-590	2,3-2,6
Rasēšanas papīrs	90	78	0,9
Uzlīmju papīrs	79	63	0,8
Higiēnas papīrs	28	125	4,5

Vislielākais masa tilpums ir higiēnas papīriem un filtrpapīriem, jo tiem nepieciešama laba mitruma uzsūkšana. Jo mazāks būs papīra blīvums jeb lielāks masa tilpums, jo vieglāk

⁸ Polimerizācijas pakāpe – polimēra elementārvienu skaits

papīrs uzsūc ūdeni. Vismazākais masa tilpums ir papīriem, kuriem nepieciešamas kvalitatīvas drukāšanas īpašības, piemēram., uzlīmju un fotopapīriem^{15,16}.

1.3. tabula

Papīra raksturīgās īpašības un to mērīšanas metodes^{15,16,31,48-52}

Īpašība	Angliskais nosaukums	Metode	Mērvienības	Standarti
Gramāža	<i>grammage</i>		$g \cdot m^{-2}$	ISO 536:2012; TAPPI T 410; SCAN P6; DIN 53104
Masas tilpums	<i>Bulk</i>		$cm^3 \cdot g^{-1}$	ISO 534:2005; TAPPI T 500; SCAN P7; DIN 53105
Biezums	<i>thickness</i>		mm	ISO 534:2005
Gludums vai raupjums	<i>roughness</i>	Kopīgais apraksts		ISO 8791-1:1986
		<i>Bekk</i>	S	TAPPI T479
		<i>Sheffield</i>	$ml \cdot min^{-1}$	ISO 8791-3:2005; TAPPI T538
		<i>Bndtsen</i>	$ml \cdot min^{-1}$	ISO 8791-2:2013; TAPPI T538
		<i>Parker Pront Surf</i>	$ml \cdot min^{-1}$	ISO 8791-4:2007
Slapināšanas jeb kontaktleņķis	<i>contact angle</i>	Optiskā tensiometrija jeb goniometrija	°	TAPPI T558
Caurspiešanas pretestība	<i>burst strength</i>	<i>Burst measurement</i>	kPa	ISO 2758:2014; TAPPI T403
Stiepes pretestība	<i>tensile strength</i>	<i>Tensile measurement</i>	$N \cdot m \cdot g^{-1}$	ISO 1924-2:2008; ISO 1924-3:2005
Gaisa caurlaidība	<i>air permeance</i>	Kopīgais apraksts		ISO ISO 5636-1:1984
		<i>Gurley</i>	S	ISO 5636-5:2013; TAPPI T460; TAPPI T536
		<i>Bendtsen</i>	$ml \cdot min^{-1}$	ISO 5636-3:2013; TAPPI T538; TAPPI T547
		<i>Sheffield</i>	$ml \cdot min^{-1}$	ISO 5636-4:2013
		<i>Shopper</i>	$\mu m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$	ISO 5636-2:1984
Ūdens tvaika caurlaidība	<i>water vapour transmission rate</i>	<i>WVTR</i>	$g \cdot m^{-2} \cdot dn^{-1}$	ISO 2528:1995

Papīra industrijai attīstoties ir izveidotas standartizētas papīra īpašību mērīšanas metodes (1.3. tabula). Īpašības tiek analizētas atbilstoši papīra materiāla veidam un to

pielietošanas mērķiem. Piemēram, iepakojamajiem papīriem svarīgas ir barjerīpašības – ūdens tvaika, gaisa un skābekļa caurlaidība, ūdens un tauku adsorbēcija¹⁶.

Rakstāmpapīriem un biroja papīriem svarīgas īpašības ir virsmas gludums un slapināšanas leņķis, kas raksturo drukāšanas īpašības²⁶.

Klasiskajās papīra virsmas gluduma mērīšanas metodēs (1.3. tabula) izmanto zvanveida galviņu, caur kuru plūst gaiss. Jo gludāks papīrs, jo ciešāk galviņa var piekļauties papīram un gaiss neplūst. Ja papīra virsma ir nelīdzena, starp mēriekārtas galviņu un papīra virsmu veidojas spraugas, caur kurām gaiss izplūst. Virsmas gludumu izsaka mililitros gaisa, kas izplūst vienā sekundē vai arī sekundēs, kurās izplūst 10 ml gaisa⁵³. Biežāk lietoto papīru virsmas gluduma vērtības atspoguļotas 1.4. tabulā.

1.4. tabula

Virsmas gluduma vērtības pēc Bendtsen³¹

Papīra materiāls	Pēc ISO standartiem atbilstoša gramāža, g m ⁻²	Bendtsen vērtības (ml min ⁻¹)
Avīžu papīrs	40-49	80-140
Kancelejas preces	45-135	5-30
Biroja papīrs	80	100-200

Tāpat kā virsmas gludums, arī slapināšanas jeb kontakta leņķis raksturo drukāšanas īpašības. Vienlaicīgi slapināšanas leņķis raksturo papīra virsmas hidrofobitāti. Parametrs kvantitatīvi raksturo šķidrums spēju slapināt papīra virsmu un to izsaka kā ģeometrisko leņķi, ko veido trīs fāžu sistēma (1.5. attēls). Nepieciešamo optimālo slapināšanas leņķa vērtību nosaka drukāšanas iekārtas parametri un izvēlētais tintes veids⁵⁴.



1.4. att. Slapināšanas leņķa piemēri⁵⁴

Par hidrofobu virsmu tiek uzskatīta, ja ūdens slapināšanas leņķis ir lielāks par 90°. Ja ūdens slapināšanas leņķa vērtība ir mazāka par 90°, tad virsma ir hidrofila. Uzskata, ka notiek pilnīga slapināšana, ja leņķa vērtība ir 0°⁵².

Slapināšanas leņķi var noteikt ar divām metodēm – spēka tensiometriju un optisko tensiometriju jeb goniometriju. Spēka tensiometrijas pamatā ir spraiguma spēka mērīšana, cietam paraugam saskaroties ar šķidrums virsmu. Papīra virsmas analīzēm izmanto goniometriju. Šajā metodē tiek vizuāli novērots šķidrums piliens uz materiāla virsmas, un mērīts slapināšanas leņķis starp šķidrums piliena riņķa līnijas pieskari un virsmu kā parādīts 1.4. attēlā., izmantojot fotokameru^{54,55}. Lai nodrošinātu labas drukāšanas īpašības, parasti optimālā papīra ūdens slapināšanas leņķa vērtība ir 90-110°, bet tipogrāfijās nepieciešams papīrs, kam slapināšanas leņķa vērtība ir ap 110-120°. Svarīgi ir analizēt kontakta jeb slapināšanas leņķa vērtības izmaiņas laikā jeb slapināšanas leņķa dinamiku, lai konstatētu, cik ilgu laiku papīra virsma saglabā hidrofobas īpašības. Laiks, kurā slapināšanas leņķa vērtība samazinās līdz 90°, ir būtisks tipogrāfijas papīru parametrs (*wetting retardation time*)⁵⁵.

Papīra paraugiem būtisks rādītājs ir mehāniskā izturība. Gan higiēnas, gan grāmatu un avīžu papīriem, gan iepakojamajiem papīriem ir svarīgi, lai materiāls ir mehāniski izturīgs. Papīra mehānisko izturību nosaka ar stiepes un caurspiešanas, kā arī ieplēšanas un dubultlocīšanas mērījumiem^{23,25}.

Mehāniskās izturības rādītājs – caurspiešana – ir būtisks iepakojamajiem materiāliem, īpaši būvmateriālu iepakojumam, gofrētā kartona kastēm un papīra maisiņiem¹⁶. Caurspiešanas mēriekārta nosaka caurspiešanas pretestību kPa, bet, lai varētu papīra materiālus ar dažādu gramāžu savstarpēji salīdzināt, izmanto pārrēķinātu vērtību – caurspiešanas indeksu, ko iegūst caurspiešanas pretestības vērtību dalot ar gramāžu³¹. Stiepes izturība ir būtiska visiem papīra materiālu veidiem. Stiepes pretestību nosaka papīra šķiedru individuālo izturību, kā arī šķiedru saišu stiprību. Rūpnieciski ražotajiem papīriem stiepes pretestību mēra abos virzienos – MD mašīnvirzienā un CD šķērsvirzienā. Par mašīnvirzienu dēvē virzienu, kas ir paralēls papīrmašīnas sietu kustības virzienam, bet šķērsvirziens ir perpendikulārs sietu kustības virzienam. Ražošanas procesā celulozes šķiedras novietojas paralēli sietu kustības virzienam, tāpēc papīra izturība mašīnvirzienā ir lielāka⁴⁹. Papīriem, kurus gatavo laboratorijas apstākļos, šķiedras uz sietiem sakārtojas haotiski, tāpēc nevar izšķirt MD un CD. Biežāk lietoto papīra materiālu raksturīgās mehāniskās izturības rādītāji apkopoti 1.5. tabulā.

Papīra materiālu mehānisko īpašību raksturlielumi³¹

Papīra veids	Gramāža, g m ⁻²	Caurspiešanas indekss, kN g ⁻¹	MD stiepes indekss, Nm g ⁻¹	CD stiepes indekss, Nm g ⁻¹
Krītpapīrs	130	1,5-2,3	150	70
Avīžu papīrs	40-50	0,5-0,7	45-60	-
Biroja papīrs	50-100	2,5-3,0	40-70	20-40
Testlainers	186	1,3-2,6	175	80

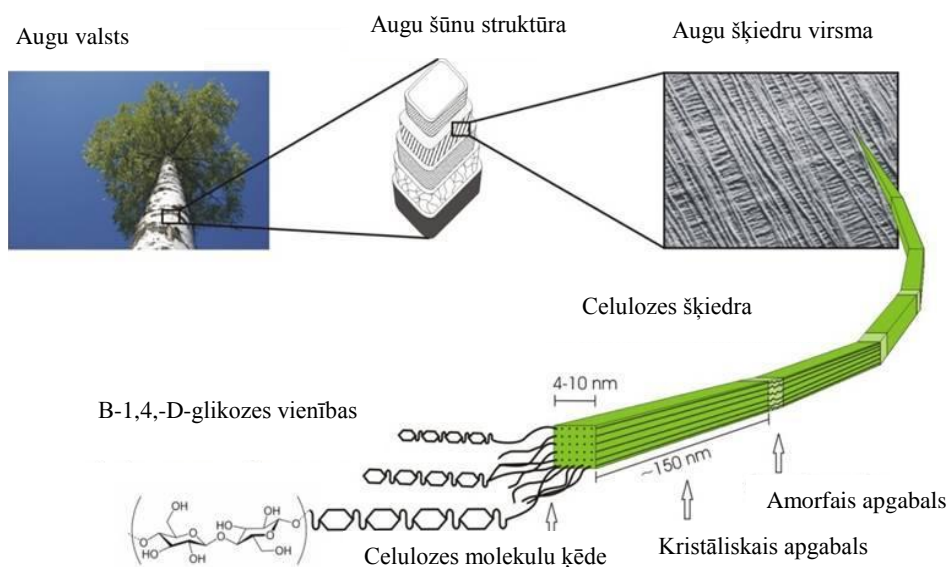
Konkrētām papīra materiālu grupām, kā, piemēram, higiēnas precēm un iepakojamajiem materiāliem svarīgs rādītājs ir mitrumizturība, jeb stiepes izturība mitrā stāvoklī^{15,23,26}. Raksturīgās vērtības redzamas 1.6. tabulā³¹.

Stiepes indeksa vērtības sausā un mitrā stāvoklī higiēnas precēm³¹

Papīra materiāls	Gramāža, g m ⁻¹	Stiepes indekss, Nm g ⁻¹	
		Sausā stāvoklī	Mitrā stāvoklī
Virtuves dvieļis	20	32	10
Sejas salvetes	13	9	2,6

1.4. Mikro-nano celuloze (M-NC) un tās iegūšanas metodes

Mikro-nanoceluloze ir jauns, inovatīvs produkts, un tā tiek nepārtraukti pētīta⁵⁶.

1.5. att. Celulozes šķiedras struktūra⁵⁷

M-NC iegūšanas procesu nosaka celulozes struktūra, kuru veido kristāliskie un amorfie apgabali (1.5. attēls). M-NC tiek iegūta no celulozes, dažādu reaģentu iedarbībā sagraujot amorfos celulozes apgabalus^{16,26}. Pirmie pētījumi par M-NC iegūšanu publicēti 1983. gadās. Metode balstīta uz koksnes celulozes mehānisku apstrādi augsta spiediena ietekmē⁵⁸. Pēdējos 20 gados veikti neskaitāmi pētījumi par mikro-nanocelulozes iegūšanas, pilnveidošanas un izmantošanas iespējām. Pēdējo desmit gadu laikā ir izstrādāti vairāki desmiti patentu M-NC izmantošanai dažādās industrijas nozarēs – piemēram, elektronikā, medicīnā, pārtikas rūpniecībā^{56,59}. Celulozes nanodaļiņas kopā ar sudraba nanodaļiņām lieto kā antibakteriālu līdzekli brūču pārsējiem, implantos, antibakteriālos pārtikas iesaiņojumos, sejas maskās^{60,61}. Mikro-nanocelulozei, kas satur karboksilgrupas, ir antibakteriālas īpašības⁶².

M-NC izmanto medicīniskajās tabletēs kā pildvielas un saistvielas. Tā nodrošina tablešu stabilitāti un mehānisko izturību, tai pat laikā, sairšanas produkti samērā ātri izvadās no organisma. Pulverveidā M-NC lieto kompaktajos pūderos kā pildvielu. Gēla veidā tā darbojas kā stabilizators un viskozitātes regulators krēmos^{56,63}.

Celulozes nanodaļiņu aerogēli un hidrogēli ar poru diametriem mazākiem par 100 nm, kas saistīti ar vienu vai vairāku metālu nanodaļiņām, var tikt izmantoti dažādās biomedicīnas nozarēs, piemēram, audu inženierzinātnē, biosensoros, kontaktlēcās, medicīnas instrumentu detektoros un biokatalizātoros⁶⁴. M-NC var izmantot kā filtrēšanas membrānas zema spiediena mikro-, ultra- un nanofiltrācijai. M-NC membrānas iegūst ar elektrovērpšanas palīdzību^{62,65}. M-NC veidotos gēlus var izmantot vērtīgu gleznu vai unikālu dokumentu restaurācijai. Pateicoties nanocelulozes gēla spējai veidot caurspīdīgas, izturīgas, lokanas plēves un kompozītmateriālus, tā var tikt izmantota kā izejmateriāls īpaši elastīgu ekrānu ražošanai mobilajiem telefoniem, planšetdatoriem un digitālajām kamerām^{66,67}. Japāņu elektronikas uzņēmums „Pioneer” no nanocelulozes ir izstrādājis pirmos prototipus *Samsung* telefonu ekrāniem.

Ražošana. M-NC ražo no celulozes, kas visbiežāk iegūta no koksnes. No koksnes iegūtu un balinātu celulozi, tālāk apstrādājot, iegūst nano- un mikrocelulozi. Ir dažādi iegūšanas veidi – mehāniska iegūšana - smalcināšana augsta spiediena iedarbībā, malšana, smalcināšana sasaldējot. Šīs visas metodes prasa lielu enerģijas patēriņu (30 000 kWh t⁻¹), tāpēc ir izstrādātas dažādas priekšapstrādes metodes, piemēram, priekšapstrāde ar enzīmiem vai oksidējot, kas samazina enerģijas patēriņu līdz 500-2000 kWh t⁻¹, taču šīs priekšapstrādes prasa dārgus reaģentus. Ķīmiskā mikro-nanocelulozes iegūšanas metode ar skābes hidrolīzi ir tehnoloģiski vienkārša, bet ir laikietilpīga un tajā tiek izmantotas stipras skābes⁵⁶.

Neskatoties uz daudzajiem pētījumiem, vēl joprojām aktuāla ir nepieciešamība izstrādāt lētāku, dabai draudzīgāku un efektīvāku metodi mikro-nanocelulozes iegūšanai. M-NC izmantošana medicīnā un elektronikā prasa materiālu ar augstu tīrību, precīziem izmēriem un augstu kristāliskuma pakāpi.

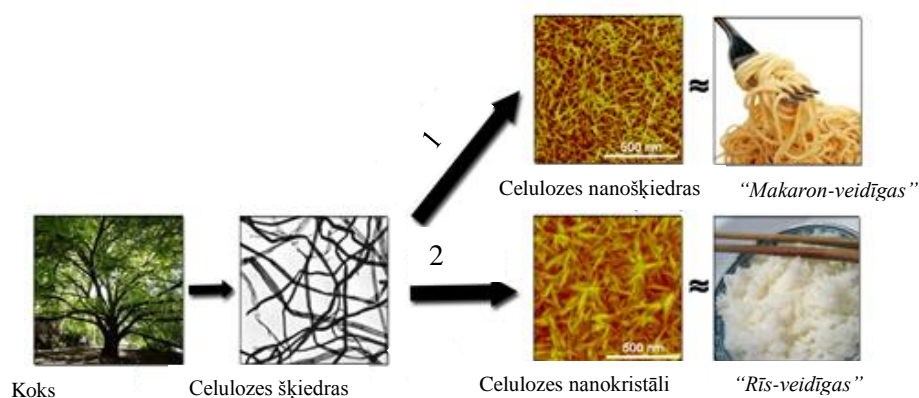
1.4.1. M-NC termini un raksturošana

Izdala divu veidu mikro-nanocelulozes – mirko- vai nanofibrillēta celuloze (*nanofibrillar cellulose* - NFC) un nanokristāliskā celuloze (*nanocrystalline cellulose* - NCC).

Nanofibrillēto celulozi literatūrā mēdz dēvēt arī par mikrofibrillētu celulozi (*microfibrillate cellulose* - MFC), celulozes nanošķiedrām jeb nanofibrillām (*cellulose nanofibrils* - CNF), celulozes mikrošķiedrām jeb mikrofibrillām (*cellulose microfibrils* - CMF). Nanofibrillēto celulozi iegūst mehāniskā ceļā, ar ķīmisko priekšapstrādi pirms mehāniskās malšanas, kā arī dezintegrējot bakteriālo⁹ celulozi (1.6. attēls 1).

Literatūrā, runājot par nanokristālisko celulozi, lieto arī terminu celulozes nanokristāli (*cellulose nanocrystals* – CNC). Nanokristālisko celulozi iegūst ar skābes hidrolīzes metodi, mehānisko metodi ar fermentatīvo priekšapstrādi un jonu šķīdrumu metodi (1.6. attēls 2).

Lai raksturotu iegūto daļiņu formu un izmērus, tiek izmantotas atomspēka (AFM – *atom force microscopy*); elektronskenējošā (SEM – *scanning electron microscopy*) un transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM – *transmission electron microscopy*) metodes. M-NC daļiņu vidējo izmēru noteikšanai izmanto arī *Nanosizer*⁶⁸ tipa iekārtas.



1.6. att. Mikro-nanocelulozes viedi un to iegūšana⁶⁹

⁹ Bakteriālā celuloze – celuloze, ko metabolisma procesā ražo noteikta veida baktērijas. Bakteriālā celuloze ir ar augstu tīrības pakāpi.

Funkcionālo grupu izmaiņu raksturošanai un noteikšanai veic Furjē infrasarkanās spektroskopijas (FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*) mērījumus^{70,71}. Dzeta potenciāla mērījumi palīdz raksturot M-NC dzeta-potenciāla izmaiņas oksidatīvas priekšapstrādes laikā^{68,72}. 1959. gadā⁷³ publicēto rentgendifrakcijas (XRD – *X-ray diffraction*) analīzes metodi izmanto celulozes kristāliskuma pakāpes noteikšanai. Kristāliskuma pakāpi var noteikt arī citādā veidā, piemēram, izmantojot kodolmagnētisko rezonansi (NMR - *nuclear magnetic resonance*), FTIR un Raman spektroskopijas metodes⁷⁴⁻⁷⁶ un ir pierādīts, ka ar dažādām metodēm noteiktā celulozes kristāliskuma pakāpe savstarpēji korelē⁷⁷⁻⁷⁹.

1.4.2. Mehāniskās iegūšanas metodes

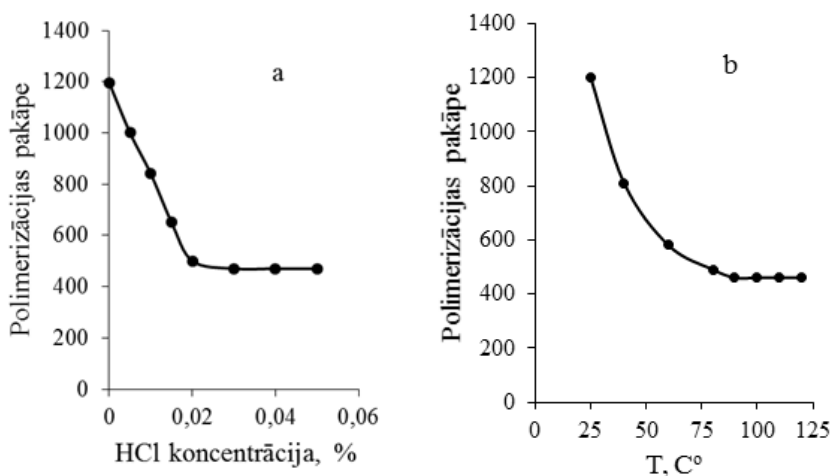
Mehāniskā malšana ir viena no pirmajām M-NC iegūšanas metodēm. Pirmie pētījumi par M-NC iegūšanu publicēti 1980-tajos gados. Metode balstīta uz koksnes celulozes ūdens suspensijas mehānisku apstrādi augsta spiediena ietekmē^{58,80}. Izmantojot presēšanu, iespējams iegūt M-NC no celulozes un lignocelulozes materiāliem. Vēl joprojām industriāla M-NC ražošana tiek īstenota, veicot šķiedru suspensijas malšanu starp diviem diskiem ar lielu spiedienu^{81,82}. Šādi iegūtas M-NC šķiedru diametrs ir 20-100 nm un garums līdz dažiem desmitiem mikrometru⁸³. Mehāniskās malšanas procesā tiek sagrauti amorfie apgabali, bet vienlaicīgi malšanas process iedarbojas arī uz kristāliskajiem apgabaliem⁸⁴. Šī metode ir ar lielu enerģijas patēriņu – 30 000 kWh t⁻¹^{56,81}, tāpēc, attīstot metodi, izejmateriālu pirms malšanas sāka apstrādāt ar skābi⁸⁵.

Tvaika sprādziena metode paredz M-NC pulvera un gēla iegūšanu bez tradicionālās skābes hidrolīzes. Reaktorā celulozes materiālu pakļauj augstam spiedienam 170°C temperatūrā uz laiku, kas ir pietiekams, lai nenotiktu tālejoša celulozes hidrolīze un kas nodrošinātu celulozes daļēju depolimerizāciju⁸⁵. Tvaika spiedienu eksplozīvi atbrīvo tad, kad ir sasniegta robežpolimerizācijas pakāpe^{10 86}. Tādā veidā tiek iegūta mikrokristāliskā celuloze ar daļiņu izmēriem, kas nepārsniedz 3µm, un atdalīts lignīns un hemicelulozes. Ar šo metodi var iegūt M-NC no ražošanas blakusproduktiem, kas satur lignīnu un hemicelulozes, piem., frēzskaidas, koka mizas, graudu sēnalas un salmi. Šo metodi M-NC iegūšanai no attīrītas alfa celulozes nebūtu praktiski un ekonomiski izdevīgi izmantot, jo metode prasa lielus enerģijas resursus, lai gan iegūtie rezultāti ir samērā labi^{63,87}.

¹⁰ Robežpolimerizācijas pakāpe – zemākā polimerizācijas pakāpe, pie kuras celulozes amorfās daļa ir izšķīdusi, bet kristāliskie apgabali nav vēl sagrauti

Mehāniskā smalcināšana sasaldējot. Smalcināšana sasaldējot ir M-NC alternatīva iegūšanas metode. Metode balstās uz celulozes šķiedru sasaldēšanu ar šķidro slāpekli un tai sekojošo malšanu^{85,88}. Sasaldētās celulozes šķiedras tiek maltas ar lielu spēku un ledus kristāli sašķeļ celulozes šķiedru šūnu sienīgas, tādējādi atbrīvojot mikro- un nano-fibrillas⁸⁹. Pēc malšanas šķiedras tiek dezintegrētas ūdens vidē. Iegūto M-NC izmēri variē no 30-40 nm platumā un dažiem mikrometriem garumā⁹⁰. Sasaldēšana kopā ar augsta spiediena malšanu tiek izmantota, lai iegūtu M-NC ar daļiņu diametru 50-100 nm, vienlaicīgi samazinot patērēto enerģiju⁸⁹.

Termomehāniskās destrukcijas metode. Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta Celulozes laboratorijā M. Lakas vadībā izstrādāta M-NC iegūšanas metode ar termokatalītisko destrukcijas paņēmieni un veikti pētījumi par sālsskābes koncentrācijas un temperatūras ietekmi uz celulozes polimerizācijas pakāpi. Atbilstoši šai metodei celulozes paraugu apstrādā ar sālsskābes šķīdumu, tad ar presi izspiež lieko sālsskābi, izžāvē un maļ lodīšu dzirnavās, lai iegūtu mikrokristālisko pulveri. Pēc tam atmazgā no palikušās skābes, izžāvē un homogenizē⁹¹.



1.7. att. Bērza celulozes polimerizācijas pakāpes atkarība no a) sālsskābes koncentrācijas 110°C temperatūrā; b) apstrādes temperatūras ar sālsskābes koncentrāciju 0,040%⁹²

Pētījumā izvēlēti apstrādes parametri ar 0,025-0,050% sālsskābes šķīdumu 90-120°C temperatūrā. Termokatalītiskās destrukcijas metodes parametri katram celulozes paraugam izvēlēti, balstoties uz celulozes polimerizācijas pakāpes izmaiņām, sasniedzot robežpolimerizācijas pakāpi⁹²⁻⁹⁴. Analizēta bērza celulozes polimerizācijas pakāpes izmaiņa 110°C temperatūrā, mainot sālsskābes koncentrāciju (1.8 a) attēls). Pēc iegūtajiem rezultātiem kā optimālā sālsskābes koncentrācija bērza celulozes robežpolimerizācijas

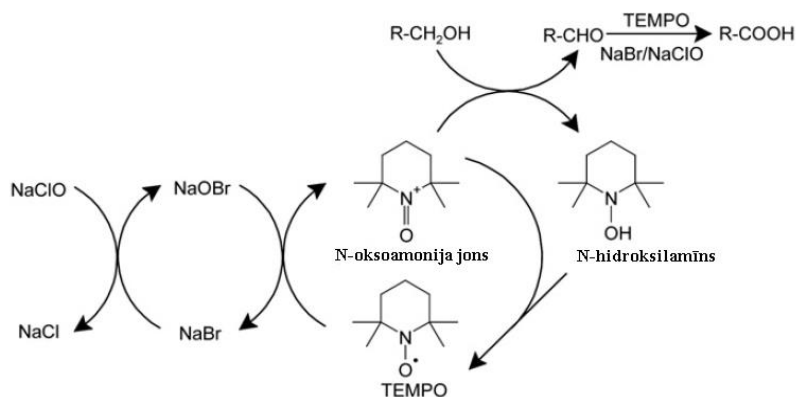
pakāpes sasniegšanai izvēlēta 0,040%. Pēc tam noteica bērza celulozes polimerizācijas pakāpes izmaiņas dažādās karsēšanas temperatūrās, izmantojot apstrādi ar 0,040% sālsskābi (1.8 b) attēls).

Optimālie metodes apstākļi bērza celulozes mikro-nanodaļiņu iegūšanai – apstrāde ar 0,040% sālsskābi 110°C temperatūrā⁹². Pēc destrugētās celulozes sasmalcināšanas lodīšu dzirnavās tika iegūti lapu koksnes M-NC pulvera paraugi, kuros vairums daļiņu bija 2-20 μm garumā. Lai iegūtu M-NC gēlu, destrugēto celulozi maļ lodīšu dzirnavās ūdens vidē. Veicot disperģētās celulozes priekšapstrādi ar vairākvērtīgu katjonu saturošiem sāļu šķīdumiem, tika iegūti gēli ar lielāku viskozitāti⁹⁴. M-NC pulvera un M-NC gēla, kas iegūti pēc termokatalītiskās destrukcijas metodes, ietekme uz papīra īpašībām iepriekš pētīta maģistra darbā⁹⁵.

1.4.3. Priekšapstrāde

Mehāniskās M-NC iegūšanas metodes ir ar lielu enerģijas patēriņu – 20 000 – 30 000 kWh t⁻¹, kas nepieciešams, lai mehāniski sagrautu celulozes šķiedras un iegūtu mikro-nanofibrillas. Lielā enerģijas patēriņa dēļ mehāniskās iegūšanas metodes ir dārgas un laikietilpīgas. Lai samazinātu enerģijas patēriņu, pirms M-NC mehāniskās iegūšanas var veikt celulozes ķīmisku vai enzimatisku priekšapstrādi^{68,83,96}.

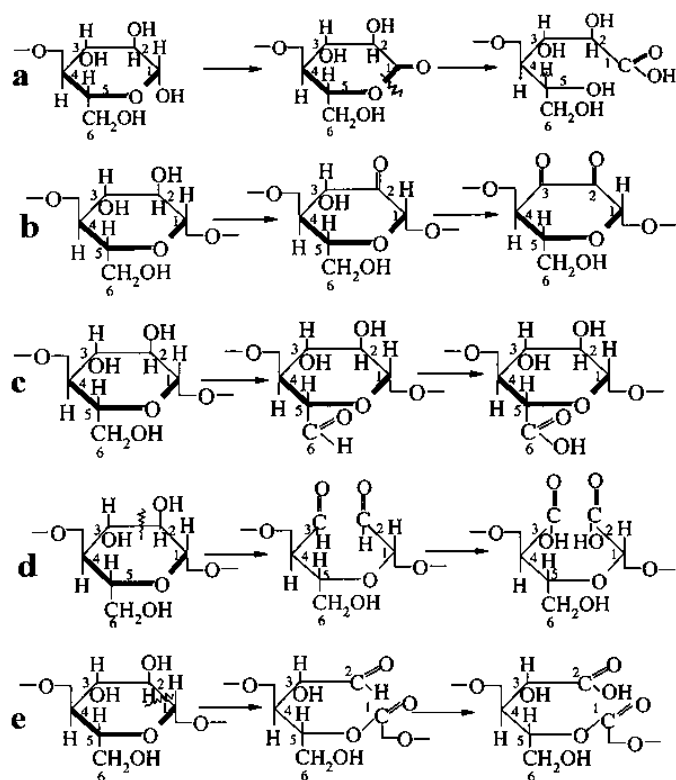
Oksidēšana. TEMPO-(2,2,6,6-tetrametilpiperidīn-1-il)oksil radikāļa, kas ir stabils parastos apstākļos temperatūrā zem 10°C, katalizētā reakcijā selektīvi tiek oksidēta celulozes hidroksilgrupa par skābes grupu pie pirmējā oglekļa. Šis process nodrošina vieglāku mikro-nanocelulozes iegūšanu ar mazāku enerģijas patēriņu, jo, pateicoties oksidēšanas reakcijai, ir pārrautas ūdeņraža saites starp celulozes fibrillām, īpaši amorfajos apgabalos⁸⁵. Visbiežāk lieto TEMPO/NaBr/NaClO ūdens šķīdumu pie pH 10, kas nodrošina vislabākos reakcijas apstākļus, taču arī šādā sistēmā nav iespējams izvairīties no celulozes ķēžu depolimerizācijas⁹⁷. Reakcija sākas ar NaClO pievienošanu, kas ir primārais oksidētājs. Nātrija hipohlorīts veido NaOBr, kas tālāk TEMPO molekulas nooksidē par N-oksoamonijs joniem. Ūdens vidē pie pH 10 notiek celulozes hidroksilgrupas oksidēšana par aldehīdgrupām un tālāk karboksilgrupām pie pirmējā oglekļa⁹⁸. Paralēli veidojot N-hidroksilamīna atvasinājums, kuru iespējams reģenerēt par TEMPO (1.9. attēls)^{99,100}.



1.8. att. TEMPO katalizētas oksidēšanas reakcijas mehānisms, izmantojot NaCl/NaBr/TEMPO sistēmu¹⁰¹

TEMPO katalizēta oksidēšana var nodrošināt karboksilgrupu veidošanos uz mikrošķiedru virsmas, neizmainot kristāliskuma pakāpi un kristalītu izmērus¹⁰². Oksidēšanu var izmantot kā priekšapstrādi pirms mehāniskā procesa^{103,104}, un, dezintegrējot ūdenī¹⁰⁵, var iegūt nanošķiedras ar diametru 3-5 nm. Oksidētas nanodaļiņas veido stabilus gēlus, pateicoties negatīvi lādētajām skābes grupām, kas elektrostatisko spēku iedarbībā savstarpēji atgrūžas^{98,101}.

Celulozes oksidēšana un tās mehānismi ir plaši izpētīti, pateicoties celulozes balināšanai^{16,19,25}. Kā balinātāji tika izmantoti hlora savienojumi, kas darbojas kā oksidētāji – nātrija hipohlorīts NaClO, nātrija hlorīts NaClO₂, nātrija hlorāts NaClO₃, hlora dioksīds ClO₂, taču mūsdienās celulozes ražošanā hlora savienojumus balināšanā vairs nelieto, lai samazinātu nelabvēlīgo ietekmi uz dabu un gaisa kvalitāti. Populāri mūsdienu celulozes balināšanā izmantojamie oksidētāji ir H₂O₂, O₂ un O₃. Ir veikti pētījumi arī par persulfātu izmantošanu balināšanai¹⁰⁶. Parasti balināšanas procesos tiek veidoti reakcijas apstākļi (temperatūra, laiks, pH vide, koncentrācija) tā, lai maksimāli reaģents iedarbotos uz lignīnu, bet nemainītu celulozes struktūru, taču, mainot reakcijas apstākļus, iespējams ar balināšanas reaģentiem oksidēt celulozi^{15,21,23}. Celulozes oksidēšana var notikt pēc dažādiem mehānismiem. Iespējama –OH grupas oksidēšanās pie C1 ķēdes reducējošajā galā, kur, uzšķeloties piranozes ciklam, veidojas karbonskābes (1.9. a attēls). Reakcijas iespējamība pieaug, ja reakcija notiek skābā vidē. Skābā vidē var notikt celulozes ķēdes daļēja hidrolīze jeb celulozes ķēdes sadalīšanās īsākos posmos. Bez gredzena uzšķelšanās notiek hidroksilgrupu oksidēšanās pie C2 un C3 (1.9. b attēls), vai oksidējot pirmējo –OH grupu pie C6 līdz aldehīdgrupai vai karbonskābei (1.9. c attēls), kas raksturīgs hlora savienojumiem, peroksīdam un ozonam¹⁹.



1.9. att. Celulozes oksidēšanās mehānismi¹⁹

Specifisks celulozes oksidētājs ir jodskābe un tās sāļi, kas oksidē celulozi pie C2 un C3, uzšķeļot piranozes ciklu un veidojot dialdehīdu vai dikarbonskābi (1.9. d attēls). Oksidējot celulozi ar persulfātiem vai hlora savienojumiem skābā vidē, iespējama oksidēšanās pie C1 un C2, uzšķeļot piranozes ciklu un veidojot ogļskābes esterī un aldehīdgrupu vai karboksilgrupu (1.9. e attēls)^{19,107}.

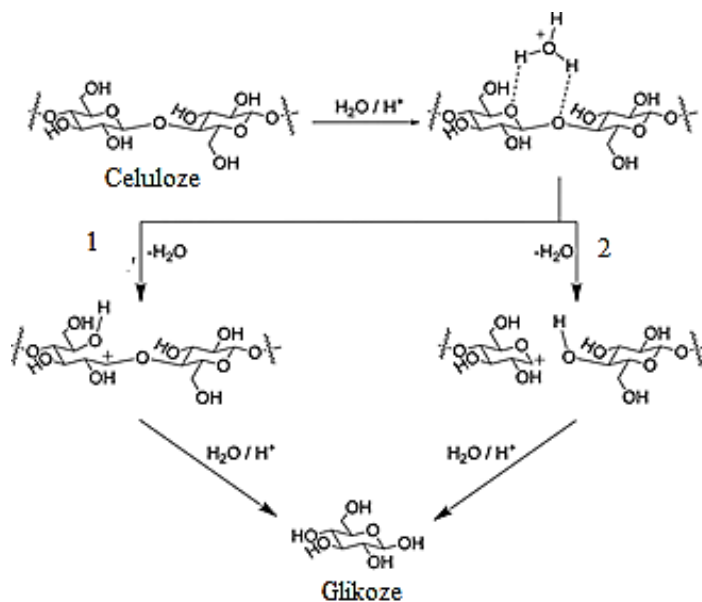
Šie reaģenti vēl netiek izmantoti kā oksidētāji celulozes priekšapstrādē M-NC iegūšanai. Kanādas pētnieki 2012. gadā ir izstrādājuši patentu¹⁰⁸ nanokristāliskās celulozes iegūšanai ar amonija persulfātu un pašlaik ir tikai pirmie pētījumi tā izmantošanai M-NC iegūšanā^{109–112}.

Fermentatīvā priekšapstrāde. Enzīmu pielietošana priekšapstrādē palīdz samazināt enerģijas patēriņu M-NC ražošanā¹¹³. Dabā celulozes degradēšanā piedalās vairāki bioloģisko sistēmu fermenti. Tos var klasificēt A un B klases celulāzēs jeb celobiohidrolāzēs, kas spēj sagraut arī kristāliskos celulozes apgabalus, un C un D klases celulāzēs jeb endoglukanāzēs, kas var iedarboties tikai uz celulozes amorfajiem apgabaliem¹¹⁴. Abu celulāžu veidi iedarbībā uz celulozi uzrāda labu sinerģiju⁸⁴. Celulozes modifikācijai pirms M-NC iegūšanas izmanto no koksnes sēnēm izdalītās celulāzes¹¹⁵. No koksnes sēnēm izdalītās celulāzes ir vidēji aktīvas un tas dod iespēju iegūt M-NC, sagraujot celulozes

amorfos apgabalus^{84,113}. Fermentatīva priekšapstrāde kopā ar mehānisko apstrādi ir efektīvāka M-NC iegūšanā, kā skābes hidrolīze. Iegūstās mikro-nanofibrilētās celulozes daļiņu izmēri ir 20-30 nm platumā un 1-3 mikrometru garumā, un tiek saglabāta celulozes kristāliskā daļa^{56,84}.

1.4.4. Ķīmiskās iegūšanas metodes – skābes hidrolīze un jonu šķīdumu metode

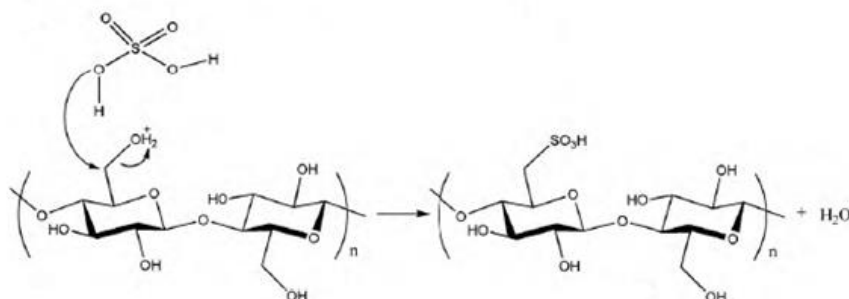
Skābes hidrolīzes metode. M-NC var iegūt no augstas kvalitātes celulozes ar hidrolīzes metodi, izmantojot stipras skābes – piemēram, sērskābi. Sasmalcinātu celulozi iemērc karstā skābes šķīdumā, lai izšķīdinātu amorfos apgabalus, atstājot kristāliskos celulozes apgabalus neskartus¹¹⁶. Hidrolīze notiek, līdz ir sasniegta tā saucamā robežpolimerizācijas pakāpe^{117,118}. Skābes hidrolīze noved pie stabilas suspensijas veidošanās, kur daļiņas ir negatīvi lādētas, tādēļ neveido agregātus. Atbrīvojoties no skābes piemaisījumiem, iegūto suspensiju vairākkārtīgi centrifugē ar dejonizētu ūdeni. Iegūto duļķaino M-NC centrifugātu ievieto dialīzes plēvē un skalo ar destilētu ūdeni līdz neitrālai pH videi¹¹⁹. Iegūtā suspensija tiek izmantota kā gēls vai tiek veikta tās žāvēšana, izsmidzinot karsta gaisa plūsmā, lai iegūtu M-NC pulveri⁸³. Iegūtā produkta kvalitāte ir atkarīga no dažādiem procesu parametriem – hidrolīzes laika, temperatūras, spiediena, materiāla tīrības un ražošanas vides^{116,120}.



1.10. att. Celulozes hidrolīze skābes iedarbībā²²

Skābes hidrolīze var notikt pēc diviem mehānismiem – ar glikozīdiskās saites skābekļa protonēšanos (1.10.attēla reakcija 1) vai ar cikliskā skābekļa protonēšanos (1.10.attēla reakcija 2) un tai sekojošu glikozīdisko saišu šķelšanos, kuru izraisa ūdens²².

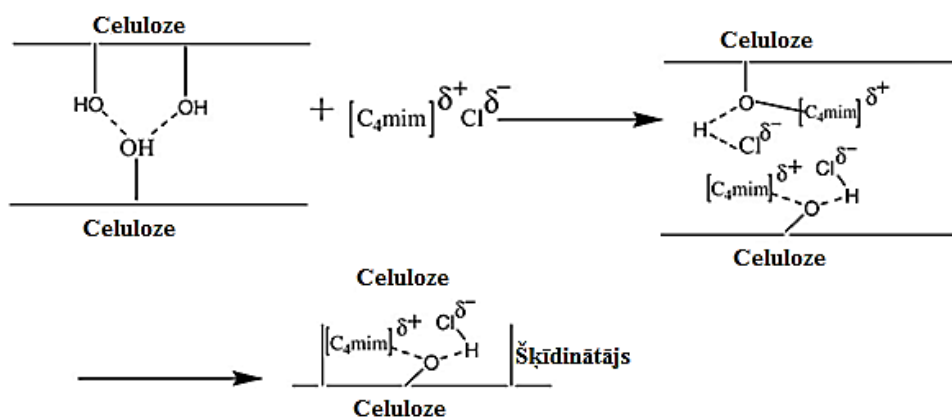
Skābe galvenokārt iedarbojas uz celulozes amorfajiem apgabaliem, tos izšķīdinot, jo kristāliskajā apgabalā ir apgrūtināta šķīdinātāju un reaģentu piekļuve, tādējādi iegūstot M-NC ar augstu kristāliskuma pakāpi¹¹⁶.



1.11. att. Celulozes hidroksilgrupu esterifikācija skābes hidrolīzes procesā¹⁰⁷

Hidrolīzes procesā, lietojot sērskābi, var notikt arī hidroksilgrupu esterificēšanās (attēls 1.11.). Sulfātgrupas, kas hidrolīzes procesā ar sērskābi veidojas uz M-NC daļiņu virsmas, rada negatīvu lādiņu un pazemina šķiedru suspensijas pH līmeni. Negatīvais lādiņš uz daļiņu virsmas nodrošina lielāku daļiņu atgrūšanās spēku un samazina M-NC agregāciju, veidojot homogēnu suspensiju^{71,119,120}.

Jonu šķīdumu metode. Pēdējā desmitgadē biosadalīšanās, nekaitīguma un labo šķīdināšanas īpašību dēļ popularitāti ieguvuši jonu šķīdumi. Jonu šķīdumus izmanto ļoti plaši gan organiskajā, gan neorganiskajā ķīmijā, elektroķīmijā un polimēru ķīmijā, pārtikas rūpniecībā¹²¹. 2002. gadā tika atklāts, ka celulozi var izšķīdināt 1-butil-3-metilimidazola hlorīdā, kas pavēra jaunu pētījumu lauku¹²². Turpmākajos gados pētījumi ir strauji attīstījušies, taču tie vēl joprojām ir nepilnīgi^{123–126}. Celulozes šķīšana jonu šķīdumos balstās uz ūdeņraža saišu pārraušanu un jonu šķīdumu saistīšanos ar celulozes –OH grupām (1.12. attēls)¹²¹.

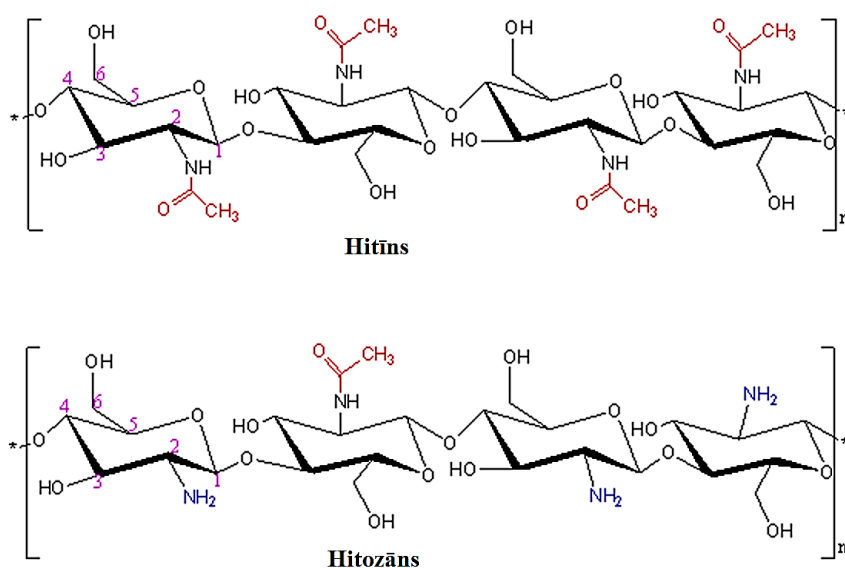


1.12. att. Celulozes šķīšanas mehānisms jonu šķīdumos¹²¹

Šķīdinot celulozi jonu šķīdumā un pēc tam reģenerējot, iegūst M-NC¹²⁷. Celulozi šķīdina jonu šķīdumā ar masas attiecību 1:10, pastāvīgi maisot un karsējot. Atkarībā no celulozes, izvēlētā jonu šķīduma un reakcijas apstākļiem, šķīdināšana notiek 1-2 h 70-120°C temperatūrā. Dažos autoru darbos minēta arī istabas temperatūra¹²⁷⁻¹³¹. Reakciju pārtrauc, pievienojot destilētu ūdeni, kā rezultātā izveidojas emulsija baltā krāsā. Veic apstrādi ultraskaņā, tad centrifugē, kamēr dekantē lieko šķīdumu. Pēc tam mazgā vairākas reizes un centrifugē. Nogulsnes uzglabā ledusskapī^{121,128,130,132,133}.

1.5. Hitozāns un tā īpašības

Hitozāns ir lineārs polisaharīds, kas sastāv no savienotām β -(1-4)-D-glukozamīna un N-acetil-D-glukozamīna molekulām¹³⁴. Rūpnieciski hitozānu iegūst no hitīna, to deacetilējot. Hitīns ir otrs dabā visizplatītākais biopolimērs aiz celulozes¹³⁵. Hitīns ir kukaiņu un vēžveidīgo jūras dzīvnieku (krabju, garneļu) čaulu, kā arī sēņu šūnu ārējās sienas galvenā sastāvdaļa¹³⁶. Tā molekula ir līdzīga celulozei (1.13. attēls), tikai pie otrā oglekļa atoma hidroksilgrupas vietā ir acetilamīna grupa¹³⁷. Molekulas ķēdes garums ir atkarīgs no iegūšanas avota – vēžveidīgo dzīvnieku ārējā skeletā hitīna molekula sastāv no 5000 līdz 8000 N-acetil-D-glukozamīna elementārdaļām, bet, piemēram, rauga sēnes šūnapvalkā tās ir tikai 100, tāpēc rūpnieciski hitīnu iegūst no garneļu ārējās čaulas⁴⁶. Deacetilējot hitīna molekulu iegūst hitozānu, kuram molekulā pie otrā oglekļa atoma ir aminogrupa¹³⁵.



1.13. att. Hitīna un hitozāna ķīmiskās struktūrformulas¹³⁸

Hitozāna ķīmiskās īpašības. Hitozāns ir lineārs polimērs ar aktīvām amino- un hidroksil- grupām, kas var piedalīties dažādās reakcijās. Hitozāns spēj veidot kompleksos savienojumus ar pārejas metālu joniem un polielektrolītu kompleksus ar negatīvi lādētām molekulām^{139,140}. Hitozāna pKa vērtība ir ~6,5, kas nozīmē, ka hitozāns protonējas skābā vidē – pH zem 6,5, viegli saistās ar negatīvi lādētām molekulām, joniem un savienojumiem¹⁴¹.

Bioloģiskās īpašības. Hitozāns ir netoksisks, bioadhezīvs dabas polimērs, kas spēj dabā sadalīties un uzrāda antibakteriālas, pretsēnīšu, pretaudzēju īpašības ar labām biosaderības īpašībām gan audos, gan kaulos¹⁴⁰.

1.5.1. Hitozāna izmantošanas iespējas

Hitozānu plaši izmanto medicīnā un pārtikas rūpniecībā, piemēram, vīna ražošanā, arī lauksaimniecībā augu sēklu apstrādē augšanas veicināšanai. Savu bioadhezīvo īpašību dēļ to izmanto ūdens attīrīšanā, jo hitozāns spēj saistīt koloidālas daļiņas, kuras pēc tam ir vieglāk atdalīt¹³⁶.

Farmācija un medicīna. Pēdējā desmitgadē hitozāns labās biosaderības un nekaitīguma dēļ ir kļuvis par vienu no farmācijā lietotām vielām un pētījumu objektiem. Hitozānu izmanto kā zāļu tablešu un kapsulu pildvielu vai sastvielu. To var izmantot kā hidroģēlu veidojošu vielu, kur hitozāns, pateicoties hidroksilgrupām, palielina gēla viskozitāti¹⁴¹. Hitozāns kā pildviela palīdz specifisku zāļu iedarbībai, regulē bioaktīvo vielu izdalīšanās ātrumu, uzlabo zāļu uzņemšanu¹⁴⁰. Kā bioaktīvo vielu hitozānu un tā atvasinājumus izmanto holesterīna līmeņa regulēšanai un audzēju veidošanās aizkavēšanai⁴⁶. Medicīnā hitozānu, antibakteriālo īpašību un bisoderības dēļ, izmanto kaulu implantos kā pārklājumus. Biopolimēru plēves no hitozāna un tā atvasinājumiem izmanto kā pārsējus ādas slimību un apdegumu gadījumos¹⁴². Hitozānu kā biopolimēru izmanto sairstošo ķirurģisko diegu ražošanā, kā arī no hitozāna un tā atvasinājumiem tiek gatavotas kontaklēcas¹⁴³.

Kosmētikā hitozānu lieto sejas pūderos, lai vienlaicīgi nodrošinātu antibakteriālas īpašības. Pateicoties biosaderībai un labai savietojamībai ar citiem polimēriem, piedevām un šķīdumiem, hitozānu izmanto nagu lakās, krēmos, zobu pastās, losjonos un citos gēlveida kosmētikas līdzekļos⁴⁶. Kosmētiskie līdzekļi, kuros izmantots hitozāns ir pretalerģiski, antibakteriāli, ar pretiekaisuma un antioksidantu īpašībām¹⁴¹.

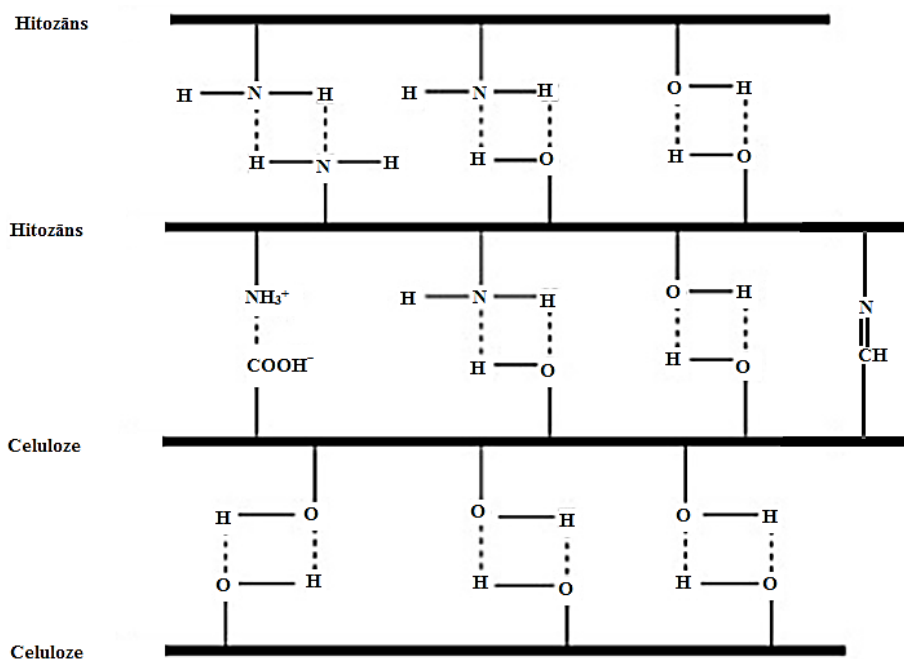
Pārtikas rūpniecībā hitozānu izmanto kā emulgatoru, biezinātāju jogurtiem un krēmiem, konservantu, skābuma regulētāju un antioksidantu augļu sulās un citos dzērienos. Tas tiek izmantots arī kā diētisks šķiedrvielu avots^{46,140}.

Lauksaimniecība. Hitozāns savu pretsēņu, antibakteriālo un netoksisko īpašību dēļ tiek plaši izmantots lauksaimniecībā, piemēram, augu sēklu aizsardzībā, kā aizsarglīdzeklis pret dažādām augu slimībām. Hitozāns vienlaicīgi darbojas kā mēslojums, jo biosadalīšanās procesā no hitozāna molekulas deponējas slāpekļis augiem viegli uzņemamā formā^{46,140,143}.

1.5.2. Hitozāna izmantošana papīrrūpniecībā

Hitozāns atbilst galvenajām prasībām, lai to varētu izmantot kā papīra piedevu:

- viegli šķīst ūdens šķīdumos, kas viegli piemērojami papīrrūpniecībai;
- saderīgs ar celulozes virsmu un nodrošina ūdeņraža saišu veidošanos;
- ar pietiekami lielu molekulmasu, lai veidotu starpšķiedru saites;
- piemīt plēvju veidojošas īpašības;
- satur aminogrupu, kas var veidot stipras saites ar celulozes šķiedrām;
- ir ar celulozei telpiski līdzīgu lineāru struktūru, kas nodrošina labāku savstarpējo saistīšanos;
- netoksisks;
- bioloģiski sadalās;
- nerada problēmas papīra reciklēšanas procesā⁴⁶.



1.14. att. Hitozāna molekulu un celulozes šķiedru iespējamo saišu shematisks attēlojums^{33,35,46,144}

Hitozāna aminogrupa var veidot jonu saiti ar celulozē esošajām karboksilgrupām (1.14. attēls). Hitozānā esošās aminogrupas var veidot ūdeņraža saites ar celulozes hidroksilgrupu pēc tāda paša principa kā epoksīdu sveķu aminogrupa. Ūdeņraža saišu veidošanās starp aminogrupas slāpekli un hidroksilgrupas ūdeņradi piedod papīram papildus izturību¹⁴⁵. Pateicoties savai pozitīvi lādētajai molekulai, hitozāns veido polielektrolītu kompleksus ar negatīvi lādētajām celulozes molekulām^{32,146,147}.

Senākie pētījumi par hitozāna izmantošanu papīrrūpniecībā ir balstīti uz tā lietošanu kā ūdens attīrīšanas aģentu un flokulantu. Hitozāna izmantošanu papīra īpašību uzlabošanai G. Allens ar kolēģiem sāka pētīt 1972. gadā, publicējot rakstus arī 1975. un 1978. gadā⁴⁶. Jauns pētījumu vilnis par hitozāna izmantošanu papīrrūpniecībā sākās pirms 5-10 gadiem⁴⁶. Pašlaik ir tikai daži desmiti pētījumu par hitozāna izmantošanu šķiedru masā papīra īpašību uzlabošanā, bet, pateicoties tā lielajai izplatībai dabā, jaunām un lētākām izdalīšanas metodēm un industrijas attīstībai, strauji attīstās pētījumi par tā izmantošanu papīrrūpniecībā^{32,33,142,148,149}. Jaunākie pētījumi vairāk apskata hitozāna atvasinājumu izmantošanu papīra īpašību uzlabošanai^{43,148,150,151}, vai arī tā lietošanu papīra virsmas pārklājumos kā barjerīpašību uzlabojošu aģentu^{146,152-156}.

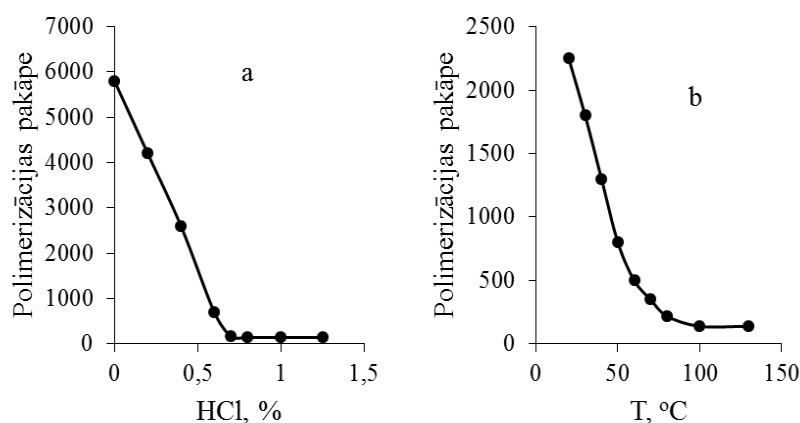
1.5.3. Hitozāna modificēšanas un mikro-nanodaļiņu iegūšanas metodes

Pēdējos 15 gadus ir veikti dažādi pētījumi par hitozāna nanodaļiņu iegūšanu un izmantošanu. Lielākā daļa no pētījumiem ir par hitozāna nanodaļiņu izmantošanu medicīnā dažādu bioaktīvu vielu ievadīšanai organismā zāļu veidā¹⁵⁶⁻¹⁶². Izstrādātas vairākas hitozāna mikro-nanodaļiņu iegūšanas metodes, kuras iespējams sadalīt divās grupās.

Pirmajā grupā ir tā dēvētās jonu gēla metodes (*Iontropic gelation methods*)^{142,161-164}. Jonu gēla metode balstās uz hitozāna skābā vidē katjonizētas aminogrupas spēju saistīties ar citu polimēru vai savienojumu anjonu grupām, veidojot polielektrolītiskos kompleksus¹⁶⁵. Pirmais šo metodi atklāja Calvo 1997. gadā, kā anjonu izmantojot nātrija tripolifosfātu¹⁵⁸. Hitozāna skābes šķīdumam, strauji maisot, pamazām pievieno anjonu saturošu vielu līdz veidojās opaliscents šķīdums, kas satur lodveida polimēra kompleksus. Atkarībā no vielu koncentrācijas, pH vides, maisīšanas ātruma un citiem reakcijas apstākļiem, var iegūt hitozāna mikro-nanodaļiņas ar izmēriem 100 – 2000 nm^{142,158,161}.

Otrā grupa ir ūdens-eļļas apgrieztās fāzes mikro emulsijas metode, kurā tiek lietoti organiskie šķīdinātāji. Izmantojot šo metodi, hitozāna šķīdumu sajauc ar organisko šķīdinātāju, lai veidotos ūdens-eļļas mikroemulsija. Tad, ātri maisot emulsiju, pievieno polianjonu, veidojot nanodaļiņas¹⁶¹.

Viena no hitozāna mikro-nanodaļiņu iegūšanas metodēm – termokatalītiskās destrukcijas iegūšanas metode – izstrādāta Koksnes ķīmijas institūta Celulozes laboratorijā M. Lakas vadībā^{94,166}. Pētījumā apskatīta sālsskābes koncentrācijas un karsēšanas temperatūras ietekme uz hitozāna polimerizācijas pakāpi (1.15. attēla a un b attiecīgi). Hitozāna robežpolimerizācijas pakāpe mikro-nanodaļiņu iegūšanai ir 140¹⁶⁶. Pamatojoties uz pētījumā iegūtajiem rezultātiem (1.15. a) attēls) kā atbilstošā sālsskābes koncentrācija izvēlēta 1,0%, kas ir mazākā koncentrācija, pie kuras tiek sasniegta hitozāna robežpolimerizācijas pakāpe. Pētījumā tika piemeklēta atbilstošā karsēšanas temperatūra hitozāna robežpolimerizācijas pakāpes sasniegšanai apstrādē ar 1,0% sālsskābi (1.15 b) attēls). Pētījumā iegūtie reakcijas parametri – apstrāde ar 1,0% sālsskābi 100-105°C temperatūrā¹⁶⁶.



1.15. att. Hitozāna polimerizācijas pakāpes izmaiņas atkarībā no a) sālsskābes koncentrācijas 120°C temperatūrā; b) karsēšanas temperatūras apstrādē ar 1,0% sālsskābi¹⁶⁶

Iepriekš apskatītās metodes tiek izmantotas, lai iegūtu hitozāna nanodaļiņas dažādu bioaktīvu vielu un zāļu formu izstrādāšanai ar spēju selektīvi uzsūkties organismā. Izmantojot termokatalītisko destrukcijas metodi, iespējams iegūt mikrokristālisku hitozāna pulveri un mikro-nanohitozāna gēlu, kuru, balstoties uz zināmajām hitozāna īpašībām, varētu izmantot kā medicīnā, pārtikas rūpniecībā un polimēru ķīmijā, tā arī papīrrūpniecībā^{94,166}.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Nodaļā aprakstītas mikro-nanodaļiņu raksturošanai izmantotās metodes, papīra materiālu sagatavošana, papīru šķiedru apstrāde un piedevu pievienošana, atlējumu sagatavošana mehāniskajiem mērījumiem, doti mehānisko mērījumu metožu apraksti un atbilstošie standarti. Aprakstīta papīra iepakojuma materiāla prototipa izstrādes metodika.

2.1. Materiāli un reaģenti

Celulozes atlējumu kompozīciju veido 70% bērza celuloze un 30% skujuķoku celuloze, kas ražota Zviedrijas uzņēmuma “Södra Cell AB”. M-NC iegūta no tādas pašas bērza celulozes. Celulozes paraugu raksturojums apkopots 2.1. tabulā.

2.1. tabula

“Södra Cell AB” ražotās celulozes raksturojums¹¹

Parametrs	Bērza celuloze	Skujuķoku celuloze
Balināšanas veids	TCF ¹² (<i>Total Chlorine Free</i>)	ECF ¹³ (<i>Elementary Chlorine Free</i>)
Lignīna saturs (pēc Klāsona)	0,26%	0,33%
Karboksilgrupu saturs	0,26%	0,27%
Minerālvielu saturs	0,2%	0,2%
Šķiedru garums	2,4 mm	1,0 mm
Šķiedru platums	30 μm	20 μm

Makulatūras kompozīcija, kas saņemta no SIA V.L.T olu kastīšu ražotājiem Valmierā, veidota no otrreiz pārstrādātām avīzēm, žurnāliem, kartona kastēm, biroja papīriem vai to atgriezumiem. Iepakojamā materiāla prototips tika izstrādāts no tādas pašas makulatūras kompozīcijas, kāda izmantota atlējumos. Makulatūras kompozīcijas un tajā ietilpstošo izejvielu raksturlielumi noteikti LV Koksnes ķīmijas institūtā un rezultāti apkopoti 2.2. tabulā.

¹¹ Celulozes raksturlielumi noteikti LV Koksnes ķīmijas institūtā

¹² TCF - bez hlora un tā savienojumiem balināta celuloze

¹³ ECF - bez brīva hlora izmantošanas balināta celuloze

Makulatūras raksturojums

Izejmateriāls	Minerālvielu saturs, %	Ūdenī šķīstošās vielas, %	Lignīns, %	-COOH, %
Kartons	9,8	5,8	13,7	0,47
Biroja papīrs	22,6	2,2	2,7	0,32
Avīzes	11,3	1,3	23,6	0,50
Makulatūras kompozīcija	14,3	4,1	21,2	0,48

Makulatūras atlējumos kā piedeva tika izmantoti trīs hitozāna paraugi ar vidēju molekulasmasu, kas atbilst polimerizācijas pakāpei 5000-6000. Hitozānu paraugu raksturojums apkopots 2.3. tabulā.

Hitozāna nanodaļiņas izstrādātas no uzņēmumā "Bioprogress" (Krievija) ražota ķīmiski tīra hitozāna.


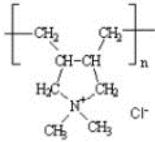
Hitozāna paraugu raksturojums

Parauga apzīmējums	Ķīm	An	Teh
Ražotājs	"Bioprogress", Krievija	"SigmaAldrih", Vācija	"G.T.C. Union Group Ltd.", Ķīna
Tīrība	Ķīmiski tīrs	Analītiski tīrs	Tehniski tīrs
Minerālvielu saturs	0,21%	<0,1%	<1,5%
Deacitilēšanas pakāpe	79%	>90%	>70%

Skabes hidrolīzes metodē izmantota dialīzes plēve Spectra/Pro (Spectrumlab,ASV) ar molekulasmasas caurlaidību 3500 daltoni.

Pētījumā izmantotie reaģenti un to raksturojums apkopots 2.4. tabulā.

Pētījumā izmantotie reaģenti

Reaģents	Ķīmiskā formula	Tīrība	Ražotājs
Ledus etiķskābe; <i>apzīmējums darbā</i> - Et	CH ₃ COOH	99,8-100%	Sigma Aldrich
Pienskābe <i>apzīmējums darbā</i> - Pien	CH ₃ COHCOOH	70-75%	Reachem
Sālsskābe	HCl	>37%	Sigma Aldrich
Nātrija hidroksīds	NaOH	99,1%	Lach:ner
TEMPO ¹⁴		99,0%	Sigma Aldrich
Nātrija bromīds	NaBr	99,0%	Sigma Aldrich
Nātrija hipohlorīts	NaClO	10% šķīdums	Sigma Aldrich
Amonija persulfāts	(NH ₄)S ₂ O ₈	98%	Alfa Aesar
Sērskābe	H ₂ SO ₄	99,6%	Sigma Aldrich
Nātrija hlorīds	NaCl		Sigma Aldrich
PolyDADMAC ¹⁵		20% šķīdums (vidēja molekulmasa)	Sigma Aldrich
Kālija bromīds	KBr	>99%	Sigma Aldrich
Etanols	C ₂ H ₅ OH	96%	SIA Biodegviela
Acetons	(CH ₃) ₂ CO	>99%	Sigma Aldrich

2.2. Mikro-nanocelulozes un nanohitozāna iegūšana

Skābes hidrolīzes metode. Atbilstoši precizētajai metodei, celulozi piesūcina ar 64% sērskābi (w/V=0,08g/ml) un, pastāvīgi maisot, karsē 45°C temperatūrā 15 minūtes līdz celuloze uzbriedusi un tās amorfi apgabali izšķīdusi skābes šķīdumā, veidojot viskozu masu. Procesu pārtrauc, šķīdumu ielejot aukstā dejonizētā ūdenī. Ūdens tilpuma attiecība pret šķīduma tilpumu ir 4:1. Notiek kristāliskās celulozes reģenerācija. Pēc vairākkārtējas centrifugēšanas savāktos nosēdumus ievieto dialīzes plēves maisā. Dialīzes plēvi ar M-NC suspensiju ievieto dejonizēta ūdens tvertnē un, pastāvīgi mainot dejonizēto ūdeni, veic dialīzi 1-2 nedēļas līdz neitrālai pH videi^{68,71,83,167-172}.

Termokatalītiskās destrukcijas metode. Iesver 50±5g celulozes parauga un apstrādā ar 0,040% sālsskābi pie masas-tilpuma attiecības 1:10 (w/V=0,01g/ml). Paraugu mērcē sālsskābes šķīdumā 2 diennaktis, tad no šķiedrām to izspiež un paraugu žāvē 100±5°C temperatūrā 2 stundas. Pēc žāvēšanas paraugu 5 stundas maļ lodīšu dzirnavās ūdens vidē (wt% ≥8%)⁹²⁻⁹⁴.

¹⁴ (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksil radikālis, stabils parastos apstākļos

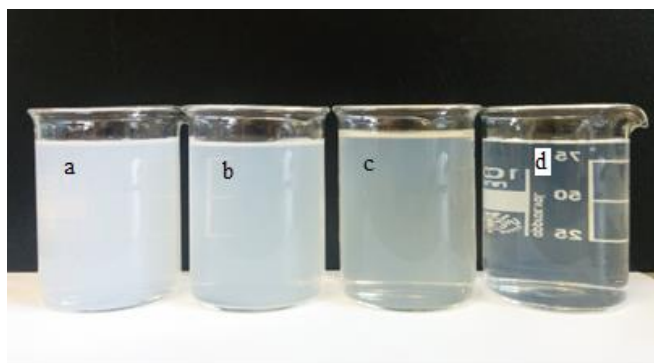
¹⁵ polidialildimetilamonija hlorīds

Termokatalītiskās destrukcijas metode ar TEMPO katalizētu oksidēšanas priekšapstrādi. 2,15g (2 grami absolūti sausa parauga) iepriekš termokatalītiski destrūgētas celulozes paraugu (kas iegūta atbilstoši destrukcijas metodes aprakstam līdz parauga malšanai) sašķiedro dezintegrātorā 2 minūtes ar ātrumu 3000 apgriezieni minūtē, iegūstot 1% šķiedru ūdens suspensiju. Sašķiedroto celulozi nofiltrē un atšķaida ar dejonizētu ūdeni, lai kopējais tilpums sasniegtu 200 ml. Suspensijai pievieno 0,025 g TEMPO un 0,259 g NaBr. Suspensiju maisa ~15 minūtes, līdz cietās vielas ir izšķīdušas. Reakcija sākas, pievienojot 0,32 ml ~10% NaClO. Šķīduma reakcijas maisījumu iztur 1 h 30 min (pH 6), tad iejauc 2 ml 0,5 M NaOH un iztur 1h30min (pH 11). Pēc tam pievieno 4,5 ml 0,5M HCl un iztur 1h (pH 6). Maisījumu nofiltrē, skalo ar dejonizētu ūdeni un uzglabā +4°C temperatūrā. Reakcija tiek veikta vārkolbā +4°C temperatūrā pastāvīgi maisot. Gēla iegūšanai apstrādāto celulozi maļ lodīšu dzirnavās 3 stundas ar dejonizētu ūdeni, iegūstot ~8% gēlu^{97,99,101,103,104,173-175}.

Termokatalītiskās destrukcijas metode ar amonija persulfāta oksidēšanas priekšapstrādi. ~20 g celulozes 500 ml apaļkolbā tiek pievienota 400 ml 1M HCl, kurā izšķīdināti 20g amonija persulfāta. Maisot karsē pie 50-60°C ar atteces dzesinātāju 4 stundas. Caur kokvilnas filtru izmantojot Bihnera piltuvi filtrē šķīdumu un mazgā ar destilētu ūdeni (4 reizes ar 100 ml ūdens). Nofiltrētajam paraugam apaļkolbā pievieno 200 ml 2% NaOH, maisot karsē pie 50-60°C izmantojot atteces dzesinātāju 40 minūtes. Filtrē caur Bihnera piltuvi un nogulsnes mazgā ar destilētu ūdeni līdz neitrālai reakcijai (pH 7).

Oksidēto celulozi maļ lodīšu dzirnavās 1 stundu kopā ar ūdeni, iegūstot 8-10% gēlu.

Visām M-NC termokatalītiskās destrukcijas metodes variācijām optimālais malšanas laiks noteikts eksperimentāli, izmantojot paraugu, kam tika noteikti daļiņu izmēri ar *Zeta-nanosizer* mēriekārtu. Tika vizuāli novērtēta gēla veidošanās, un noteikta M-NC dispersijas opalescence (2.1. attēls), kas raksturīga koloidāliem šķīdumiem, tai skaitā gēliem.



2.1. att. M-NC ūdens šķīdums a) 1% b) 0,5% c) 0,1% d) 0,01%

Hitozāna mikro-nanodaļiņu iegūšana. Mikro-nanodaļiņu iegūšanai tika izmantots hitozāna paraugs ar deacetilēšanās pakāpi 70% (2.3. tabula), to iemērcot 1,0% HCl ar masas procentuālo attiecību w/w – 10% un karsējot 100-105°C temperatūrā 5h līdz parauga izšķīšanai. Šķīdumam pievieno aukstu ūdeni (1:4) un apstrādā ar NaOH šķīdumu, lai reģenerētu hitozāna daļiņas, mazgā ar dejonizētu ūdeni un filtrē^{94,166}.

2.3. Mikro-nanocellulozes un nanohitozāna raksturojums

2.3.1. Mikro-nanocellulozes un nanohitozāna daļiņu izmēri un dzeta potenciāls

M-NC daļiņu izmēru un dzeta potenciālu nosaka ar *Zetasizer Nano ZS90* (Malvern, Lielbritānija) mēriekārtu (2.2. attēls), analizējot 0,01% M-NC daļiņu ūdens suspensiju. Dinamisko gaismas izkliedi 90° leņķī izmanto, lai mērītu daļiņu izmērus. Elektriskā lauka ietekmē daļiņas kustās ar ātrumu, kas ir saistīts ar to dzeta potenciālu. Ātrumu *Zetasizer Nano ZS90* mēra ar *M3-PALS* tehniku, kas ļauj aprēķināt elektroforētisko kustīgumu, un attiecīgi tā noteicošo ζ potenciāla vērtību.



2.2. att. *Zetasizer Nano ZS90* mēriekārta daļiņu izmēra, ζ potenciāla un molekulasmasas noteikšanai¹⁷⁶

2.3.2. Mikro-nanocelulozes lādiņa noteikšana ar konduktometrisko titrēšanu

0,5 g M-NC disperģē 100 ml 1M NaCl šķīdumā un pirms titrēšanas uzsākšanas pievieno 0,5 ml 0,05 M HCl. Titrēšana veikta ar 0,05 M NaOH 25°C, izmantojot automātisko titrēšanas iekārtu *TIM 900 Titration Manager* un konduktometriskās titrēšanas iekārtu *CDM 210 Conductivity Meter* (Radiometer analytical SAS, Francija). Ar konduktometriskās titrēšanas palīdzību noteikts nanodaļiņu kopējais lādiņš¹⁷⁷. Aprēķinus veic pēc formulas 2.1.

$$c \left(\frac{\mu\text{eq}}{\text{g}} \right) = \frac{(V_2 - V_1) * C_{\text{NaOH}}}{m}, \text{ kur} \quad (2.1.)$$

V_2 – NaOH tilpums noliekšanās punkta beigās, L

V_1 – NaOH tilpums noliekšanās punkta sākumā, L

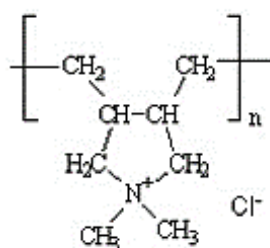
m – parauga masa, g

c – titranta (NaOH) koncentrācija, mol L⁻¹

Titrēšanas grafiki doti **2. pielikumā**.

2.3.3. Potenciometriskā titrēšana ar dzeta potenciāla mēriekārtu *Zeta-nanosizer M-NC virsmas lādiņa noteikšanai*

M-NC virsmas lādiņa noteikšanai izmantota potenciometriskā titrēšana, analizējot ζ potenciāla izmaiņas ar polielektrolīta pievienošanu. 100 ml 0,016 g L⁻¹ M-NC suspensijai ar pH 7,5-8 un elektrovadītspēju 200 μScm^{-1} pievienots 0,1 mM PolyDADMAC (polidialildimetilamonija hlorīds), kas ir pozitīvi lādēts (2.3. attēls) un spēj neitralizēt negatīvi lādētās M-NC daļiņas. Suspensiju ar polielektrolītu PolyDADMAC maisa 5 min un atstāj uz 2 stundām. PolyDADMAC pievieno robežās no 0 līdz 11 ml un mēra suspensijas ζ potenciālu ar *Zetasize Nano ZS90* mēriekārtu. Nolasa līkņu kruspunktu ar dzeta potenciāla nulles punktu, tādējādi nosakot polielektrolīta daudzumu, kas jāpievieno, lai neitralizētu M-NC lādiņu uz daļiņu virsmas. Par ekvivalences punktu tiek uzskatīts polielektrolīta tilpums, ko nepieciešams pievienot, lai neitralizētu negatīvi lādēto celulozes dzeta potenciālu¹⁷⁸. Izmantotā polielektrolīta molekula ir dimensiāli pietiekami liela, lai nevarētu iekļūt M-NC daļiņu iekšienē, tāpēc lādiņu neitralizācija notiek tikai uz daļiņu virsmas. Mērījumi veikti Francijā, Pagora INP-Grenoble.



2.3. att. PolyDADMAC molekulārā struktūra

PolyDADMAC elementārvienības molmasa $M=161,5 \text{ g mol}^{-1}$ un vienai elementārvienībai lādiņa ekvivalents ir 1 eq jeb 1 eq mol^{-1} .

Lādiņu aprēķina pēc formulas 2.2.

$$C = \frac{V * c}{m}, \text{ kur} \quad (2.2.)$$

C – M-NC lādiņš uz virsmas, eq g⁻¹

V – polielektrolīta tilpums, L

c – polielektrolīta koncentrācija, mol L⁻¹

m – parauga masa, g

Titrēšanas grafiki atrodami **3. pielikumā**.

2.3.4. Mikro-nanocelulozes raksturojums ar AFM (atomspēku mikroskopu)

Mērījumi veikti istabas temperatūrā ar *Multimodal AFM* (Bruker, ASV) mikroskopu *Tapping Mode Version 5.12r3* programmu. Paraugu sagatavošana – M-NC šķīdumu ūdenī ar koncentrāciju 0,16 g L⁻¹ maisa 15 min ultraskaņas vannā. Pilienu no šķīduma izžāvē uz atomspēka mikroskopa sieta istabas temperatūrā 24 stundas. M-NC vidējais izmērs aprēķināts no 30 nanodaļiņām. AFM mērījumi veikti Francijā, Pagora INP-Grenoble.

2.3.5. M-NC raksturošana ar XRD un FTIR

M-NC sagatavošana pirms XRD un FTIR mērījumiem. M-NC paraugus žāvē vakuuma žāvskapī *VACIOTEM-T (SELECTA, Spānija)* 40°C temperatūrā 48 stundas un maļ *MM200* bumbu dzirnavās (Retsch, Vācija) 10 minūtes pie frekvences 30Hz.

Kristāliskuma pakāpes noteikšana ar rentgenanalīzi. Sagatavotā M-NC parauga difraktogrammas uzņemtas ar *D8 Advance* (Bruker, ASV) difraktometru, izmantojot vara starojumu (CuK α) pie viļņu garuma 1.54180Å, anodspriegums – 40kV un anodstrāva – 40 mA. Rengendifraktometrs aprīkots ar *LynxEye* pozīcijas jutīgu detektoru. Izmantota diverģences sprauga – 0,6 mm un pretizkļiedes sprauga – 8 mm. Difraktogrammas reģistrētas ar skenēšanas ātrumu 0.2s solis 0.02 ° 2 Θ apgabalā no 5 ° līdz 50 °.

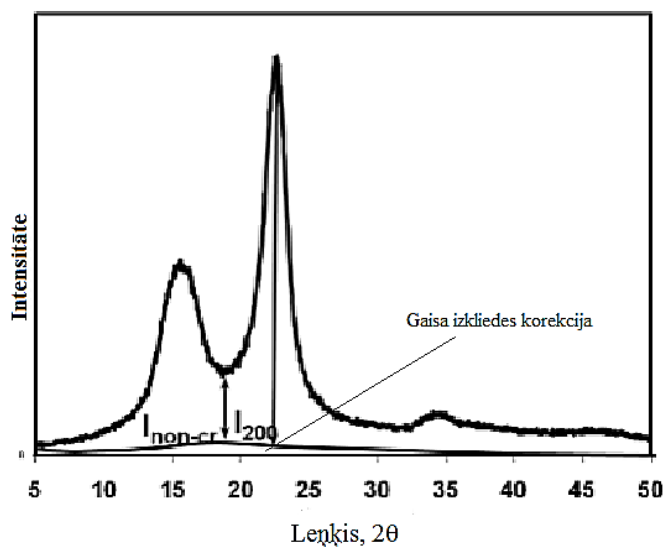
Kristāliskuma pakāpe un kristalītu izmēri aprēķināti, pamatojoties uz rentgenstaru difrakcijas mērījumiem pēc signāla augstuma metodes, kas ir visizplatītākā kristāliskuma pakāpes aprēķina metode dabas celuloze paraugiem^{119,179,180}. Kristāliskuma pakāpi aprēķina no vienādojuma (2.3.), kur signāla augstuma vērtības nolasa atbilstoši 2.4. attēlā parādītajam¹⁸⁰:

$$Cr = \frac{I_{200} - I_{non-cr}}{I_{200}} \times 100, kur \quad (2.3.)$$

Cr – kristāliskuma pakāpe, %

I_{non-cr} – signāla augstums amorfajam apgabalam ($2\Theta = \sim 18^\circ$)

I_{200} – signāla augstums kristāliskajam apgabalam ($2\Theta = 22-24^\circ$)



2.4. att. Celulozes rentgendifraktogrammas paraugs¹⁸⁰

Kristālītu izmērus aprēķina pēc vienādojuma 2.4.¹⁸¹

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau} \cos \theta}, kur \quad (2.4.)$$

τ – kristālītu izmēri, nm

K – izmēru faktors (0,9)

λ – rentgenstaru viļņa garums (0.15418nm)

β_{τ} – platums signāla I_{200} pusaugstumā, °

θ – Brega leņķis

Mikro-nanocelulozes raksturīgo saišu un funkcionālo grupu noteikšana ar FTIR.

2 mg samaltās M-NC tika sajaukta ar 200 mg KBr pulveri un maisījums sapresēts tabletēs. Katrs spektrs uzņemts ar *Spectrum One* (PerkinElmer, ASV) spektrometru, skenējot 32 reizes ar 4 cm^{-1} izšķirtspēju.

2.4. Papīra – celulozes vai makulatūras atlējumu raksturošana

2.4.1. Papīrmasas – celulozes vai makulatūras – papīra atlējumu sagatavošana

Gaisa sausam paraugam, kas izturēti istabas temperatūrā pie 50% relatīvā mitruma, nosaka parauga sausnes saturu jeb sausnes koeficientu K_{sauss} atbilstoši TAPPI T 264 om-88 standartam. Atlējumu sagatavošanai iesver gaisa sausu paraugu ar aprēķinu, ka absolūti sausas makulatūras papīra lapas gramāža (1 m² masa) atbilst ISO 5269/2-1980 standartam. To aprēķina pēc formulas (2.5.)

$$P = \frac{R * S}{K_{sauss}}, kur \quad (2.5.)$$

R – gramāža, g m⁻¹;

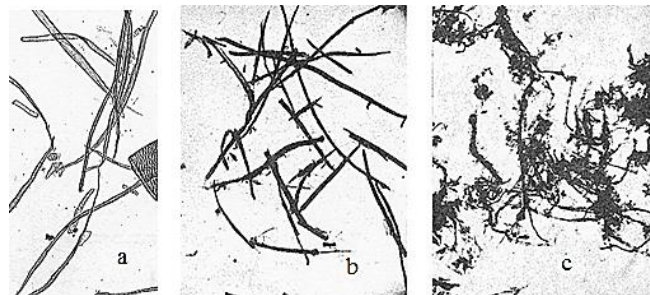
S – atlējuma virsmas laukums, m².

p – gaisa sauss iesvars, g;

K_{sauss} – sausnes koeficients, (m_{absolūti sauss}/m_{gaisa sauss})

Malšana. Celulozes malšanu veic, lai uzlabotu šķiedru saistīšanās spēju. Malšanas laikā notiek celulozes šķiedru virsmas fibrillācija, celulozes paraugs iegūst lielāku virsmas laukumu un lielākas iespējas veidot ūdeņraža vai citas ķīmiskās saites. Celulozes šķiedru izmaiņas atkarībā no malšanas laika ir attēlotas 2.5. attēlā.

Malšanu veic pēc ISO 5264/2 2011 standarta *PFI MILL* (IDM Test, Itālija) dzirnavās 30 minūtes, maluma grāds – 25-27. Maluma grāds¹⁶ °SR (*Šopera-Riglera metode*) noteikts, izmantojot pneimatisko mēriekārtu (PTI, Austrija) pēc ISO 5267/1 standarta. Malšana veikta tikai celulozes paraugu gadījumā. Makulatūras paraugi netiek malti.



2.5. att. Celulozes šķiedru attēls gaismas mikroskopā atkarībā no malšanas laika; a – nemaltas, b – īsu laiku maltas (°SR 25-27) c – ilgstoši maltas (°SR 50-60)¹⁸²

¹⁶ Maluma grāds – raksturo šķiedru fibrillāciju, kas ir atkarīga no celulozes malšanas laika. Maluma grādu nosaka, balstoties uz celulozes šķiedru spēju piesaistīt un aizturēt ūdeni, veidojot ūdeņraža saites ar ūdens molekulām.

Šķiedrošana. Pēc malšanas celulozes vai makulatūras daudzums, kas pietiekams 10 atlējumiem jeb 24g, tiek sašķiedrots atbilstoši ISO 5263 standartam dezintegrātorā (Frank-PTI, Austrija) 1% šķiedru ūdens suspensijā.

Hitozāna šķīduma sagatavošana. 1% etiķskābes šķīdumā, kas pagatavots no ledus etiķskābes, pastāvīgi maisot, izšķīdina hitozānu ar aprēķinu, ka absolūti sausa hitozāna pulvera masa pret kopējo šķīduma masu ir 1%. Hitozāna šķīdumam pēc pagatavošanas ļauj nostāvēties vismaz 24 stundas.

Piedevu pievienošana. Šķiedru masas suspensijas koncentrācija ūdenī izvēlēta 0,5-1%, kas ir atbilstoši procesiem papīrfabrikās^{16,23,25,27}.

Pēc dezintegrēšanas 1% ūdens suspensijai pievieno hitozāna šķīdumu, M-NC vai mikro-nanohitozāna gēlu, aprēķinot atbilstošo sausas piedevas daudzumu¹⁷ attiecībā pret absolūti sausu šķiedru masu, ko izsaka procentos. Dezintegrē kopā ar pedevu 1 minūti pie 3500 apgr./minūtē. Hitozāna šķīduma pievienošanas gadījumā pH ir 5,5.

Pirms pievienošanas nepieciešamo M-NC vai mikro-nanohitozāna gēlu atšķaida ar destilētu ūdeni un maisa ultraskaņas iekārtā ar 75% jaudu, 10 minūtes ar darbības režīmu – 3 s ieslēgts, 1 s izslēgts.

Pēc dezintegrēšanas iegūto suspensiju pārlej lielā traukā un atšķaida ar filtrētu krāna ūdeni līdz desmit litriem (pH 7-7,5). Tālākai paraugu atliešanai ņem 1 L suspensijas katram atlējumam.

Papīra atlējumu sagatavošana. Laboratorijas *RapidKöthen* papīrmašīnā (PTI, Austrija) sagatavo apstrādāto šķiedru atlējumus, kuru gramāža atbilst ISO 5269/2-1980 standartam (75 g m^{-2}). Žāvēšana papīrmašīnā tiek veikta vakuumā 92°C temperatūrā 10 minūtes.

2.4.2. M-NC un mikro-nanohitozāna piedevu noturība celulozes šķiedru atlējumos

M-NC un M-N Hit noturības noteikšanai tika izstrādātas divas savstarpēji saistītas metodes – 1) atlējumu masas zuduma attiecības aprēķināšana pret sākotnējo iesvaru, un 2) caur papīrmašīnas sietu izgājušo piedevu daudzuma noteikšana notekūdeņos.

1) Sagatavo gan kontroles parauga, gan parauga ar piedevām atlējumus pēc 2.4.1. nodaļā minētās procedūras. Piedevu noturību aprēķina pēc (2.7.) formulas, ievietojot (2.6.) formulā iegūto k vērtību:

¹⁷ Daudzums – šajā darbā termins daudzums tiek lietots kā piedevas masas attiecība pret šķiedru masu izteikta procentos jeb masu procentuālā attiecībā.

$$k = \frac{m_1 - m_2}{m_1}, \text{ kur} \quad (2.6.)$$

k – koeficients, kas izsaka masas daļa kontroles parauga celulozes sīkajām daļām, kas iziet cauri papīrmašīnas sietam, pret kontroles parauga iesvaru

m_1 – absolūti sausa kontroles parauga iesvars, g

m_2 – absolūti sausa kontroles parauga atlējuma svars, g

$$n = 100\% - \left(\frac{\frac{M_1 - M_2}{M_1} - (m * k)}{p} * 100 \right), \text{ kur} \quad (2.7.)$$

n – piedevu noturība, %

M_1 – absolūti sausas celulozes un piedevu kopējais iesvars, g

M_2 – absolūti sausa atlējuma kopējais svars, g

m – celulozes iesvars, g

p – piedevu iesvars, g

k – 2.6. formulā aprēķinātais koeficients

2) 25 l pudelēs savāc papīrmašīnas notekūdeņus, kurā suspendējušas piedevu daļiņas, atstāj sedimentēties divas nedēļas un tad dekantē. Atlikušo ūdeni iztvaicē un nogulsnes žāvē žāvskapī. Piedevu noturību aprēķina pēc formulas (2.9.), kur koeficientu k aprēķina pēc (2.8.):

$$k = \frac{x}{m}, \text{ kur} \quad (2.8.)$$

k – koeficients, kas izsaka masas daļu celulozes sīkajām daļiņām, kas iziet cauri papīrmašīnas sietam, pret kontroles parauga iesvaru

x – kontroles parauga celulozes sīkāko daļiņu masa, kas iziet caur papīrmašīnas sietu, g

m – absolūti sausa kontroles parauga iesvara masa, g

$$n = 100\% - \left(\frac{y - (m * k)}{p} * 100 \right), \text{ kur} \quad (2.9.)$$

n – piedevu noturība, %

y – caur papīrmašīnas sietu izgājušo celulozes sīko daļiņu un piedevu kopējā masa, g

m – celulozes iesvars, g

p – piedevu iesvars, g

2.4.3. Hitozāna noturība papīra šķiedrās un sorbcijas analīze

1% celulozes suspensijā tiek ievadīts noteikts daudzums molekulārā hitozāna (1% hitozāna šķīduma 1% etiķskābē), pH pazeminās līdz 5,5. Sistēmas pH tiek regulēts, pievienojot amonjaka šķīdumu. Šķiedras atliekas uz sieta ar poru izmēriem 0,2 mm, izmantojot vakuumu. Atlējumu biezums 1,5-2 mm. Pēc atliešanas paraugus 3 dienas žāvē istabas temperatūrā pie 50% gaisa mitruma. Nosaka hitozāna saturu caur sietu izgājušajā filtrātā (notekūdeņi), izgulsnējot to sārmainā vidē, un kopā ar celulozes sīkšķiedrām filtrējot caur tīģelstiklu Nr. 3. Pēc tam no hitozāna un sīkšķiedru maisījuma izdala hitozānu, filtra saturu vairākas reizes apstrādājot ar 1% etiķskābi, un filtrātu izgulsnējot etanola un amonjaka šķīduma maisījumā. Nogulsnes filtrē, izmantojot sīkporaina stikla filtru, un mazgā ar ūdeni, etanolu, acetonu un žāvē žāvskapī pie 75°C.

Hitozāna saturu uz sieta atlietajā masā nosaka, to apstrādājot vairākas reizes ar 1% etiķskābi, filtrējot un hitozānu izgulsnējot kā norādīts iepriekš.

Elementu analizators. Paralēli hitozāna saturs masā tika noteikts, veicot slāpekļa analīzi elementu analizatorā *Vario MACRO CHNS* (Elementar Analysensysteme GmbH, Vācija).

SEM. Hitozāna sorbcijas vizuālai novērtēšanai uz celulozes šķiedrām tika izmantots *SEM Quantum 200 ESEM* (FEI, ASV). Pirms SEM attēlu uzņemšanas celulozes atlējumi pārklāti ar plānu zelta kārtiņu. SEM mērījumi tika veikti Francijā, Pagora INP-Grenoble.

2.4.4. Papīra šķiedru atlējumu fizikāli-mehāniskās īpašības

Atlējumu kondicionēšanu veic 23°C temperatūrā pie relatīvā gaisa mitruma (RH) 50% 36h atbilstoši TAPPI T 220 standartam.

Svars, biezums, gramāža. Pamatojoties uz TAPPI T 411 standartu nosaka atlējumu biezumu ar stacionāro mikrometru *PTI Paper Testing Instruments F16502* (Frank, Vācija) un masu ar laboratorijas svāriem *Kern 1500EW* (Kern&SohnGmbH, Vācija). Zinot papīra atlējuma izmērus, aprēķina gramāžu pēc formulas (2.10.) atbilstoši TAPPI T 410 standartam.

$$R = \frac{m}{S}, \text{kur} \quad (2.10.)$$

R – gramāža, g*m⁻²

m – atlējuma masa, g

S – atlējuma virsmas laukums, m²

Stiepes izturība sausā un mitrā stāvoklī. Šķiedru atlējumu stiepes stiprība noteikta gan sausā, gan mitrā stāvoklī, izmantojot stiepes pretestības mēriekārtu (2.6. attēls) *Tensile tester vertical F81838* (Frank, Vācija) pēc standarta DIN EN ISO 1924-1 prasībām. Mēriekārta nosaka stiepes stiprību, bet papīra industrijā plaši lieto stiepes indeksu, kas ir stiepes stiprības attiecība pret gramāžu (2.11.):

$$TI = \frac{T}{R} \times 1000, \text{ kur} \quad (2.11.)$$

T – stiepes stiprība, kN m^{-1}

R – gramāža, g m^{-2}

Veicot stiepes stiprības mērījumus mitrā stāvoklī, 15 mm platā papīra atlējuma sagatavotā parauga vidusdaļu (apmēram 50 mm) iemērc ūdenī uz 30 sekundēm, tad nosusina uz filtrpapīra, ar paraugu pieskaroties filtrpapīram, tādējādi aizvācot ūdens pilienus, kas ir uz parauga virsmas. Tūlīt pēc nosusināšanas paraugu liek mēriekārtas parauga turētājā un veic mērījumu.



2.6. att. *Tensil Tester* papīra stiepes pretestības mēriekārta

Lai sagatavotu papīra iepakojuma materiālu (olu kastu) mehāniskajiem testiem, no olu kastes tiek atdalīta gluda, pietiekami liela kartona virsma, kura tiek nosvērta, izmērīta un izrēķināta gramāža. Pēc tam no parauga izgriež maksimāli daudz iespējamu 5 mm platu

strēmeļu (2.7. attēls) un nosaka stiepes stiprību *Tensile Tester* mēriekārtā. Tika veikti 6-12 paralēlie mērījumi gan sausā, gan mitrā stāvoklī.



2.7. att. Papīra iepakojuma materiālu (olu kastu) paraugu sagatavošana mehāniskās izturības testēšanai

Šķiedru atlējumu caurspiešanas pretestību nosaka saskaņā ar standarta ISO 2758 prasībām ar papīrmasas caurspiešanas spiediena mēriekārtu (2.8. attēls) *Burst Tester for Paper* (Frank, Vācija). Papīrrūpniecībā kā salīdzināmā vērtība tiek lietots caurspiešanas indekss, ko aprēķina pēc vienādojuma (2.12.)

$$X = \frac{P}{R}, \text{ kur} \quad (2.12.)$$

P – mēriekārtas uzrādītais caurspiešanas spiediens, kPa

R – gramāža, g m^{-2}



2.8. att. „Frank” Burst Tester papīra caurspiešanas spiediena mēriekārta

2.4.5. Papīra barjerīpašības un ūdens sorbcija

Papīra gaisa caurlaidības noteikšanai izmanto standartizēto klasiskā *Bendtsen* (2.9. attēls) gaisa caurlaidības iekārtu (Lorentzen & Wettre, Zviedrija), vadoties pēc ISO 5636-3 standarta.



2.9. att. Bendtsen gaisa caurlaidības mēriekārta

Ūdens tvaika caurlaidību nosaka pēc ISO 15106-3 standarta ar W3/330 Water Vapor Transmission Rate Test System (Diamon Labthink, ASV) mēriekārtu (2.10. attēls). Mērījumi veikti Bangoras Univeristātē, Lielbritānijā.



2.10. att. WVTR Test System mēriekārta

Slapināšanas leņķis. Slapināšanas leņķa noteikšanu veic ar optiskās tensiometrijas jeb goniometrijas mēriekārtu *OCA20* (Data physics, Vācija) vadoties pēc TAPPI T558 standarta. Kameras iestatījums – 10 attēli sekundē, šļirces adatas diametrs – 0,51 μm šļirces, ūdens piliena tilpums – 10 μl . Mērījumos nosaka slapināšanas leņķa dinamiku jeb analizē, kā mainās ūdens slapināšanas spēja uz papīra virsmas. Mērījums veikts laikā līdz 1 minūtei. Tālāk rezultāti nav precīzi interpretējami, jo notiek ūdens iztvaikošana. Mērījumi tika veikti Francijā, Pagora INP-Grenoble.

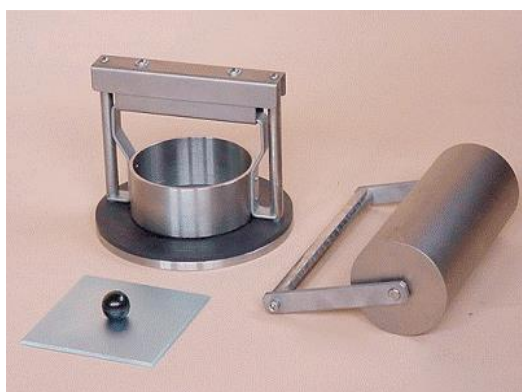
Papīra ūdens sorbcija (Cobb test). Ūdens sorbcijas mērījumi tika veikti pēc TAPPI standarta T 441 om-98 metodes, izmantojot *Cobb* (2.11. attēls) mēriekārtu (Lorentzen & Wettre, Zviedrija). Metodē izmantotie parametri – analizējamais parauga laukums 100 cm², dejonizēta ūdens tilpums 100 ml, testēšanas laiks 60 s. Ūdens sorbcijas mērījumus izsaka kā g m⁻², ko aprēķina pēc fomulas (2.13.)

$$w = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} 100, \text{ kur} \quad (2.13.)$$

w – ūdens sorbcija uz papīra materiāla, g m⁻²

m₁ – papīra parauga masa pirms ūdens sorbcijas, g

m₂ – papīra parauga masa pēc ūdens sorbcijas, g



2.11. att. Cobbe test mēriekārta

2.4.6. Papīra materiālu antibakteriālās īpašības

Testējamo papīra makulatūras atlējumu un makulatūras iepakojamā papīra prototipa paraugu antimikrobiālā aktivitāte noteikta ar standarta EN ISO 20645:2004 metodi (difūzija agara platē). Antimikrobiālā aktivitāte noteikta pret patogēnajām baktērijām: grampozitīvo *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 un gramnegatīvo *Escherichia coli* ATCC 25922.

Testējamos mikroorganismus sēj triptikāzes sojas buljonā (Becton Dickinson) un pēc 24 stundu inkubācijas 37°C grādu temperatūrā pārsēj Petri platē uz triptikāzes sojas agara (Becton Dickinson). No agara barotnes gatavo testējamo kultūru suspensijas, atbilstoši McFarlanda 0,5 koncentrācijai (1,5 x 10⁸).

Šī ir vienkārša un ātra skrīninga metode. Testējamo materiālu novieto platē uz divu slāņu agara, kur apakšējais slānis (10 + 0,1 ml) nesatur testējamo mikrobu kultūru, bet augšējā slānī 10 mililitros līdz 45° C temperatūrai atdzesētā agara barotnē iesēj 0,1 ml no 1,5 x 10⁸ kvv (kolonijas veidojošās vienības) testējamā mikroba suspensijas un vienmērīgi

uzsēj platē uz apakšējā slāņa. Testējamo paraugu 2,5 x 2,5 cm ar sterilu pinceti novieto uz iesētā agara virsmas. Plates inkubē 18 – 24 stundas 37° C temperatūrā. Testējamā parauga antimikrobiālā aktivitāte tiek novērtēta pēc baktēriju augšanas parauga un agara kontakta zonā, kā arī pēc inhibīcijas zonas ap paraugu.

Atbilstoši EN ISO 20645:2004 standarta testēšanas metodei, ja ap paraugu ir ≥ 1 mm inhibīcijas zona un kontakta zonā nenovēro mikrobu augšanu, antimikrobiālo aktivitāti uzskata par efektīvu. Ja inhibīcijas zona ir 0 mm un kontakta vietā novēro nelielu mikroorganismu augšanu, antimikrobiālā aktivitāte ir neliela.

2.4.7. Papīra materiālu biosadalīšanās

Paraugu biosadalīšanās noteikšanai izmantots 7 mēnešus vecs zāļu komposts. Paraugu ievietoto 6x10 cm lielos plastmasas trauciņos, komposta slāņa biezums 5 cm. Kompostu regulāri mitrināta un novieto laboratorijas telpās ar temperatūru 20° – 23°C robežās. Katrā plastmasas trauciņā ievieto vienu paraugu. Makulatūras atlējumu un papīra iepakojuma materiāla paraugus sagriež 20 x 40 mm lielos paraugos un ievieto 2 cm dziļumā zem komposta virskārtas. Pirms ievietošanas kompostā katru paraugu izžāvē žāvskapī 103°C temperatūrā absolūti sausu, un nosaka parauga masu. Pēc noteiktā laika katru paraugu uzmanīgi ar pinceti izņem no komposta, izžāvē istabas temperatūrā, tad ar smalku otiņu no parauga noņem komposta atliekas, izžāvē absolūti sausus 102°C temperatūrā, un nosaka parauga masu un veic vizuālo novērtējumu. Rezultāti izteikti kā masas zudumi % no sākotnējās masas.

Paraugi tika novēroti ik pēc 5 dienām. Pēc 15 dienām paraugi tika attīrīti no augsnes un analizēti to elementsastāvs (tajā skaitā slāpekļa saturs).

Materiālu elementsastāvs tika noteikts saskaņā ar standartu LVS CEN/TS 5104:2011 Cietās biodegvielas - oglekļa, ūdeņraža un slāpekļa kopējā satura noteikšanai pielietojamās instrumentālās metodes.

Elementsastāva noteikšanas metodes princips ir analizējamā parauga pilnīga sadedzināšana augstā temperatūrā (1150°C) un sadegšanas produktu: N₂, SO₂, kā arī CO₂, H₂O kvantitatīva uztveršana atsevišķās sorbcijas kolonnās. Integrējot šos mērījumus, tiek noteikts elementu oglekļa (C), ūdeņraža (H), slāpekļa (N) un sēra (S) saturs paraugā.

Izmantotā iekārta: *Vario MACRO CHNS* (Elementar Analysensysteme GmbH, Vācija).

2.5. Papīra iepakojuma materiāla prototipa izstrādes metodika

Nodaļā aprakstīta prototipa izstrādes metodika pa soļiem, uzsverot svarīgus parametrus un procedūras, kas jāņem vērā rūpnieciskos apstākļos.

2.5.1. Hitozāna šķīduma sagatavošana

Tiek sagatavots etiķskābes 1% šķīdums. Maisīšanai tika izmantots SIA V.L.T. rūpnīcas dezintegrators. Kopējā skābes šķīduma masa ir ~1750 kg.

Sagatavoto etiķskābes šķīdumu tālāk izmanto 1% hitozāna šķīduma pagatavošanai. Lai pagatavotu 1% hitozāna šķīdumu etiķskābē, minētajam skābes šķīdumam pievienoja 18,8 kg tehniskā (Ķīna) hitozāna pulvera, kas atbilst 17,5 kg absolūti sausam hitozānam. Hitozāna pulveri pakāpeniski pievieno etiķskābes šķīdumam, lēnām berot un nepārtraukti maisot. Kā maisītājs presētā kartona ražošanas uzņēmumā SIA V.L.T. tika izmantots dezintegrators. Šķīdumu maisa līdz hitozāna pilnīgai izšķīšanai. Hitozāna šķīdumu pēc pagatavošanas atstāj nostāvēties vismaz uz 24 h, lai notiktu hitozāna molekulu agregātu iziršana, kas ir apgrūtināša hitozāna lielās molekulmasas un starpmolekulu ūdeņraža saišu dēļ.

2.5.2. Hitozāna šķīduma pievienošana papīra šķiedrām

Balstoties uz veiktajiem pētījumiem, tika izvēlēts 2,5% hitozāna daudzums pret papīra šķiedru masu, kā optimālais hitozāna-šķiedru daudzums, kas nodrošina visefektīvāko papīra iepakojuma materiāla īpašību uzlabojumu.

Hitozāna šķīduma daudzumu aprēķina, ņemot vērā ražotnes tehnoloģisko jaudu un to, cik lielu masu presētā papīra iepakojamo materiālu var pagatavot viena cikla ietvaros (viens cikls ir viena hidrošķaidītāja piepildīšana). Iegūtais hitozāna šķīduma daudzums ir 1750 kg, kas paredzēts diviem presētā kartona ražošanas cikliem. Vienā ciklā izmanto 350 kg papīra makulatūras. Hidrošķaidītājā ievieto 350 kg makulatūras un pievieno nepieciešamo ūdens daudzumu (tas variē atkarībā no ražošanas tehnoloģijas – 7000-12000 L, kas atbilst 3-5% šķiedru suspensija), dezintegrē, pievieno hitozāna šķīdumu un turpina maisīt.

Paraugu tālākā formēšana uz sietiem, žāvēšana un presēšana notiek pēc rūpnīcā ieviestās tehnoloģijas.

2.6. Datu statistiskā apstrāde

Datu statistiska analīze veikta, izmantojot EXCEL programatūras funkcijas. Grafiku statistiskai apstrādei izmantota funkcija LINEST. Parametra ietekmes būtiskumu uz rezultāta rādītāja izmaiņām aprēķina ar EXCEL Data Analysis Regression, iegūstot regresijas analīzes rezultātus¹⁸³.

Mikro-nano daļiņu izmēru un lādiņa noteikšanai veikti 3 paralēlie mērījumi, no kuriem izteikta vidējā vērtība un standartklūda.

XRD un FTIR gadījumā veikti divi atkārtoti mērījumi katram paraugam, katram mērījumam paraugu sagatavojot atsevišķi. Ar programmas palīdzību no divu mērījumu grafikiem katram paraugam iegūts vidējais grafiskais attēls.

Katra parauga mehānisko īpašību mērījumu rezultāti aprēķināti no 5 atlējumiem. Stiepes pretestības raksturošanai sausā un mitrā stāvoklī katram atlējumam veica 3 paralēlos mērījumus. Katram atlējumam veica 5 caurspiešanas mērījumus.

Kontaktleņķa, gaisa caurlaidības, ūdens tvaika caurlaidības un ūdens uzsūcamības rezultātu vidējās vērtības un standartklūda aprēķināta no 3 mērījumu rezultātiem, katru iegūstot no paralēlajiem paraugiem, kas sagatavoti no dažādiem atlējumiem.

Antibakterialitātes un biodegradabilitātes rezultāti iegūti no 2 paralēliem mērījumiem, kur katrs no paralēlajiem paraugiem sagatavots no dažādiem atlējumiem.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Nodaļā ir apkopoti un analizēti pētījuma rezultāti, kas iegūti, izmantojot nodaļā “Eksperimentālā daļa” aprakstītās metodes. Šajā nodaļā aprakstīts izstrādāto polisaharīdu (celuloze un hitozāns) mikro-nanodaļiņu iegūšanas metožu salīdzinājums un apkopoti rezultāti par piedevu ietekmi uz papīra īpašībām. Visi pētījumā iegūtie rezultāti ir apkopoti grafikos un tabulās un veikts iegūto rezultātu statistiskais izvērtējums.

3.1. Mikro-nanocelulozes metožu pielāgošana un jaunas metodes izstrāde

Darba ietvaros, lai iegūtu M-NC daļiņas, kas visvairāk uzlabo papīra īpašības, tika gan izstrādāta jauna, gan modificētas vai aprobētas jau esošas mikro-nanodaļiņu iegūšanas metodes, un tās salīdzinātas savā starpā.

Balstoties uz citu autoru darbiem, tika pielāgota skābes hidrolīzes metode bērza celulozes paraugam; tika iegūtas M-NC un M-N Hit daļiņas ar termokatalītiskās destrukcijas metodi, kas izstrādāta LV Koksnes ķīmijas institūta Celulozes laboratorijā; TEMPO katalizēta celulozes oksidēšanas metode, kas izstrādāta pamatojoties uz citu autoru darbiem, tika pielāgota kā priekšapstrāde termokatalītiskajai destrukcijas metodei. Darba ietvaros izstrādāta jauna termokatalītiskās destrukcijas metodes priekšapstrāde – celulozes oksidēšana ar amonija persulfātu. M-NC iegūšanas metodes un iegūtās mikro-nanodaļiņas tika savstarpēji salīdzinātas.

3.1.1. Skābes hidrolīze

Balstoties uz citu autoru darbiem^{68,71,83,167–172}, skābes hidrolīzes metodē M-NC iegūšanai tika izmantots 64% sērskābes ūdens šķīdums. Metodes pielāgošanai izmantota balināta bērza celuloze, kas ir M-NC izejviela visās metodēs. Metodes parametru piemeklēšanai variēta karsēšanas temperatūra (30°C; 45°C; 60°C) un karsēšanas laiks (15min; 30min; 45min). Eksperimentu sākumā celuloze tika piesūcināta ar skābi tā, lai visa celuloze būtu pārklāta. Iegūtās mikro-nanocelulozes masas attiecība pret skābes tilpumu ir 0,08 g/ml. Novērojumi parametru piemeklēšanas procesā apkopoti 3.1. tabulā.

Veicot karsēšanu 60° C temperatūrā, jau pirmajās 5 minūtēs tika novērota celulozes degradācija jeb pārogļošanās pirms visas celulozes amorfās daļas pagūst izšķīst. Veidojās tumši brūns šķīdums, kurā redzami balti celulozes gabali.

Skābes hidrolīzes metodes parametru piemeklēšana

Temperatūra, °C	Laiks, min	Rezultāta vizuāls novērtējums
60	15	Brūns viskozs šķīdums, kas liecina par celulozes pārogļošanu.
	30	-
	45	-
45	15	Celulozes uzbriešana un šķīšana, veidojot caurspīdīgu viskozu šķīdumu
	30	Sākas celulozes pārogļošanās un viskoza šķīdums iekrāsojas brūns
	45	-
30	15	Veidojas viskozs šķīdums, bet redzami neizšķīdušas celulozes gabali bez tālākām izmaiņām
	30	Veidojas viskozs šķīdums, bet redzami neizšķīdušas celulozes gabali bez tālākām izmaiņām
	45	Veidojas viskozs šķīdums, bet redzami neizšķīdušas celulozes gabali bez tālākām izmaiņām

Veicot karsēšanu 45° C, pirmo 10 minūšu laikā tika novērota celulozes šķīšana un uzbriešana, veidojot caurspīdīgu želeju, kas, karsējot tālāk (kopējais karsēšanas laiks – 15 min), veido viskozu caurspīdīgu šķīdumu. Karsējot ilgāk par 15 minūtēm sākās celulozes destrukcija jeb pārogļošanās un viskoza šķīdums iekrāsojās brūns.

Sildot 30° C temperatūrā pat pēc 60 minūtēm celuloze nebija izšķīdusi, tikai vietām veidojas želejveida viela, kurā redzami vēl neizšķīduši celulozes gabali.

Kā optimālie metodes parametri konkrētajam celulozes paraugam tika izvēlēti sildīšana 45°C temperatūrā 15 minūtes. Izstrādātā skābes hidrolīzes metode, pēc kuras tika iegūtas SH M-NC daļiņas aprakstīta 2.2. sadaļā.

3.1.2. TEMPO katalizēta oksidēšanas priekšapstrāde

Termokatalītiskās destrukcijas metodes priekšapstrādei tika pielāgoti reakcijas režīmi un veikta M-NC iegūšana ar oksidatīvu priekšapstrādi TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksil radikāļa (parastos apstākļos stabils) klātbūtnē. Balstoties uz citu autoru pētījumiem^{97,99,101,103,104,173–175}, tika pārbaudīti un izpētīti vairāki oksidēšanas režīmi ar NaClO mediatora TEMPO klātbūtnē. Reakcijas laiks un reaģentu daudzumi izvēlēti proporcionāli celulozes masai, kā tas norādīts citu autoru darbos (skatīt 2.2. sadaļu). Pielāgojot metodes parametrus, vadoties pēc citu autoru datiem, tika variēta reakcijas vides

temperatūra – istabas temperatūra, paaugstināta un samazināta temperatūra(+4°C). Lai izvēlētos piemērotākos reakcijas apstākļus, tika analizēta nepieciešamā malšanas laika samazināšanās M-NC iegūšanas procesā un oksidēšanas ietekme uz M-NC dzeta potenciāla absolūtās vērtības pieaugumu. Dati apkopoti 3.2. tabulā. Tika izvēlēti reakcijas apstākļi +4 °C¹⁰¹ temperatūrā. Zemākas reakcijas temperatūras izmantošana nebija praktiski iespējama¹⁸⁴, tāpēc šajā pētījumā nav apskatīta.

3.2. tabula

TEMPO katalizētas priekšapstrādes atbilstošās reakcijas temperatūras izvēle

Temperatūra, °C	Malšanas laiks, h	Dzeta potenciāls, mV
25	4,5	-20±2
50	1,5	-21±3
4	3	-27±2

Pielāgotā metode aprakstīta 2.2. sadaļā.

3.1.3. Oksidēšanas priekšapstrāde ar amonija persulfātu

Iepriekš aprakstītās M-NC iegūšanas metodes, kas izstrādātas vai aprobētas pētījuma laikā, uzrādīja labus rezultātus, taču tām bija arī daudz nepilnību. Analizējot rentgendifraktiski noteikto kristāliskuma pakāpi un vizuāli novērojot AFM attēlus (3.2.1. un 3.2.4. apakšnodaļas), var secināt, ka termokatalītiskās destrukcijas metodē tiek sagrauti ne tikai amorfie, bet arī kristāliskie apgabali, turklāt metode prasa ilgu malšanas laiku (5 stundas). TEMPO oksidēšanas priekšapstrāde pirms malšanas samazināja malšanas laiku līdz 3 stundām, taču metodei nepieciešamie reaģenti ir dārgi, agresīvi un nav dabai draudzīgi¹⁸⁵. Šo iemeslu dēļ tika meklēta alternatīva oksidēšanas metode ar lētākiem un mazāk agresīviem reaģentiem. Piemeklējot alternatīvus priekšapstrādes oksidēšanas reaģentus, tika izvēlēts amonija persulfāts, kas iepriekš pētīts kā iespējamais celulozes balinātājs¹⁰⁶. Karsēšanas laiks un temperatūra tika izvēlēta atbilstoši balināšanas metodei. Variējot ar dažādām amonija persulfāta attiecībām pret celulozi, tika izstrādāta jauna oksidēšanas priekšapstrādes metode M-NC iegūšanai. Nepieciešamā persulfāta masas attiecība pret celulozi tika noteikta eksperimentāli, analizējot malšanas laiku un dzeta potenciāla izmaiņas (3.3. tabula).

Atbilstošās persulfāta masas attiecības pret celulozi izvēle oksidēšanas reakcijai

Persulfāta:celulozes masas attiecība	Malšanas laiks, h	Dzeta potenciāls, mV
5:1	1	-29
2:1	1	-30
1:1	1	-29
1:2	3	-23
1:5	5	-20

Persulfāta attiecība pret celulozi tika izvēlēta 1:1, kas ir mazākā attiecība no tām, kas maksimāli samazina malšanas laiku (3.3. tabula).

Kanādas zinātnieki ar A. Leung priekšgalā ir izstrādājuši nanocelulozes iegūšanas metodi ar amonija persulfāta oksidēšanu, kas ir patentēta, taču Kanādas zinātnieku metodē netiek izmantota sāļsskābe kā celulozes amorfās daļas hidrolizētājs. Šo autoru pētījumā amonija persulfāta attiecība pret celulozes masu ir 22,8:1 un karsēšanas laiks ir 16 stundas^{108,110–112}, bet promocijas darba metodē izmantotā persulfāta daudzums ir vairāk kā 20 reizes mazāks un karsēšanas laiks tikai 4 stundas.

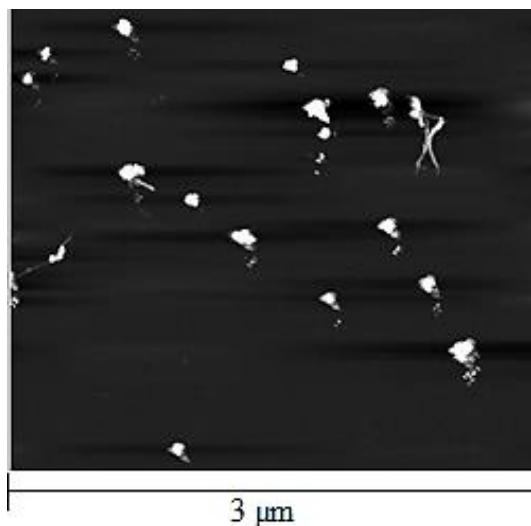
Izstrādātā priekšapstrādes metode, pēc kuras tika iegūtas PS M-NC daļiņas aprakstīta 2.2. sadaļā.

3.2. Iegūto mikro-nanocelulozes paraugu raksturojums

Ar augstāk aprakstīto metožu palīdzību iegūtie mikro-nanocelulozes paraugi raksturoti un savā starpā salīdzināti, nosakot izmērus ar atomspēka mikroskopu un *Zeta-nanosizer* mēriekārtu. Tika noteikta kristāliskuma pakāpe ar rentgenanalīzes metodi, daļiņu kopējais un virsmas lādiņš ar konduktometrisko un potenciometrisko titrēšanu. Funkcionālo grupu izmaiņas oksidācijas procesā tika analizētas ar FTIR mērījumiem. Raksturotas M-NC daļiņas – SH M-NC (skābes hidrolīzes metodē iegūta mikro-nanoceluloze), TK M-NC (termokatalītiskās destrukcijas metodē bez oksidēšanas priekšapstrādes iegūta mikro-nanoceluloze), TEMPO M-NC (ar TEMPO katalizētu oksidēšanas priekšapstrādi iegūta mikro-nanoceluloze), PS M-NC (ar persulfāta oksidēšanas priekšapstrādi iegūta mikro-nanoceluloze).

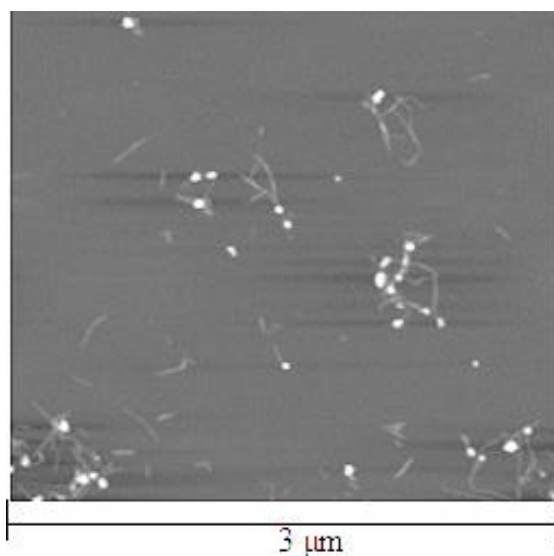
3.2.1. Mikro-nanocelulozes raksturošana ar atomspēka mikroskopu

Atomspēka mikroskopa attēli dod iespēju vizuāli novērtēt daļiņu formu un noteikt daļiņu izmērus.



3.1. att. TK M-NC atomspēka mikroskopijas attēls

Termokatalītiskās destrukcijas metodē izmanto stipri atšķaidītu skābi, kas tikai daļēji destrūgē celulozes amorfos apgabalus. Termokatalītiskajā metodē pēc hidrolīzes tālāk sekojošā malšana tikai daļēji sagrauj neizšķīdušo amorfo daļu, vienlaicīgi iedarbojoties uz kristālisko daļu. Šo iemeslu dēļ, kā redzams attēlā 3.1. un rentģenanalīzes rezultātos (3.2.4. apakšnodaļa) TK M-NC sastāv gan no amorfās, gan kristāliskās daļas, un ir daļiņu veidā, kur visas dimensijas ir līdzīgas.



3.2. att. TEMPO M-NC atomspēku mikroskopijas attēls

Kā redzams 3.2. attēlā TEMPO M-NC veido gan neviendabīgi apaļas formas, gan šķiedru veida daļiņas. Apaļas formas daļiņas ir nesimetriskas, kas liecina, ka oksidēšana nav notikusi pilnīgi (to apliecina arī rezultāti 3.2.2. apakšnodaļā), jo vietām kristāliskā daļa malšanas laikā ir sagrauta. To uzrāda arī rentģenanalīzes 3.2.4. apakšnodaļā.



3.3. att. PS M-NC atomspēku mikroskopijas attēls

Oksidatīva priekšapstrāde ar amonija persulfātu nodrošina ūdeņraža saišu saraušanu amorfajos celulozes šķiedru rajonos un starp celulozes kristāliem. Kā redzams 3.3. attēlā oksidēšana ir notikusi pilnīgāk (to apliecina arī *ZetaNanosizer* mērījumi 3.2.2. apakšnodaļā) kā TEMPO katalizētas oksidēšanas gadījumā, jo oksidēšanas priekšapstrādē ar amonija persulfātu iegūtā M-NC ir ar lielāku mikro-nanofibrillu daudzumu.

Var spriest, ka PS M-NC iegūšanas procesā var notikt hidroksilgrupu oksidēšanās pie pirmējā oglekļa atoma un tiek sagrauti amorfie celulozes apgabali skābes hidrolīzes procesā, kas nodrošina fibrilētu M-NC veidošanos. Celulozes oksidēšanās mehānisms ar amonija persulfātu skābā vidē iespējama starp celulozes molekulas C(1) un C(2) atomiem. Veidojas ogļskābes esteris pie C(1) un aldehīdgrupa pie C(2), kas tālāk oksidējas par karboksilgrupu¹⁹. Šāds oksidēšanās veids aprakstīts Literatūras apskata 1.4.3. apakšnodaļā 1.10. e) attēlā. Jaunu C=O grupu veidošanos PS M-NC paraugā apstiprina arī FTIR mērījumi 3.6. attēlā.

3.2.2. Mikro-nanodaļiņu izmēri, dzeta potenciāls un lādiņi

Viens no M-NC galvenajiem raksturlielumiem ir daļiņu izmērs, bet ar dzeta potenciālu iespējams sekot līdz celulozes lādiņa izmaiņām. Kopējais un virsmas lādiņš var palīdzēt izskaidrot oksidēšanas procesa norisi M-NC iegūšanas laikā.

Tabulā 3.4. apkopoti dati par M-NC izmēriem, dzeta potenciālu un lādiņiem. *ZetaNano* mēriekārta nosaka daļiņu vidējos izmērus, neņemot vērā daļiņu formu. Daļiņas tiek mērītas uzskatot, ka tās ir lodveida. Mēriekārta analizē šķīdumā esošo daļiņu izmērus, fotografējot. Ja daļiņa ir šķiedru veidā, tad daļiņas dimensija tiek mērīta atkarībā no tās novietojuma pret ekrānu.

3.4. tabula

M-NC un mikro-nanohitozāna raksturojums

Raksturojums	TK M-NC	TEMPO M-NC	PS M-NC	SH M-NC	M-N Hit
M-NC vidējais izmērs ar Zeta-nanosizer, nm	419 ± 30	300 ± 14	429 ± 20	512 ± 30	321 ± 20
M-NC vidējais garums ar AFM, nm	160 ± 10	200 ± 50	300 ± 60	-	-
M-NC vidējais diametrs ar AFM, nm		32 ± 5	50 ± 10	-	-
ζ potenciāls ar Zeta-nanosizer, mV	-20,4 ± 0,4	-27,4 ± 0,5	-29,7 ± 0,7	-19,5 ± 0,8	25,9 ± 0,3
M-NC kopējais lādiņš pēc konduktometriskās titrēšanas, $\mu\text{eq g}^{-1}$	53	69	81	-	-
M-NC virsmas lādiņš pēc potenciometriskās titrēšanas, $\mu\text{eq g}^{-1}$	13,5	31	42,5	-	-

No 3.4. tabulā ievietotajiem datiem redzams, ka TK M-NC ir lielākas kā TEMPO M-NC. TEMPO M-NC un PS M-NC ir gan šķiedru, gan daļiņu veidā, tāpēc to vidējais izmērs tiek noteikts gan no daļiņu diametra, gan šķiedru garuma un diametra. Pēc literatūras datiem zināms, ka SH M-NC ir šķiedru jeb fibrillu veidā, tāpēc SH M-NC vidējie izmēri ar *ZetaNanosizer* mēriekārta tiek izteikti no šķiedru garuma un diametra, bet AFM mērījumos

var noteikt daļiņu izmērus un formu. Citu autoru darbos SH M-NC šķiedu izmēri tiek minēti sākot no 150-500 nm garumā un 3-70 nm diametrā, atkarībā no hidrolīzes apstākļiem un celulozes izejvielas^{72,168,186,187}. Kā redzams 3.4. tabulā ar *ZetaNano* mēriekārtu un AFM iegūtie rezultāti savstarpēji korelē, taču absolūtās vērtības nav salīdzināmas. Ar *Zeta Nano* mēriekārtu iegūtie rezultāti uzrāda lielākus M-NC izmērus kā AFM.

Dzeta potenciāls norāda M-NC virsmas lādiņu. Dzeta potenciāls izejas celulozei var būt no -20 līdz -45 mV atkarībā no celulozes ražošanas un balināšanas procesa¹⁸⁸. No 3.4. tabulas datiem redzams, ka TK M-NC un SH M-NC dzeta potenciāls ir ~ -20 mV, kas ir līdzvērtīgs izejas celulozei, jo termokatalītiskajā un skābes hidrolīzes M-NC iegūšanas metodēs galvenokārt tiek izmantota mehāniskā vai skābes iedarbība, kas virsmas lādiņu būtiski neizmaina. Citu autoru darbos norādītas līdzīgas dzeta potenciāla vērtības ~ -20/-30 mV⁷², bet ar skābes hidrolīzes metodi iespējams iegūt M-NC ar dzeta potenciālu no -9 līdz -90 mV^{71,86} atkarībā no reakcijas apstākļiem. TEMPO M-NC dzeta potenciāla vērtība ir ~ -28 mV, kas norāda, ka ir notikusi celulozes oksidēšanās. Dzeta potenciāla negatīvā vērtība pieaug, jo celulozes molekulā pie pirmējā oglekļa oksidēšanas procesā tiek iegūtas skābes grupas. Rezultāti tomēr liecina, ka oksidēšanās nav notikusi pilnīgi, jo pēc literatūrā atrodamās informācijas TEMPO katalizētā oksidēšanā M-NC dzeta potenciāla vērtība sasniedz ~ -50/-70 mV⁶⁸. Oksidēšana ar amonija persulfātu palielināja virsmas dzeta potenciāla negatīvo vērtību līdz ~ -30 mV.

Dzeta potenciāla vērtība ļauj spriest par lādiņa izmaiņām uz M-NC virsmas, bet, lai novērtētu oksidēšanās procesu gan uz M-NC virsmas, gan M-NC iekšienē, izmanto potenciometrisko un konduktimetrisko titrēšanu. Konduktimetriskā titrēšana dod iespēju noteikt M-NC kopējo lādiņu, tādējādi izsekojot, cik pilnīgi notikusi oksidēšanās. Titrēšanu veic ar NaOH, kura joni ūdens šķīdumā ir pietiekami mazi, lai varētu iespieties M-NC starpmolekulu spraugās. Oksidēšanās procesā hidroksilgrupas pie pirmējā oglekļa tiek nooksidētas par skābes grupām, kas palielina celulozes negatīvo lādiņu. Oksidēšanas procesā ar amonija persulfātu skābā vidē iespējams notiek arī oksidēšanās ar cikla šķelšanu starp C(1) un C(2). Tā rezultātā veidojas ogļskābes esteris pie C(1) un aldehīdgrupa pie C(2), kas tālāk oksidējas par karboksilgrupu¹⁹. Karboksilgrupu skaita palielināšanās palielina M-NC lādiņu.

Ar potenciometrisko titrēšanu iespējams noteikt lādiņu uz M-NC virsmas izteiktu $\mu\text{eq g}^{-1}$. (mikroekvivalents uz gramu), kas dod iespēju salīdzināt M-NC lādiņu rezultātu ar konduktimetriskajā titrēšanā iegūtajām vērtībām. Potenciometriskajā titrēšanā izmatotā polielektrolīta PolyDADMAC molekula ir dimensiāli pietiekami liela, lai nevarētu

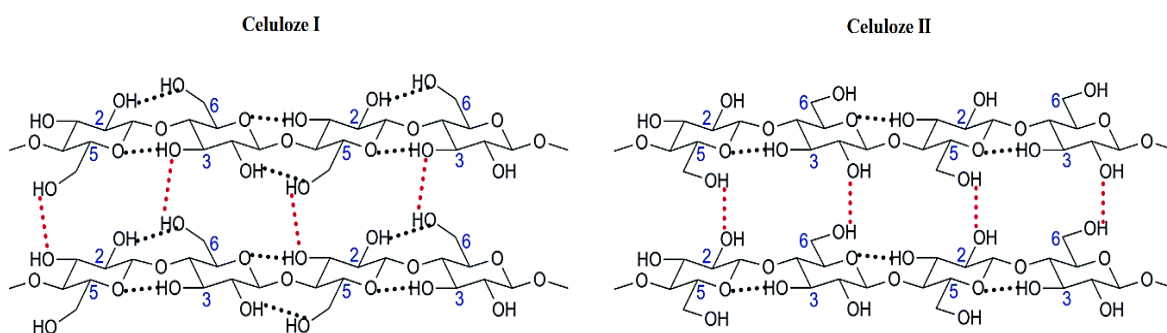
iespiesties starp M-NC molekulām, tāpēc lādiņu neutralizācija notiek tikai uz daļiņu virsmas. Salīdzinot iegūtos rezultātus ar abām metodēm var noteikt, vai oksidēšana notikusi visā M-NC masā vai tikai uz M-NC virsmas. Konduktometriskās titrēšanas un potenciometriskās titrēšanas grafiki apskatāmi **2. un 3. pielikumā**.

Abās titrēšanas metodēs iegūtie rezultāti apkopoti 3.4. tabulā. TK M-NC lādiņš ir atbilstošs izejas celulozes lādiņam. Apskatot TEMPO M-NC un PS M-NC kopīgā lādiņa un lādiņa uz virsmas izmaiņu salīdzinājumā ar TK M-NC lādiņu var redzēt, ka gan uz virsmas, gan kopīgais lādiņš TEMPO M-NC ir pieaudzis par 16 un 18 $\mu\text{eq g}^{-1}$, un PS M-NC par 28 un 28,5 $\mu\text{eq g}^{-1}$. Tas liecina, ka oksidēšanās notikusi galvenokārt tikai uz M-NC virsmas. Iegūtie rezultāti ir salīdzināmi ar literatūrā sniegtajiem datiem^{15,178}.

3.2.3. Mikro-nanocelulozes funkcionālo grupu izmaiņu novērtējums pēc FTIR datiem

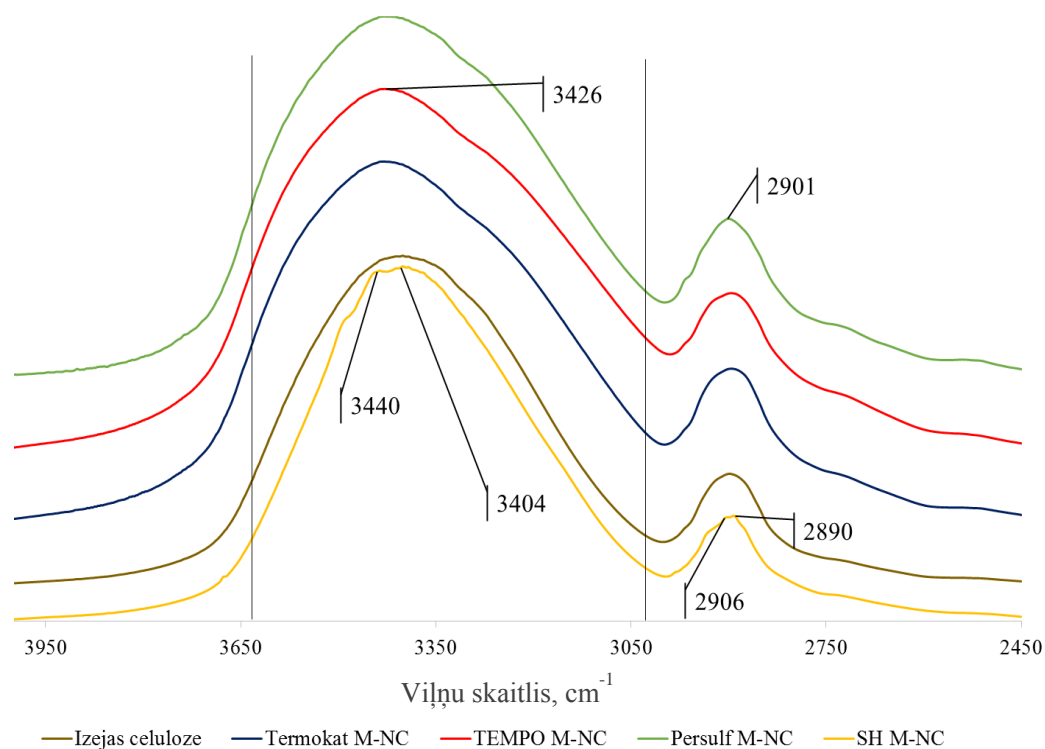
M-NC raksturošanai tika izmantota FTIR absorbcija viļņu skaitļu diapazonā 4000-450 cm^{-1} (pilns attēls **4. pielikumā**).

Celulozei ir sastopamas vairākas kristāliskās formas. Celuloze I ir raksturīga dabā atrodamās celulozes kristāliskajai formai, bet celulozes II kristāliskā forma veidojas ķīmiskās šķīdināšanas un reģenerācijas ceļā, piemēram, sintezējot viskozi (3.4. attēls)^{117,189}.



3.4. att. Celulozes polimorfās formas¹⁹⁰

Signāls 3.5. attēlā, kas tiek reģistrēts diapazonā no 3600 līdz 2995 cm^{-1} norāda uz -OH grupām un ūdeņraža saitēm paraugā¹⁹¹, kas ir raksturīgs visiem celulozes paraugiem. Iekšmolekulārās ūdeņraža saites tiek noteiktas diapazonā 3260-3440 cm^{-1} .



3.5. att. M-NC FTIR absorbcijas spektri viļņu skaitļu diapazonā 4000-2450 cm^{-1}

Sorbciņa viļņu skaitļu diapazonā 2890-2906 cm^{-1} uzrāda -CH grupas svārstības. Tabulā 3.5. ir apkopotas funkcionālo grupu un saišu svārstības atbilstošajos viļņu skaitļu diapazonos celulozes polimorfām formām – celuloze I un celuloze II (3.5. att.).

3.5. tabula

Celulozes I un celulozes II funkcionālo grupu raksturīgie viļņu garumi^{181,191-193}

Viļņu skaits (cm^{-1}), kas raksturīgs katrai celulozes polimorfai formai		Atbilstošā funkcionālā grupa
Celuloze I	Celuloze II	
3350-3430	3440-3450	-OH (ūdeņražu saites)
2901-2906	2890-2892	-CH
1430-1435	1419-1422	-CH ₂ pie C(6)
1372-1373	1376-1377	C-H saites
1319-1320	1316-1317	-CH ₂ pie C(6)
1282-1287	1275-1278	C-H saites
1236-1237	1227-1228	-COH plaknē pie C(6)
1202-1205	1200-1201	-COH plaknē pie C(6)
1163-1165	1158-1162	COC β-glikozīdiskā saite
897-898	894-895	COC β- glikozīdiskā saite

Atsevišķu funkcionālo grupu un saišu FTIR signāli pie noteiktiem viļņu skaitļiem nav atkarīgi no celulozes polimorfās formas un ir raksturīgi visiem celulozes paraugiem. Šie raksturīgie viļņu skaitļi apkopoti 3.6. tabulā.

3.6. tabula

Celulozes raksturīgie FTIR signāli, kas nav atkarīgi no celulozes polimorfās formas¹⁹¹⁻¹⁹³

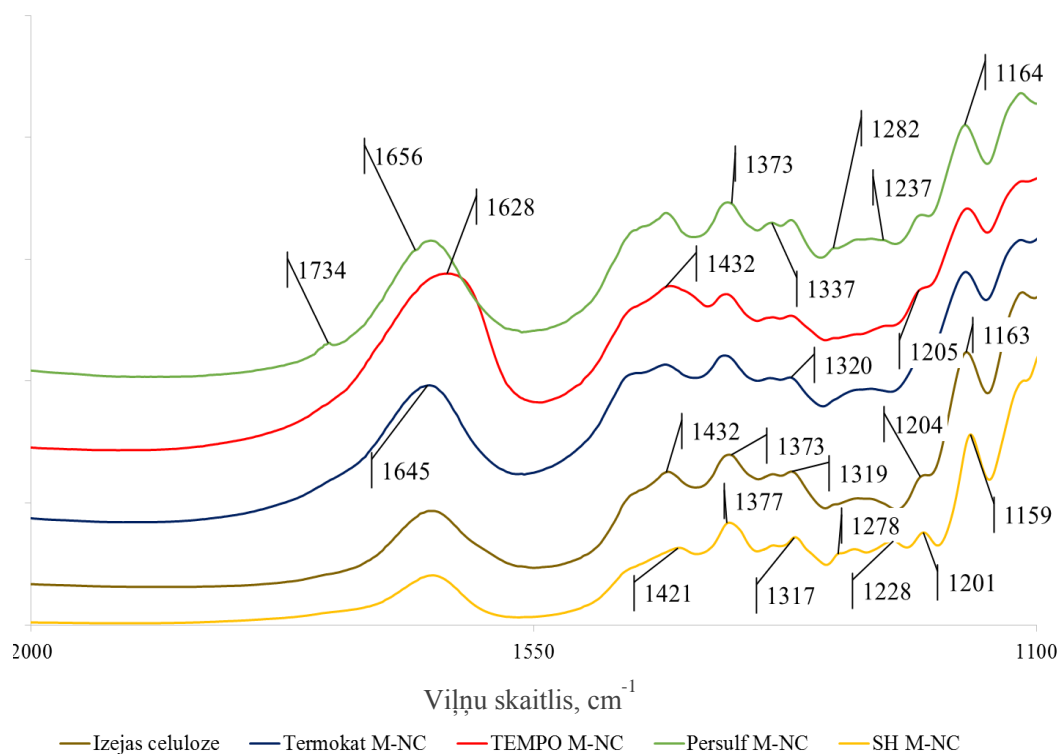
Viļņu skaitlis (cm ⁻¹)	Atbilstošā funkcionālā grupa
1720-1735	-C=O grupu svērstības
1620-1680	Saistītais ūdens
1152-1156	C-O-C asimetriskās svērstības
1045-1060	C-C, C-OH, C-H un sāna grupu svērstības
1022-1035	C-C, C-OH, C-H un sāna grupu svērstības
992-997	C-C, C-OH, C-H un sāna grupu svērstības
660-670	C-OH saišu svērstības ārpus plaknes

Kā var secināt no 3.5. tabulas un 3.5. attēla skābes hidrolīzes metodē notiek celulozes šķīdināšana un reģenerācija, kā rezultātā rodas celuloze II polimorfā formā. To var redzēt 3.5. attēlā pie viļņu skaitļa 2890 cm⁻¹. -CH svērstības skābes hidrolīzes metodei uzrāda abas polimorfās formas, kas nozīmē, ka šķīdināšana un reģenerācija nav notikusi pilnīgi.

Attēlā 3.6. viļņu skaitļu diapazonā 1620-1680 cm⁻¹ vērojams M-NC molekulās saistītais ūdens. Tālākie FTIR spektri 3.6. attēlā liecina par SH M-NC celulozes II polimorfo formu, kas atšķiras no pārējām M-NC. -CH₂ svērstības pie C(6) SH M-NC uzrādās pie 1421 un 1317 cm⁻¹, bet pārējām M-NC pie 1432 un 1319-1320cm⁻¹. C-H saites svērstības SH M-NC novērojamas pie 1377 un 1278 cm⁻¹, bet pārējām M-NC pie 1373 un 1282 cm⁻¹. -COH grupas svērstības pie C(6) SH M-NC raksturīgas pie 1201 cm⁻¹ un 1228 cm⁻¹ viļņu skaitļiem, bet pārējām M-NC pie 1204-1205 cm⁻¹ un 1237 cm⁻¹. β-glikozīdiskās saites svērstības SH M-NC novērojamas pie 1159 cm⁻¹, bet pārējām M-NC pie 1163-1164 cm⁻¹.

Attēlā 3.6. novērojams viens signāls pie viļņu skaitļa 1734 cm⁻¹. Šis signāls uzrādās tikai PS M-NC gadījumā, kas raksturīgs -C=O grupu svērstībām. Pie viļņu skaitļu diapazona 1720-1735 cm⁻¹ parasti tiek identificētas esteru -C=O grupu svērstības¹⁹⁴⁻¹⁹⁷, kas varētu uzrādīt oksidēšanos pie celulozes molekulas C(1) un C(2) reakcijas procesā ar amonija persulfātu skābā vidē¹⁹³. Esteru grupu identificēšana var būt apgrūtināta, jo šajā pašā diapazonā var uzrādīties skābes grupu C=O svērstības (1735-1760 cm⁻¹)¹⁹⁷. Estergrupu C-O- saišu svērstības var uzrādīties 1235-1245 cm⁻¹ viļņu skaitļu diapazonā, bet to ir grūti

identificēt, jo paralēli šajā viļņu skaitļu diapazonā tiek uzrādītas -COH grupas svārstības pie C(6). Lai precīzi noteiktu oksidēšanās mehānismu nepieciešami papildus pētījumi.

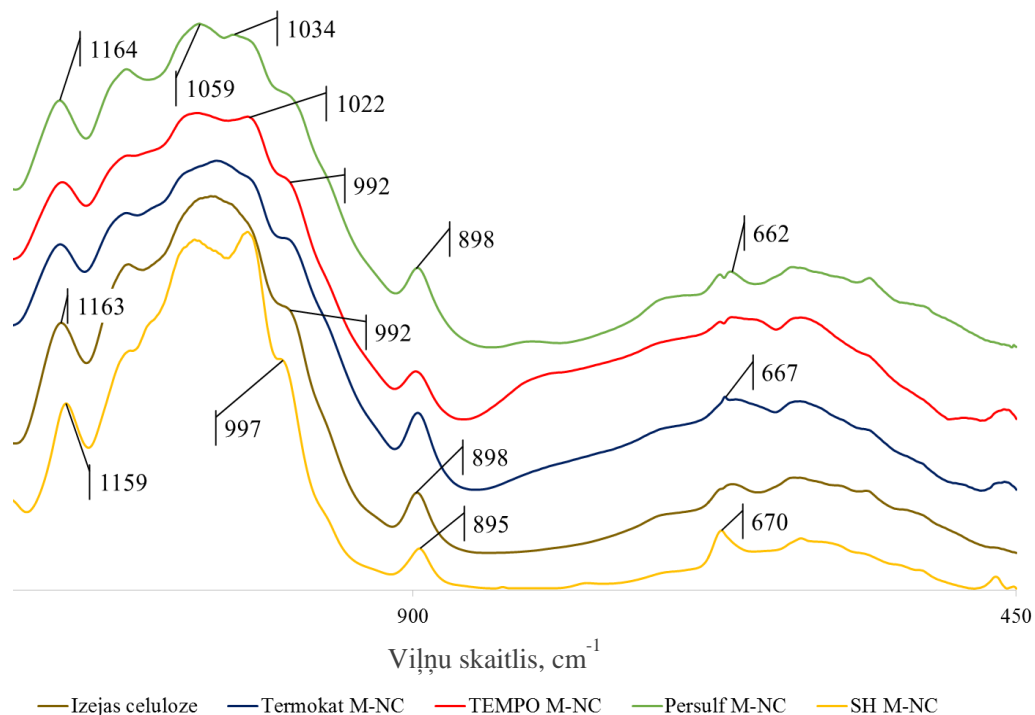


3.6. att. M-NC FTIR absorbcijas spektri viļņu skaitļu diapazonā 2000-1100 cm^{-1}

Viļņu skaitļu diapazonā 1045-1060, 1022-1035, 992-997 cm^{-1} raksturīgas C-C, C-OH un C-H saišu svārstības, bet 660-670 cm^{-1} viļņu skaitļu diapazonā novērojamas C-OH saišu svārstības ārpus plaknes. Šīs svārstības raksturīgas visām celulozes polimorfajām formām, kā tas aprakstīts 3.6. tabulā un redzams 3.7. attēlā^{181,192,193}.

β -glikozīdiskās saites svārstības SH M-NC gadījumā uzrādās pie 895 cm^{-1} , kas raksturīgs celulozes II struktūrai, bet pārējo M-NC gadījumā pie 898 cm^{-1} , kas raksturīgs dabīgās celulozes I struktūrai.

Izanalizējot iegūtos rezultātus pēc FTIR 3.6. un 3.7. attēlos un salīdzinot ar 3.5. tabulā dotajiem datiem var secināt, ka skābes hidrolīzes metodē no dabīgās celulozes, kurai raksturīga polimorfā forma I, tiek iegūta reģenerēta celuloze ar polimorfo formu II. Oksidatīva priekšapstrāde nemaina celulozes polimorfo formu, tāpēc pēc FTIR iegūtie rezultāti TEMPO M-NC un PS M-NC ir vienādi ar izejas celulozes un TK M-NC spektriem, kas raksturīgi celulozes I polimorfai formai^{181,191,193}.



3.7. att. M-NC FTIR absorbcijas spektri viļņu skaitļu diapazonā 1200-450 cm^{-1}

3.2.4. Kristāliskuma pakāpe un kristalītu izmēri

Kristāliskuma pakāpe un kristalītu izmēri ir vienas no galvenajām M-NC raksturojošajām īpašībām. Jo lielāka kristāliskuma pakāpe un lielāki kristalītu izmēri, jo izturīgāka ir M-NC. Kristāliskuma pakāpe un kristalītu izmēri aprēķināti no rentgendifraktogrammām, kas apskatāmas **5. pielikumā**^{180,181}.

3.7. tabula

M-NC kristāliskuma pakāpe un kristalītu izmēri

	$W_{\text{kristāliskā fāze, \%}}$ (kristāliskuma pakāpe, %)	Kristalītu izmēri, nm
	Signālu augstumu metode	Šērera formula
Izejas celuloze	39	3,9
SH M-NC	75	5,5
Termokat M-NC	36	4,3
TEMPO M-NC	45	4,5
Persulf M-NC	61	4,6

Kā redzams no 3.7. tabulas, izejas balinātās bērza celulozes kristāliskuma pakāpe jeb kristāliskās fāzes saturs % no visas celulozes ir 39% un kristalītu izmēri 3,9 nm.

Termokatalītiskās destrukcijas metodē ir palielinājušies kristālītu izmēri uz 4,3 nm, kas liecina par skābes hidrolīzes iedarbību pirms malšanas, taču malšanas laikā ir sagrauti ne tikai amorfie, bet arī kristāliskie apgabali, tāpēc kristāliskuma pakāpe ir samazinājusies uz 36%. Pateicoties oksidēšanai, kas sagrauj ūdeņraža saites celulozes šķiedrās starp kristāliskajiem apgabaliem un skābes hidrolīzes, kuras ietekmē tiek izšķīdināti amorfie apgabali, TEMPO M-NC un PS M-NC kristāliskuma pakāpe pieaugusi līdz 45% un 61% un kristālītu izmēri – līdz 4,5 nm un 4,6 nm. Vislielākā kristāliskuma pakāpe ir SH M-NC. Šajā metodē tiek ne tikai izšķīdināta celulozes amorfā daļa, bet arī pārstrukturizēta kristāliskā fāze no celuloze I uz celuloze II, ko ilustrē arī FTIR mērījumi 3.9 un 3.10 attēlos. Šī iemela dēļ SH M-NC īsti nav salīdzināms ar pārējo metožu M-NC raksturojumu.

3.2.5. M-NC iegūšanas metožu salīdzinājums

Skābes hidrolīzes metode ir vienkārša, un tiek izmantoti lēti reaģenti. Metodē tiek iegūta M-NC ar augstu kristāliskuma pakāpi, bet metode prasa lielu ūdens patēriņu dialīzes procesam. Notiek celulozes reģenerācija un no celulozes I polimorfās formas iegūst celulozi II.

Termokatalītiskās destrukcijas metode ir videi nekaitīga, jo tiek izmantota stipri atšķaidīta sālsskābe, taču celulozes malšanas laikā tiek patērēta enerģija un kristāliskuma pakāpe ir zemāka.

TEMPO katalizēta celulozes oksidēšanas priekšapstrāde termokatalītiskai destrukcijas metodei samazina malšanas laiku no 5 līdz 3 stundām. Kristāliskuma pakāpe ir lielāka kā izejas celulozei, bet mazāka kā skābes hidrolīzes metodē.

Priekšapstrāde, oksidējot celulozi ar amonija persulfātu pirms termokatalītiskās metodes malšanas procesa, samazina malšanas laiku no 5 līdz 1 stundai. Izmantotie reaģenti nav tik agresīvi kā TEMPO katalizētā oksidēšanas priekšapstrādē. M-NC kristāliskuma pakāpe oksidēšanas procesā palielinās par 50%, kas ir tuvu SH M-NC kristāliskuma pakāpei.

3.3. Piedevu noturība

Piedevu daudzums¹⁸ šķiedru masā fizikāli-mehānisko un barjerīpašību rezultātu izvērtējumā ir norādīts atbilstoši pievienotajam daudzumam, kas rēķināts procentos no šķiedru masas, bet, lai pilnīgi raksturotu piedevu ietekmi uz papīra īpašībām, nepieciešams

¹⁸ Daudzums – šajā darbā termins daudzums tiek lietots kā piedevas masas attiecība pret šķiedru masu izteikta procentos jeb masu procentuālā attiecībā.

noteikt piedevu noturību šķiedrās. M-N daļiņu noturība šķiedrās tika noteikta pēc divām metodēm – gravimetriski nosakot daļiņu zudumu, salīdzinot sākotnējo iesvaru ar parauga masu pēc atliešanas un nosakot daļiņu masu, kas ar notekūdeņiem izgājušas caur sietu. Pēc otrās metodes M-N daļiņu noturība šķiedrās tika noteikta tikai diviem M-N daļiņu veidiem, lai varētu pārbaudīt pirmās metodes precizitāti. Pēc tabulas 3.8. datiem redzams, ka gan pirmajā, gan otrajā metodē iegūtie rezultāti ir savstarpēji salīdzināmi.

Tabula 3.8.

M-NC noturība celulozes šķiedru atlējumu (papīra) matricā

Piedevu pievienotais daudzums, % pret šķiedru masu	M-NC noturība, %					
	Termokat M-NC		TEMPO M-NC	Persulf M-NC	M-N Hit	
5	32 ^a	35 ^b	38 ^a	40 ^a	42 ^a	41 ^b
10	29	27	34	35	39	38
15	27	28	33	34	38	37
20	26	25	30	32	36	34

^a Piedevu noturības noteikta pēc pirmās metodes – nosakot masas zudumus pēc sākotnējā iesvara un atlējumu masas starpības.

^b Piedevu noturība noteikta pēc otrās metodes – nosakot M-NC daudzumu notekūdeņos

No tabulas 3.8. datiem redzams, ka šķiedru masā paliek tikai apmēram 25-30% no ievadītā TK M-NC daudzuma, apmēram 30-40% no TEMPO M-NC, PS M-NC un M-N Hit ievadītā daudzuma. TK M-NC noturība šķiedrās ir mazāka, jo mikro-nanoceluloze ir neviendabīgi apaļas formas daļiņu veidā, kas, kā redzams 3.1. AFM attēlā, malšanas laikā ir deformētas. TK M-NC ir salīdzinoši mazāks virsmas laukums, kas nozīmē, ka uz virsmas ir mazāk hidroksilgrupu, kas var veidot ūdeņraža saites ar atlējumu veidojošajām celulozes šķiedrām. Pateicoties oksidēšanas priekšapstrādei, TEMPO un PS M-NC ir ar šķiedrveida jeb fibrillu formas mikro-nanodaļiņām, kurām ir lielāks virsmas laukums un salīdzinoši vairāk hidroksilgrupu. Negatīvi lādētās karboksilgrupas pie pirmējā oglekļa, kas veidojās oksidēšanās procesā, nodrošina M-NC savstarpēju atgrūšanos un lēnāk veidojas M-NC agregāti. M-NC Hit noturība šķiedru masā ir par 10% lielāka kā TK M-NC, pateicoties aminogrupai hitozāna molekulā, kas var veidot gan jonu, gan stiprākas ūdeņraža saites ar celulozes šķiedrām. Daļiņu noturība šķiedru masā ir salīdzinoši zema – 30-40%, jo daļiņas mazo izmēru dēļ viegli iziet caur papīra atliešanas sietiem. Lielākā daļa M-NC ir atlējuma virspusē. Lai paaugstinātu M-NC noturību, nepieciešams izmantot piedevu noturības uzlabojošos aģentus, ko praktiski jau izmanto papīrrūpniecībā. Šī darba mērķis ir izpētīt M-

NC ietekmi uz šķiedru atlējumiem, tāpēc netika izmantoti papīra piedevu noturības uzlabojošie aģenti.

3.9. tabula

Molekulārā hitozāna noturība šķiedru atlējumos skābā vidē (pH 4,5-5)

Ievadītais hitozāna daudzums, % pret šķiedru masu	Uz šķiedrām sorbējies hitozāns, % no ievadītā hitozāna daudzuma	Uz šķiedrām sorbējies hitozāns, % no ievadītā hitozāna daudzuma pēc elementu analizatora metodes	Hitozāna daudzums filtrātā, % no ievadītā hitozāna daudzuma
0	0	-	-
2	8	-	91
3	7	-	92
4	7	8	93
6	6	8	94
10	6	7	94

3.9. tabulas rezultāti liecina, ka hitozāns uzrāda vāju noturību celulozes šķiedrās skābā vidē (pie pH 4,5-5), lai arī tieši skābā vidē hitozāna aminogrupa protonējas, nodrošinot jonu saišu un polielektrolītu kompleksu veidošanos^{146,149,198}. Ir zināms, ka hitozāns iedarbojas ar citu polimēru skābām grupām. Atlējumiem izmantotās celulozes paraugs saturēja tikai 0,26% -COOH grupu, kas nosaka zemo hitozāna noturību. Hitozāns šķīst skābā vidē, un nespējot izveidot stipras jonu saites un polielektrolītu kompleksus, praktiski viss nonāk filtrātā, un tiek aizvadīts ar notekūdeņiem. Šķiedrās paliek tikai hitozāna daļa, kas mehāniski vai ar jonu saišu un polielektrolītu kompleksu veidošanās palīdzību aizturēts šķiedru atlējumos.

Lai noturētu hitozānu šķiedrās ir jāsamazina ūdeņraža jonu koncentrācija šķīdumā. Atkarībā no deacetilēšanas pakāpes un molekulmasas, katram hitozāna preparātam izgulsnēšanās robežas nedaudz var atšķirties. Dotajam hitozānam izgulsnēšanās robeža ir virs pH 6,5. Tālākajos eksperimentos hitozāns celulozes šķiedru klātbūtnē tika izgulsnēts pie pH 7,5-8,0, pievienojot amonjaka šķīdumu.

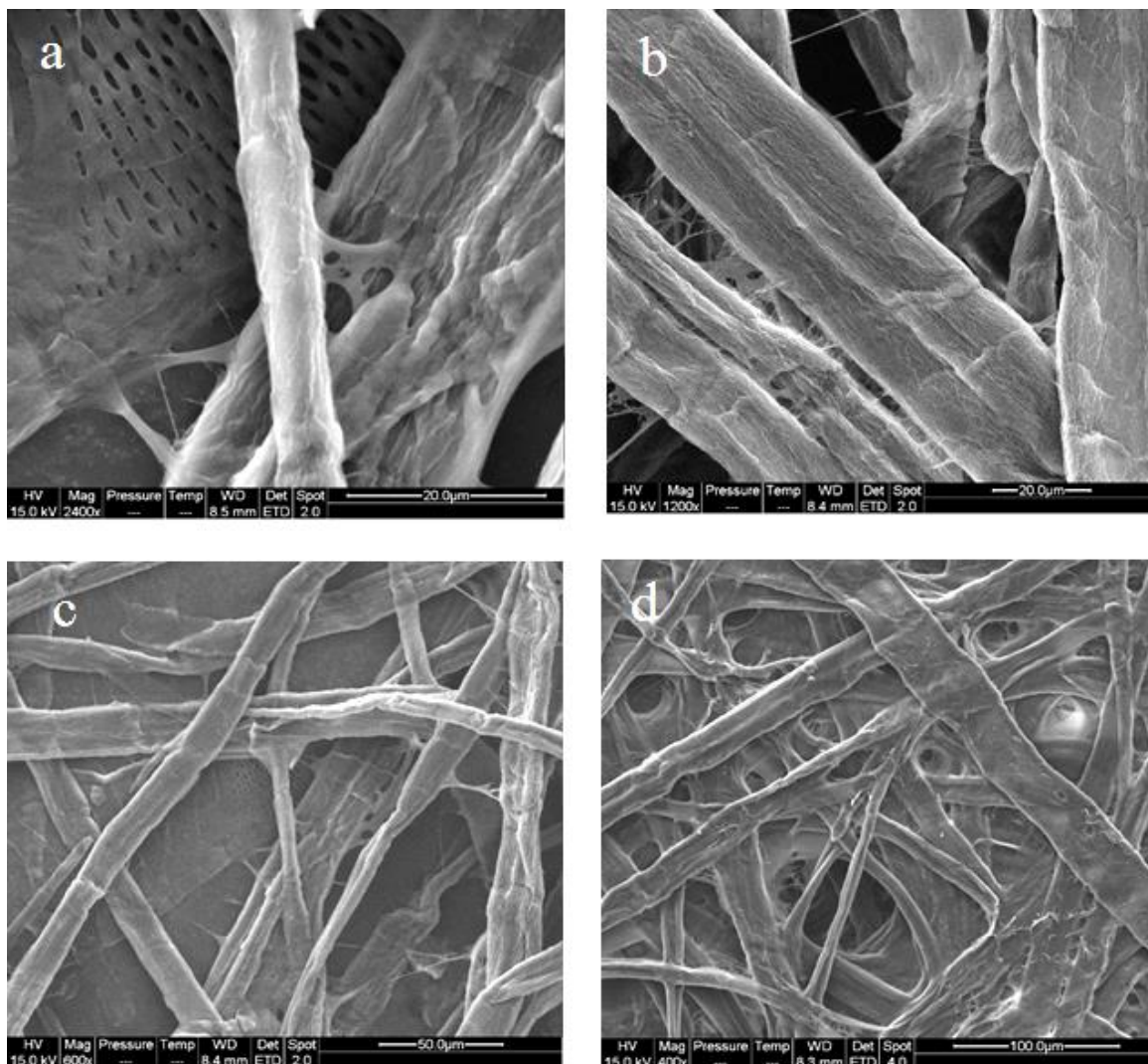
Tabulā 3.10. redzams, ka viegli sārmainā vidē hitozāna noturība šķiedrās ir ap 75-85%, jo sārmainā vidē hitozāns izgulsnējas. Noturību nodrošina gan polielektrolītu kompleksu, gan jonu un kovalento saišu veidošanās, gan stiprākas ūdeņraža saites starp hitozāna aminogrupu un celulozes hidroksilgrupu¹⁴⁵, gan vienkārši mehāniski veidojot hitozāna plēvi starp celulozes šķiedrām, kas redzams 3.11. attēlā.

Molekulārā hitozāna noturība šķiedru atlējumos bāziskā vidē (pH 7,5-8)

Ievadītais hitozāna daudzums, % pret šķiedru masu	Uz šķiedrām sorbējies hitozāns, % no ievadītā hitozāna daudzuma	Uz šķiedrām sorbējies hitozāns, % no ievadītā hitozāna daudzuma pēc elementu analizatora metodes	Hitozāna daudzums fitrātā, % no ievadītā hitozāna daudzuma
0	0	-	-
1	84	-	16
2	82	90	19
4	80	88	20
6	77	85	24
8	77	73	24

Iegūtie dati liecina, ka hitozāna noturība šķiedrās nedaudz pazeminās palielinot ievadītā hitozāna daudzumu, bet nenoslīd zemāk par 75%. Kā redzams tabulās 3.9. un 3.10. celulozes atlējumu slāpekļa analīžu dati, gan skābā, gan sārmainā vidē korelē ar hitozāna saturu atlējumos pēc izgulsnēšanas metodes.

SEM attēlos 3.8. redzams, kā hitozāns veido plēves starp celulozes šķiedrām, šķērsaistot šķiedras. Attēlos redzams, ka hitozāns veido celulozes šķiedrām perpendikulārus pavedienus. 3.8. b) un c) attēlos novērojamas hitozāna adatiņas, kas perpendikulāras celulozes šķiedrām, bet adatiņas otrs gals nesaistās ar celulozes šķiedru. Tā ir interesanta parādība un paver vietu jauniem pētījumiem par hitozāna un celulozes šķiedru saistīšanos, iespējamu jaunu sistēmu veidošanu ar mikro-nanohitozāna adatiņu veidošanu uz šķiedrām, "lotosa lapu efekta" iegūšanai. Par lotosa lapas efektu sauc materiālu hidrofobu īpašību, kura tiek panākta, uz virsmas izveidojot cieši novietotu perpendikulāru adatiņu kārtu, tā neļaujot ūdens pilienam saslapināt materiālu^{199,200}.



3.8. att. SEM attēli celulozes šķiedrām ar molekulārā hitozāna piedevu (hitozāna daudzums pret šķiedru masu - 3%)

a) 2400x palielinājums b) 1200x palielinājums c) 600x palielinājums d) 400x palielinājums

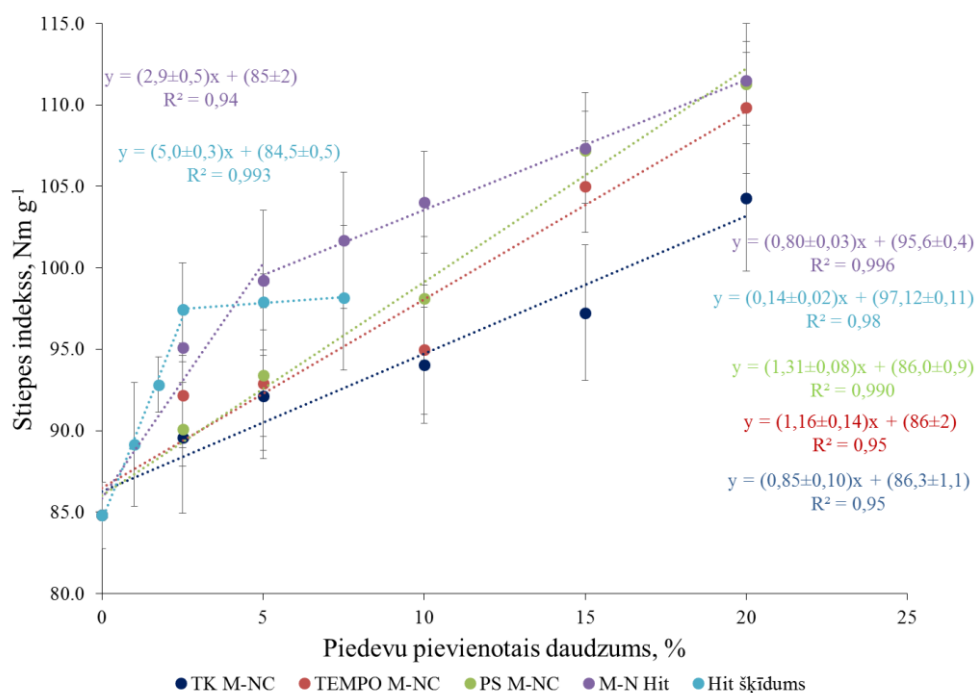
3.4. Piedevu ietekme uz celulozes šķiedru atlējumu īpašībām

Celulozes šķiedru atlējumu raksturošanai tika izvēlēti parametri, kas svarīgi iepakojamā materiāla īpašību raksturošanai – stiepes un caurspiešanas izturība, mitrumizturība, kontakta leņķis jeb virsmas slapināšana, ūdens sorbcija, gaisa un ūdens tvaika caurlaidība.

3.4.1. Fizikāli-mehāniskās īpašības

Attēlā 3.9. redzama piedevu ietekme uz papīra stiepes pretestību sausā stāvoklī. Atkarībā no piedevas daudzuma, M-NC paaugstina celulozes šķiedru atlējumu stiepes

pretestību par 6-24% TK M-NC gadījumā, bet par 6-32% PS M-NC gadījumā. Stiepes indeksa vērtība ir cieši ($r > 0,8$) atkarīga no pievienotā M-NC daudzuma. Balstoties uz regresijas analīzes aprēķiniem M-NC piedevu daudzums būtiski ietekmē stiepes indeksa vērtības pieaugumu.



3.9. att. Celulozes šķiedru atlējumu stiepes indeksa vērtības atkarība no pievienotās piedevas daudzuma sausā stāvoklī

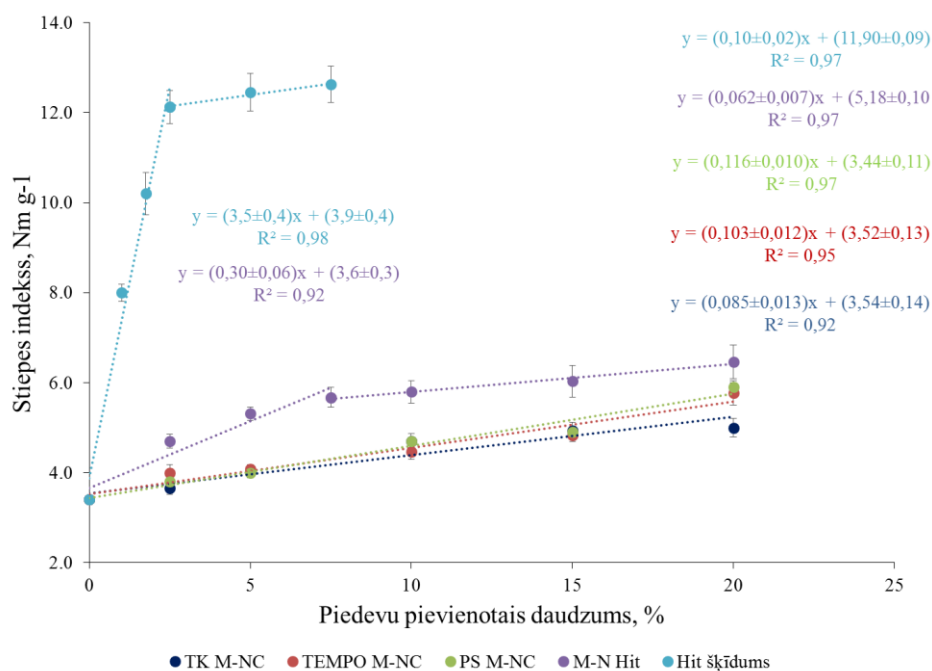
M-NC stiepes indeksa vērtību uzlabo, mehāniski aizpildot celulozes šķiedru spraugas un veidojot ūdeņraža saites ar atlējuma celulozes šķiedrām. TEMPO M-NC un PS M-NC uzlabo stiepes indeksa vērtību vairāk, kā TK M-NC, jo šķiedrveida jeb fibrillveida mikro-nanodaļiņas ir ar lielāku virsmas laukumu un var veidot vairāk ūdeņraža saites.

Citu autoru pētījumos uzrādīts, ka TEMPO katalizētas oksidēšanas metodes nanocelulozes daļiņas 9% daudzumā no atlējumu masas jeb, salīdzinājumam, 11% pret šķiedru masu uzlaboja stiepes indeksa vērtību no 25,7 Nm g⁻¹ līdz 51,3 Nm g⁻¹ ²⁰¹, bet 5% daudzumā pret šķiedru masu paaugstināja stiepes indeksa vērtību par 70% jeb no 29 Nm g⁻¹ līdz 49 Nm g⁻¹ ¹⁸⁵. Abos pētījumos kopā ar M-NC tika izmantoti citi papīra īpašību uzlabojošie aģenti, kas uzlaboja M-NC noturību šķiedrās, kā arī piešķīra papildus izturību. Celuloze netika malta pirms atlējumu sagatavošanas, kas norāda uz zemo stiepes indeksa vērtību kontroles paraugam (~25-29 Nm g⁻¹). Promocijas darbā izmantotā kontroles parauga

stiepes indeksa vērtība ir 85 Nm g^{-1} . Absolūtais stiepes indeksa vērtības pieaugums ir $\sim 20 \text{ Nm g}^{-1}$, kas ir salīdzināms ar citu autoru darbiem.

3.9. attēlā redzams, ka, atkarībā no M-N Hit daudzuma, piedeva uzlabo stiepes indeksu sausā stāvoklī par 12-30%. Stiepes indeksa vērtība ir lineāri ar virziena koeficientu $2,9 \pm 0,5$ atkarīga no M-N Hit daudzuma 0-5% pret šķiedru masu un lineāri ar virziena koeficientu $0,80 \pm 0,03$ atkarīga no M-N Hit daudzuma 5-20% pret šķiedru masu. Citu autoru pētījumā M-N Hit izmantots virsmas pārklājumos, kur stiepes indeksa vērtība sausā stāvoklī tika uzlabota par 80%. Jāņem vērā, ka promocijas darba pētījumā M-N Hit noturība šķiedrās ir tikai 40%, bet izmantojot M-N Hit virsmas pārklājumos, visas hitozāna daļiņas paliek uz papīra virsmas²⁰². Pēc regresijas analīzes datiem, M-N Hit būtiski ietekmē stiepes indeksa vērtību. Hit šķīdums uzlabo stiepes indeksa vērtību par 16%, kas ir atbilstoši citu autoru pētījumā iegūtajam rezultātam²⁰³, taču šo autoru pētījumā hitozāns pievienots tikai 1% daudzumā pret šķiedru masu, neapskatot plašāku diapazonu. Pēc regresijas analīzes rezultātiem Hit šķīduma piedeva būtiski ietekmē stiepes indeksa vērtību 0-2,5% daudzumā, rēķinot pret absolūti sausu šķiedru masu. Lielāks hitozāna daudzums nerada būtisku ietekmi uz stiepes indeksa vērtības pieaugumu. No tā secināms, ka pievienot hitozānu vairāk kā 2,5% no šķiedru masas nav pamatoti. Hitozāna piedevas uzlabo stiepes indeksa vērtības sausā stāvoklī, pateicoties jonu saitēm un polielektrolītu kompleksiem, kas formējas atlējumu gatavošanas procesā, kad šķiedru suspensijai pievienoja hitozāna šķīdumu un skābā vidē maisot ļāva iedarboties. Hitozāns veido arī ūdeņraža saites ar celulozes šķiedrām, kas rodas atlējumu veidošanas procesā, mainot šķiedru suspensijas vides pH no skāba uz sārmainu. Žāvēšanas procesā iespējama ķīmisko saišu pārveidošanās - jonu saites var veidoties par kovalentajām saitēm

Stiepes indeksa vērtību mitrā stāvoklī M-NC uzlabo par 9%-42% atkarībā no M-NC veida un tā procentuālā daudzuma pret šķiedru masu (3.10. attēls). Stiepes indeksa vērtība mitrā stāvoklī ir lineāri atkarīga no M-NC piedevas daudzuma, un pēc regresijas analīzes datiem M-NC būtiski ietekmē stiepes indeksa pieaugumu. Citu autoru pētījumā, pievienojot TEMPO M-NC 5% daudzumā pret šķiedru masu, stiepes indeksa vērtība mitrā stāvoklī palielinājās par 28%. Šo autoru pētījumā stiepes indeksa vērtība mitrā stāvoklī kontroles paraugam ir lielāka, jo izmantoti citi mitrumizturību uzlabojošie aģenti kopā ar M-NC¹⁸⁵. 3.10. attēlā redzamie dati nav pretrunā ar citu autoru pētījumu rezultātiem, taču savstarpēji nav salīdzināmi, jo atšķiras izmantotā atlējumu matrica.



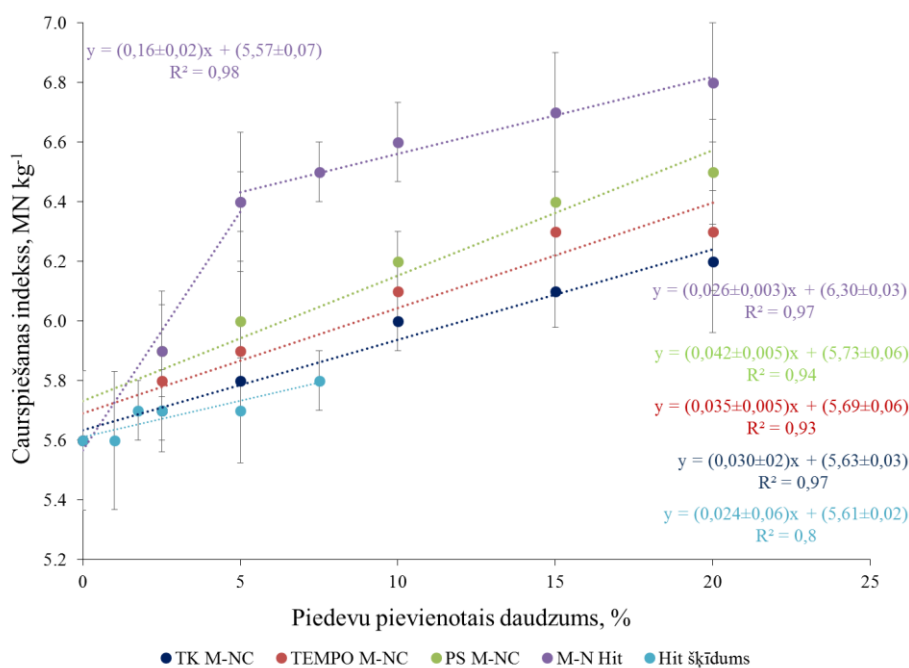
3.10. att. Celulozes šķiedru atlējumu stiepes indeksa vērtības atkarība no pievienotās piedevas daudzuma mitrā stāvoklī

3.10. attēlā redzams, ka M-N Hit uzlabo stiepes indeksa vērtību mitrā stāvoklī par 38-68% atkarībā no tā daudzuma šķiedru masā. Stiepes indeksa vērtība mitrā stāvoklī ir būtiski atkarīga no M-N Hit daudzuma šķiedru masā. Molekulārais hitozāns uzlabo stiepes indeksa vērtību mitrā stāvoklī 4 reizes. Citu autoru darbos stiepes indeksa vērtība ir palielinājusies 8 reizes, bet jāņem vērā, ka kontroles paraugi ir divas reizes izturīgāki, kā promocijas darba pētījumā, un atlējumi gatavoti no nemaltas celulozes atšķirībā no paraugiem, kas izmantoti promocijas darbā. Var uzskatīt, ka iegūtie rezultāti ir salīdzināmi. Citu autoru darbā hitozāns ir pievienots tikai 1% daudzumā no šķiedru masas, neapskatot plašāku diapazonu²⁰³. Stiepes indeksa vērtība hitozāna 0-2,5% daudzumā pret šķiedru masu ir lineāri un atbilstoši regresijas analīzei būtiski atkarīga no hitozāna daudzuma šķiedru masā. Hitozāna daudzums, kas lielāks par 2,5%, rēķinot pret šķiedru masu, vairs būtiski neietekmē atlējuma mitrumizturību. Hitozāns veido ūdenī nešķīstošus polielektrolītu kompleksus ar papīrmasā esošajām hemicelulozēm un jonu saites ar celulozē esošajām skābes grupām. Turklāt lielu ietekmi mitrumizturības uzlabošanai dod hitozāna aminogrupas spēja veidot ūdeņraža saites ar celulozes hidroksilgrupām, kas ir izturīgākas kā ūdeņraža saites starp hidroksilgrupām.

3.11. attēlā redzams, ka visu mikro-nanodaļiņu ietekme uz caurspiešanas indeksa vērtību ir lineāri cieši ($r > 0,8$) un pēc regresijas analīzes datiem būtiski atkarīga no piedevu daudzuma pret šķiedru masu. M-N Hit piedevas gadījumā caurspiešanas indeksa vērtības atkarību no M-N Hit daudzuma apraksta divi lineāri vienādojumi, pirmais – 0-5% pret

šķiedru masu ar virziena koeficientu $0,16 \pm 0,02$, un otrs – 5-20% pret šķiedru masu ar virziena koeficientu $0,026 \pm 0,003$. Pēc regresijas analīzes datiem molekulārā hitozāna piedeva būtiski ietekmē caurspiešanas indeksa vērtību, paaugstinot caurspiešanas izturību par 3%.

Caurspiešanas indeksa vērtība pieaug par 10-25% atkarībā no piedevas veida un pievienotā daudzuma. Salīdzinot ar citu autoru pētījumu¹⁸⁵, kur izmantotas TEMPO katalītiski oksidētas celulozes M-NC, promocijas darba pētījumā caurspiešanas vērtības pieaugums ir mazs. Citu autoru pētījumā uzrādītais pieaugums pie 5% M-NC daudzuma ir 70%. Salīdzinot pētījumus, jāņem vērā, ka citu autoru darbā ir izmantota nemalta celuloze, kur kontroles parauga caurspiešanas vērtība ir $1,41 \text{ MN kg}^{-1}$, turklāt autori darbā izmantoja piedevu noturības uzlabojošos aģentus. Ja salīdzina caurspiešanas indeksa absolūtās vērtības pieaugumu, tad abos pētījumos tas ir līdzvērtīgs $\sim 1,2 \text{ MN kg}^{-1}$ ¹⁸⁵.



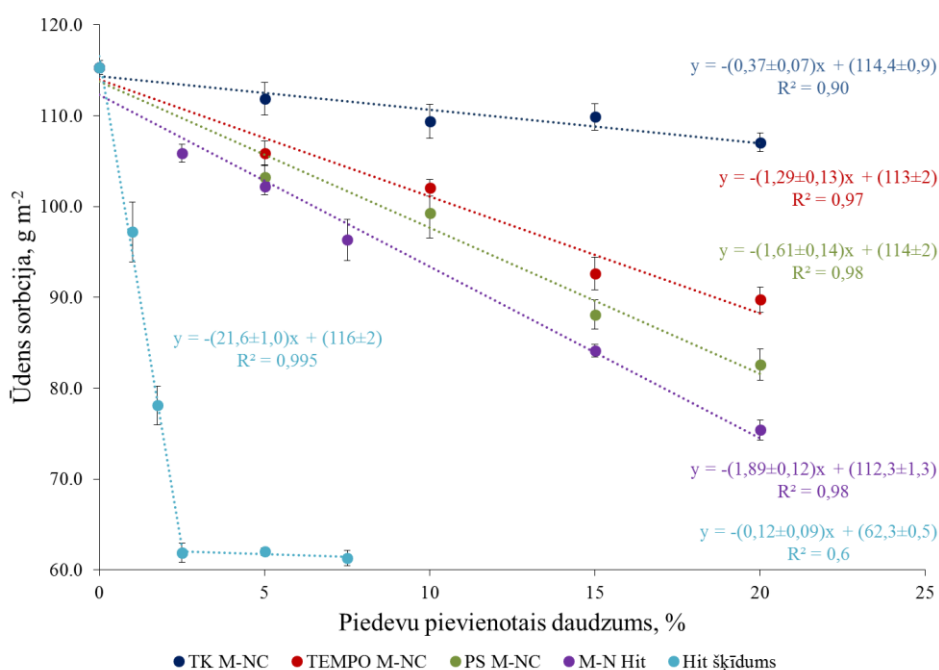
3.11. att. Celulozes šķiedru atlējumu caurspiešanas indeksa vērtības atkarība no pievienotās piedevas daudzuma

3.4.2. Ūdens sorbcija un kontaktenķis

Ūdens sorbcija ir viens no iepakojamā papīra materiāla raksturojošajiem parametriem, kas norāda, vai un cik daudz ūdens papīra materiāls sorbē uz virsmas vai šķiedrās. 3.12. attēlā redzams, ka ūdens sorbcija ir lineāri negatīvi atkarīga no mikro-nanodaļiņu daudzuma attiecībā pret šķiedru masu. Pēc regresijas analīzes datiem visas mikro-nanodaļiņas būtiski ietekmē ūdens sorbcijas atkarību no piedevu daudzuma. Ūdens sorbcija ir būtiski atkarīga

no hitozāna daudzuma robežās no 0 līdz 2,5%, bet hitozāna daudzums lielāks par 2,5% pret šķiedru masu vairs būtiski neietekmē ūdens sorbcijas izmaiņas. Secinājums – lai samazinātu ūdens sorbciju, šķiedru masai nav lietderīgi pievienot vairāk kā 2,5% hitozāna. M-N Hit samazina atlējumu ūdens sorbciju par 35%, bet molekulārais hitozāns par 50%.

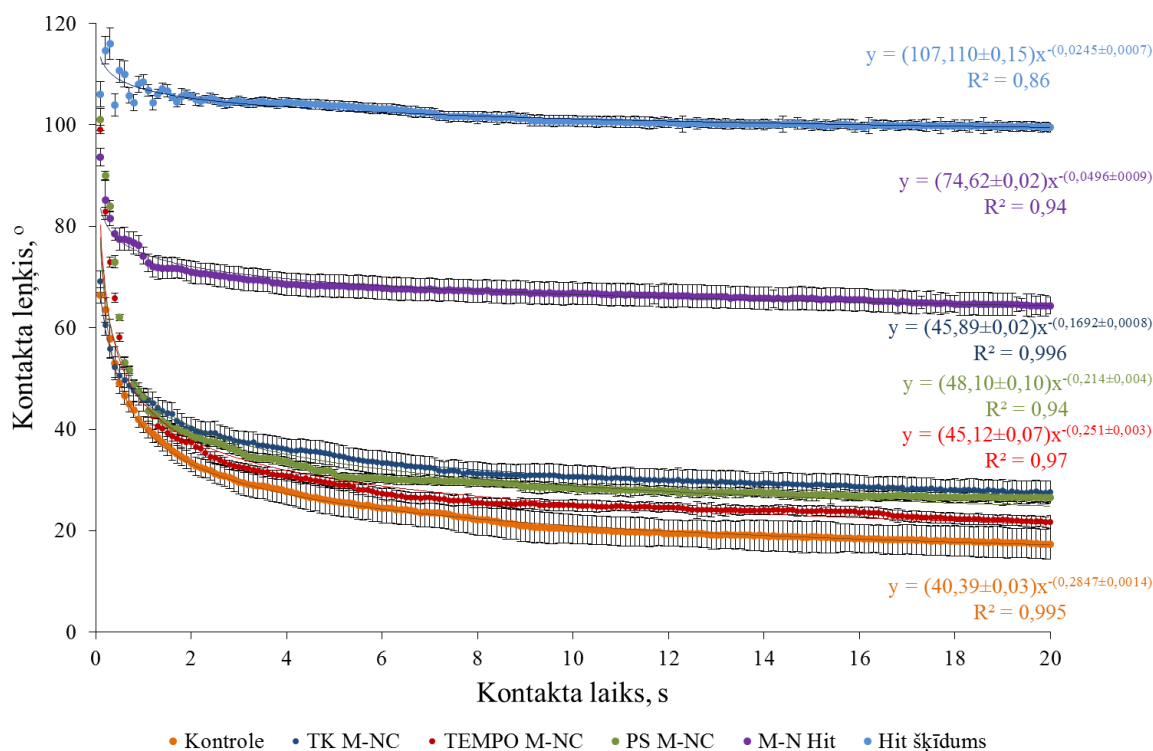
Citu autoru darbos ir pētīta ūdens sorbcijas izmaiņa atkarībā no hitozāna satura papīra virsmas pārklājumos^{148,152,154}. Citu autoru pētījumā ar līdzīgu kontroles parauga ūdens sorbcijas vērtību ($\sim 115 \text{ g m}^{-2}$), kā promocijas darba pētījumā, hitozāna pārklājums samazināja ūdens sorbciju līdz 90 g m^{-2} ¹⁴⁸, kas ir sliktāks rādītājs kā iegūts promocijas darba pētījumā. Var secināt, ka hitozāna pārklājums uz virsmas mazāk ietekmē ūdens sorbcijas lielumu, kā hitozāna piedeva celulozes šķiedru matricā.



3.12. att. Ūdens sorbcijas atkarība no pievienotās piedevas daudzuma

Celulozes šķiedru atlējumu kontakta jeb slapināšanas leņķis, norāda, vai ūdens slapina parauga virsmu. Ja kontakta jeb slapināšanas leņķa vērtība ir virs 90° , tad uzskata, ka ūdens virsmu neslapina un paraugs ir hidrofobs⁵⁴. Kā redzams 3.13. attēlā, M-NC piedeva maz ietekmē kontakta jeb slapināšanas leņķa vērtības, salīdzinot ar kontroles paraugu. Sākotnējā kontakta leņķa vērtība ir 70° , bet 2 sekunžu laikā tā vērtība samazinās līdz $20\text{--}25^\circ$. Tas liecina, ka celulozes šķiedru atlējumi ar M-NC piedevu nav hidrofobi un ūdens ātri samitrina parauga virsmu. M-N Hit piedeva, salīdzinot ar kontroles paraugu, paaugstina kontakta leņķa vērtību 3 reizes no 25° līdz 75° . Hitozāna mikro-nanodaļiņu aminogrupas veido stiprākas ūdeņraža saites ar celulozes hidroksilgrupām, kas ūdenī ir izturīgākas kā ūdeņraža saites

starp hidroksilgrupām. Lai arī M-N Hit samazina ūdens slapināšanas spēju uz celulozes šķiedru atlējuma virsmas, paraugs tomēr ir hidrofilis, jo kontakta leņķa vērtība ir mazāka kā 90°.

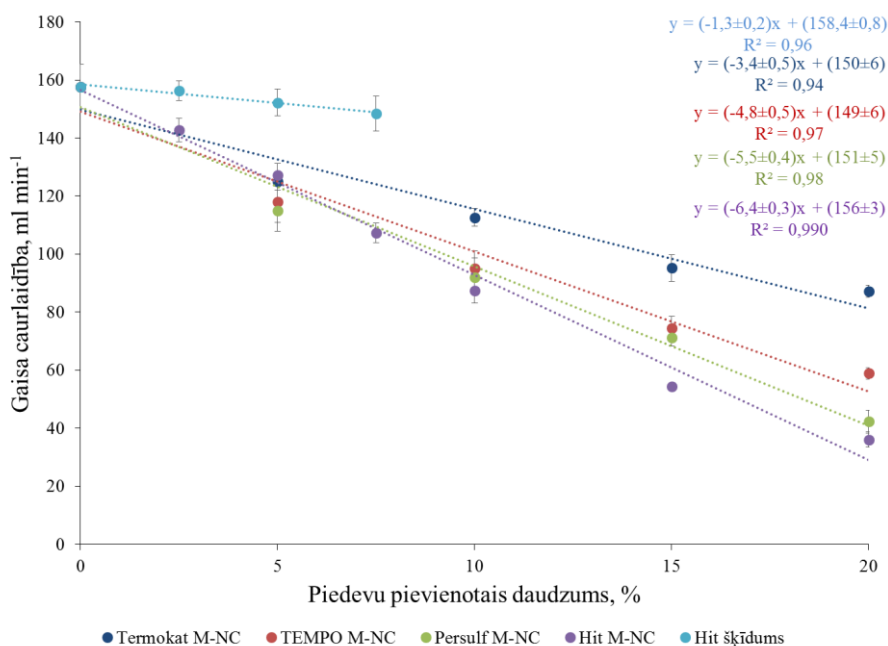


3.13. att. Kontakta jeb slapināšanas leņķa vērtību izmaiņa laikā atkarībā no papīra piedevas (Mikro-nanodaļiņu ir 20% daudzumā pret šķiedru masu; molekulārā hitozāna daudzums ir 2,5% pret šķiedru masu)

Molekulārā hitozāna piedeva nodrošina celulozes šķiedru atlējuma hidrofobās īpašības un nodrošina kontakta leņķa vērtību virs 100° ilgāk kā 20 sekundes. Mērījumi tika veikti laika periodā no 0 līdz 1 minūtei, un kontakta leņķa vērtība minūtes laikā nepazeminājās zem 90°. Mērot kontakta leņķa dinamiskās izmaiņas pēc laika, kas ilgāks par 1 min, iegūtie rezultāti vairs nav precīzi, jo notiek ūdens iztvaikošana.

3.4.3. Gaisa un ūdens tvaika caurlaidība

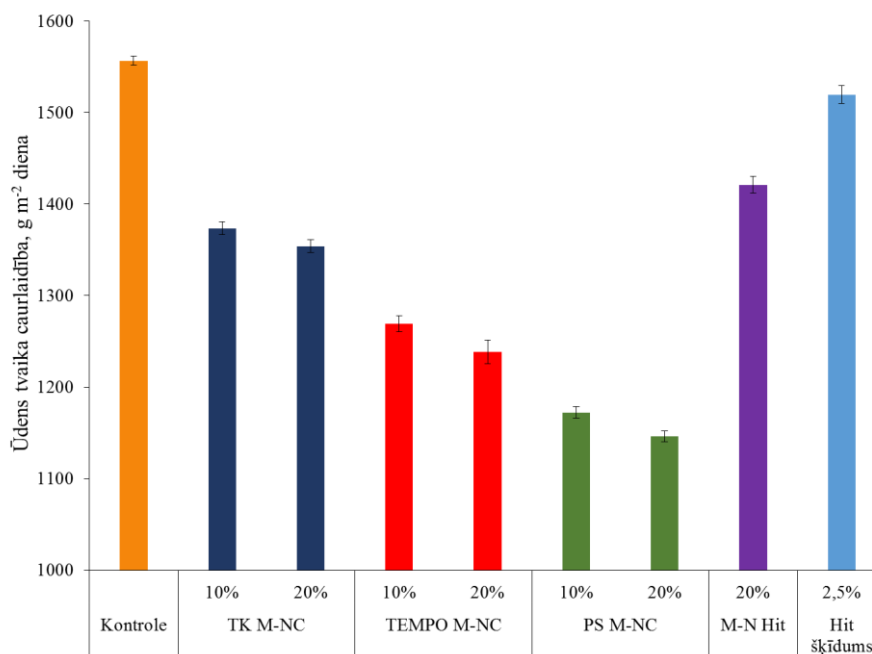
Gaisa un ūdens tvaika caurlaidība ir svarīgas īpašības iepakojamajiem materiāliem¹⁹. Atkarībā no pielietojuma var būt nepieciešami iepakojamie materiāli ar labu gaisa un ūdens tvaika caurlaidību – piemēram, tādi, lai pārtikas produkts varētu elpot un iepakojuma iekšpusē neveidotos kondensāts, kas var paātrināt produktu bojāšanos. Piemēram, maizes iepakojamajam papīra materiālam vajadzētu būt ar zemu gaisa un ūdens tvaika caurlaidību, lai produkts ātri neizkalstu.



3.14. att. Atlējumu gaisa caurlaidības atkarība no piedevu daudzuma

3.14. attēlā redzams, ka gaisa caurlaidība ir lineāri negatīvi atkarīga no piedevu daudzuma, un piedevas pēc regresijas analīzes rezultātiem būtiski ietekmē gaisa caurlaidības vērtību. M-N daļiņas samazina gaisa caurlaidību, aizpildot spraugas starp celulozes šķiedrām. Molekulārais hitozāns tikai nedaudz samazina gaisa caurlaidību. Tas notiek pateicoties tam, ka hitozāns veido plēves starp celulozes šķiedrām. M-N Hit, TEMPO un PS M-NC gaisa caurlaidību samazina, pateicoties daļiņu fibrillu formai, kas telpiski aizpilda spraugas starp celulozes šķiedrām. Mikro-nanodaļiņas samazina gaisa caurlaidību par 60-77% atkarībā no piedevas veida. Citu autoru darbā ir apskatīta TEMPO M-NC ietekme uz gaisa caurlaidību, kur piedeva samazina gaisa caurlaidību par 95%. Autoru pētījumā kontroles paraugi ir gatavoti no nemaltas celulozes, kurai ir lielāka porainība, kā arī izmantoti piedevu noturību uzlabojoši reaģenti²⁰¹. Citu autoru darbos ir pētīta hitozāna pārklājumu ietekme uz papīra gaisa caurlaidību^{152,154,204}, veidojot hitozāna pārklājumus uz papīra virsmas un iegūstot hitozāna plēvītes, kas būtiski samazina papīra gaisa caurlaidību, tāpēc šie rezultāti nav salīdzināmi ar promocijas darba pētījumiem.

Piedevu ietekme uz ūdens tvaika caurlaidību parādīta 3.15. attēlā. Molekulārā hitozāna piedeva kļūdu robežās neietekmē ūdens tvaika caurlaidību. M-N Hit piedeva samazina ūdens tvaika caurlaidību tikai par 6% procentiem. M-NC aizpilda spraugas starp celulozes šķiedrām, samazinot ūdens tvaika caurlaidību par 13-25% atkarībā no M-NC veida.



3.15. att. Celulozes atlējumu ūdens tvaika caurlaidības atkarība no piedevas

3.4.4. Kopsavilkums par celulozes šķiedru atlējumu īpašībām

Celulozes šķiedru atlējumu mehāniskās īpašības sausā stāvoklī visvairāk ietekmē M-N Hit un PS M-NC, uzlabojot stiepes indeksa vērtību par 30%, bet caurspiešanas indeksa vērtību par 25%. Gaisa caurlaidību M-N Hit un PS M-NC samazina par 60-70% un PS M-NC samazina ūdens tvaika cauraidību par 25%.

Mitrumizturību un hidrofobās īpašības celulozes šķiedru paraugiem visizteiktāk uzlabo molekulārais hitozāns pie ievadītā daudzuma 2,5% pret šķiedru masu. Lielāka hitozāna daudzuma izmantošana nav lietderīga, jo vairs būtiski neuzlabo celulozes šķiedru atlējumu hidrofobās īpašības. Molekulārā hitozāna piedeva palielina celulozes šķiedru atlējumu mitrumizturību 4 reizes, samazina ūdens sorbciju par 50% un palielina kontakta jeb slapināšanas leņķa vērtību 4,5 reizes, nodrošinot kontakta leņķa vērtību virs 90°.

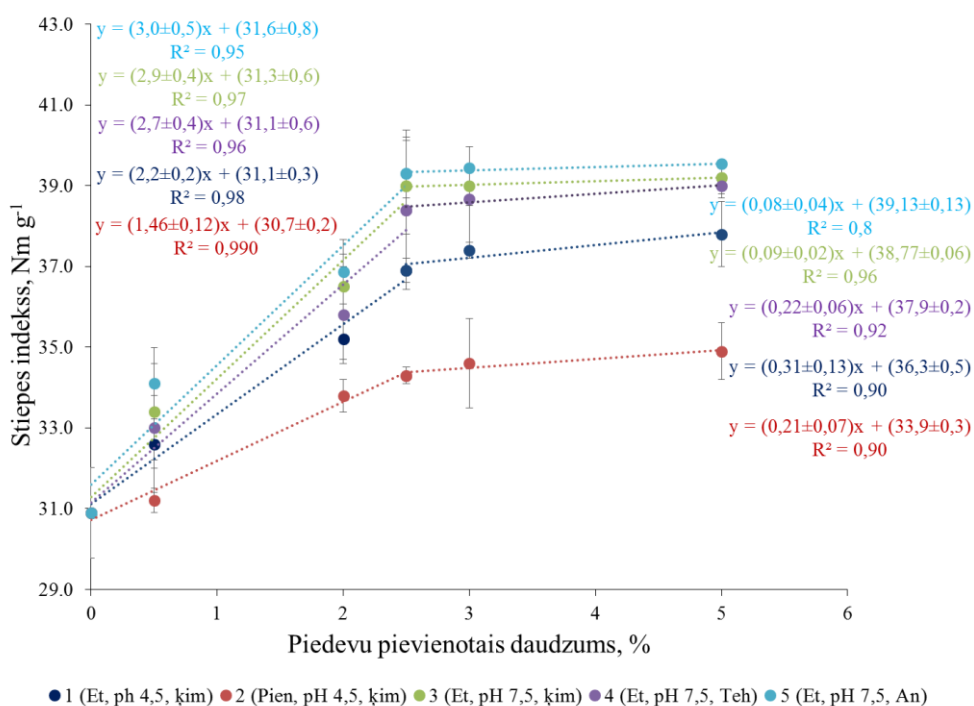
Tālākajos pētījumos ar papīra makulatūras atlējumiem tika izvēlēta hitozāna piedeva, lai izstrādātu receptūru otrreiz pārstrādāta papīra iepakojamā materiāla prototipam – olu kastītēm. Olu kastītēm svarīgākā no īpašībām ir mitrumizturība, lai transportēšanas laikā aukstumkamerās veidojošais kondensāts neradītu bojājumus iepakojamajam materiālam. Tika izpētītas arī hitozāna antimikrobiālās īpašības un iepakojamā materiāla biosadalīšanās ātrums.

3.5. Otrreiz pārstrādāta papīra materiālu īpašības ar hitozāna piedevu

Grafikos doto apzīmējumu piemērs – “Pien, pH 4,5, ķīm” – ķīmiski tīra hitozāna piedeva, kas šķīdināta 1% pienskābē, un atlējumu formēšana nodrošināta pH 4,5 vidē; “Et, pH 7,5, An” – analītiski tīra hitozāna piedeva, kas šķīdināta 1% etiķskābē, un atlējumu formēšana nodrošināta pH 7,5 vidē.

3.5.1. Fizikāli-mehāniskās īpašības

3.16. attēlā redzama hitozāna piedevu ietekme uz stiepes indeksa vērtību sausā stāvoklī. Stiepes indeksa pieaugums līdz 30% salīdzinot ar kontroles paraugu ir izteikts hitozāna un šķiedru masas procentuālā attiecībā no 0 līdz 2,5 %.

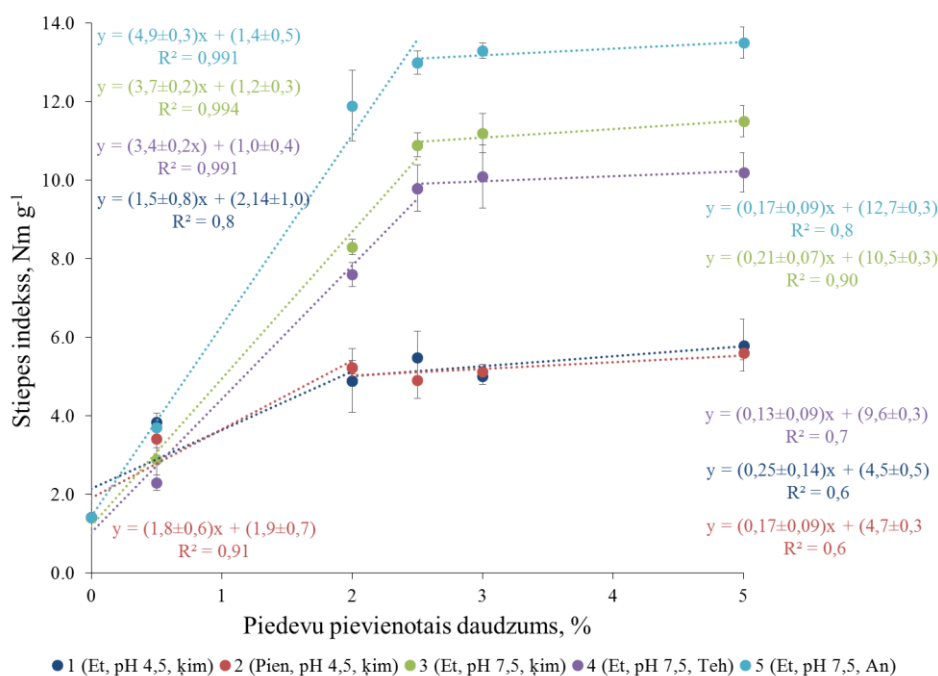


3.16. att. Papīra makulatūras atlējumu stiepes indeksa atkarība no hitozāna daudzuma sausā stāvoklī

Pēc regresijas analīzes datiem stiepes indeksa vērtība ir būtiski atkarīga no hitozāna piedevas daudzuma 0-2,5% pret papīra šķiedru masu, bet lielāks hitozāna daudzums būtiski neietekmē stiepes indeksa pieaugumu. Tas iespējams skaidrojams ar to, ka hitozāna aminogrupas pie 2,5% hitozāna daudzuma ir izveidojušas maksimāli daudz iespējamās ķīmiskās saites – jonu saites ar celulozes karboksilgrupām, un ūdeņraža saites ar celulozes hidroksilgrupām, kā arī polielektrolītu kompleksus ar celulozē nelielā daudzumā esošajām

hemicelulozēm un papīra piedevām. Tālāka hitozāna piedevas pievienošana dod tikai ūdeņražu saišu veidošanos starp hitozāna un celulozes hidroksilgrupām vai veidojas hitozāna agregāti un plēves starp celulozes šķiedrām, kas nedod ieguldījumu šķiedru atlējumu īpašību uzlabošanā. Hitozāns ar visaugstāko deacetilēšanas pakāpi (90%) visvairāk paaugstina stiepes indeksa vērtību, jo ir vairāk brīvu aminogrupu, kas var veidot ķīmiskās saites ar celulozes šķiedrām.

Kā redzams 3.17. attēlā hitozāna piedeva uzlabo papīra mitrumizturību 9,3 reizes analītiski tīra hitozāna gadījumā (deacetilēšanas pakāpe 90%) un 7,3 reizes tehniskā hitozāna gadījumā (deacetilēšanas pakāpe 70%) pie hitozāna daudzuma 2,5% pret šķiedru masu, nodrošinot makulatūras atlējumu formēšanos pH 7,5 vidē.

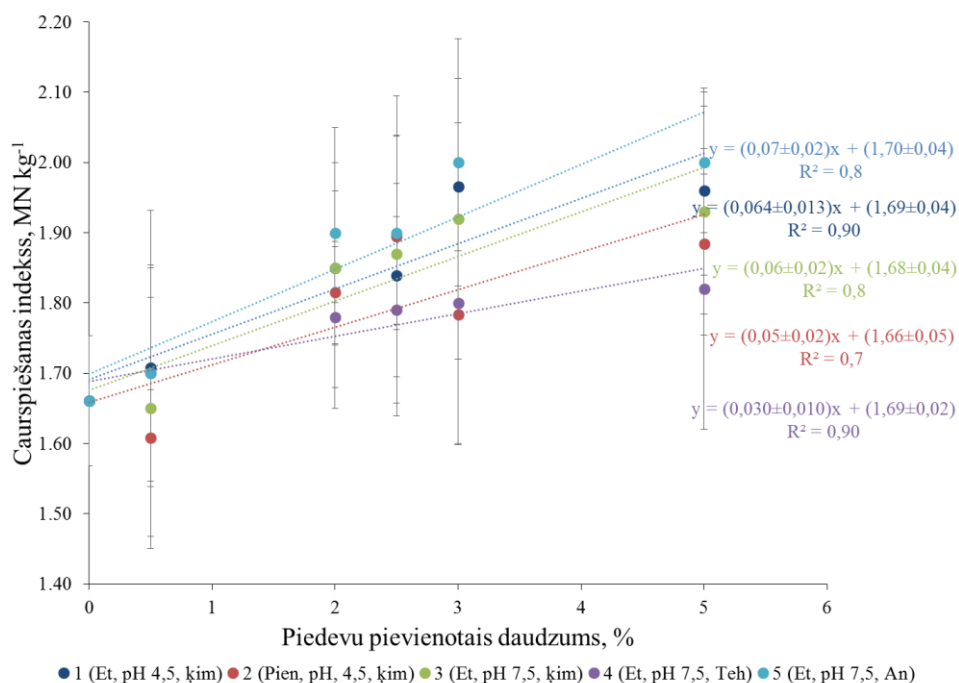


3.17. att. Papīra makulatūras atlējumu mitrumizturības atkarība no hitozāna daudzuma

Jo lielāka deacetilēšanas pakāpe, jo vairāk brīvu aminogrupu hitozāna molekulā, kas var veidot ķīmiskās saites. Stiepes indekss ir lineāri un pēc regresijas analīzes datiem būtiski atkarīgs no hitozāna daudzuma pret šķiedru masu robežās no 0 līdz 2,5%. Lielāks hitozāna daudzums neietekmē atlējumu stiepes indeksa vērtību mitrā stāvoklī. Rezultātu izvērtējumu 3.3. sadaļā par piedevu noturību šķiedrās un hitozāna sorbciju konstatēts, ka hitozāna noturība celulozes šķiedrās skābā vidē ir tikai 6-8%, ar to arī skaidrojams stiepes indeksa vērtības mazais pieaugums.

Pēc regresijas analīzes datiem hitozāna piedeva būtiski ietekmē caurspiešanas indeksa vērtības pieaugumu, bet 3.18. attēlā redzams, ka hitozāna piedeva kļūdu robežās praktiski

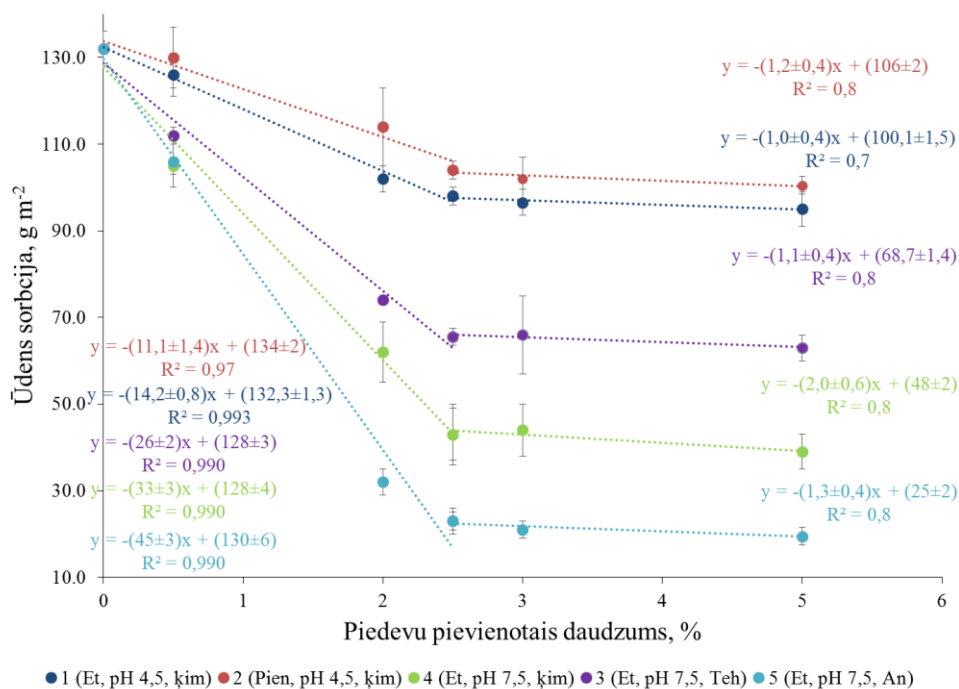
neuzlabo makulatūras atlējumu caurspiešanas indeksa vērtību, tāpēc var uzskatīt, ka hitozāna piedevas izmantošana makulatūras atlējumu caurspiešanas pretestības uzlabošanai nav lietderīga.



3.18. att. Makulatūras atlējumu caurspiešanas indeksa atkarība no hitozāna daudzuma pret šķiedru masu

3.5.2. Ūdens sorbcija

Ūdens sorbcija pie atlējumu formēšanās viegli sārmainā vidē ir lineāri negatīvi un pēc regresijas analīzes datiem būtiski atkarīga no hitozāna daudzuma pret šķiedru masu 0-2,5% daudzumā (attēls 3.19.). Lielāks hitozāna daudzums būtiski neietekmē ūdens sorbcijas vērtības, tāpēc tālāk palielināt šīs piedevas saturu ūdens sorbcijas samazināšanai nav lietderīga. Hitozāna piedeva pie atlējumu formēšanās viegli sārmainā vidē samazina ūdens sorbciju par 55-85% atkarībā no hitozāna parauga veida. Ūdens sorbcija samazinās par 14% pie atlējumu formēšanās skābā vidē. Hitozāns ar augstāku deacetilēšanas pakāpi vairāk samazina šķiedru atlējumu ūdens sorbciju.



3.19. att. Papīra makulatūras šķiedru atlējumu ūdens sorbcijas atkarība no pievienotā hitozāna daudzuma pret šķiedru masu

3.5.3. Biosadalīšanās

Iepakojamajam materiālam svarīga īpašība ir tā sadalīšanās ātrums dabā. Lai pārbaudītu piedevu ietekmi uz atlējumu biosadalīšanās ātrumu, paraugi tika ievietoti augu kompostā. No 3.11. tabulā ievietotajiem rezultātiem var redzēt, ka pēc 5 dienām paraugi ir sadalījušies par 10-20%. Pēc 10 dienām kompostā papīra paraugs ar dabas piedevām sadalījies par 22-30%, pēc 15 dienām – 37-42%. Pēc 20 dienām paraugs kompostā ir sadalījies vairāk kā par 50%, kas ir novērojams vizuāli (3.20. attēls), taču gravimetriski masas zudumi vairs nav precīzi konstatējami, jo nav iespējams no augsnes precīzi izdalīt visas nesadalījušās sīkās parauga daļiņas. Pēc 40 dienām paraugu var uzskatīt par pilnībā sadalījušos. Būtiskas atšķirības starp paraugiem ar dažādu hitozāna saturu netika konstatētas. Pēc 3.11. tabulas datiem var redzēt, ka pirmajās 5 dienās paraugi ar hitozāna piedevu sadalās mazliet lēnāk kā kontroles paraugs bez piedevas, bet pēc 10 un 15 dienām sadalīšanās ir lielāka. Tas skaidrojams ar to, ka sākumā ir apgrūtināta mitruma piekļuve paraugiem ar hitozāna piedevu paaugstināto hidrofobo īpašību dēļ. Makulatūras ar 2% hitozāna piedevu elementu analīzes uzrādīja 0,44% N saturu paraugā pirms kompostēšanas un 1,18% N saturu pēc 2 nedēļu kompostēšanas. Tas norāda uz destruktīvo procesu norisi un slāpekļa deponēšanos kompostēšanas laikā. Tas pierāda, ka kompostēšana ir efektīva un makulatūras – dabas polimēra materiāls ir kompostējams, turklāt papildina kompostu ar slāpekli, ko var izmantot augsnes mēslošanai.

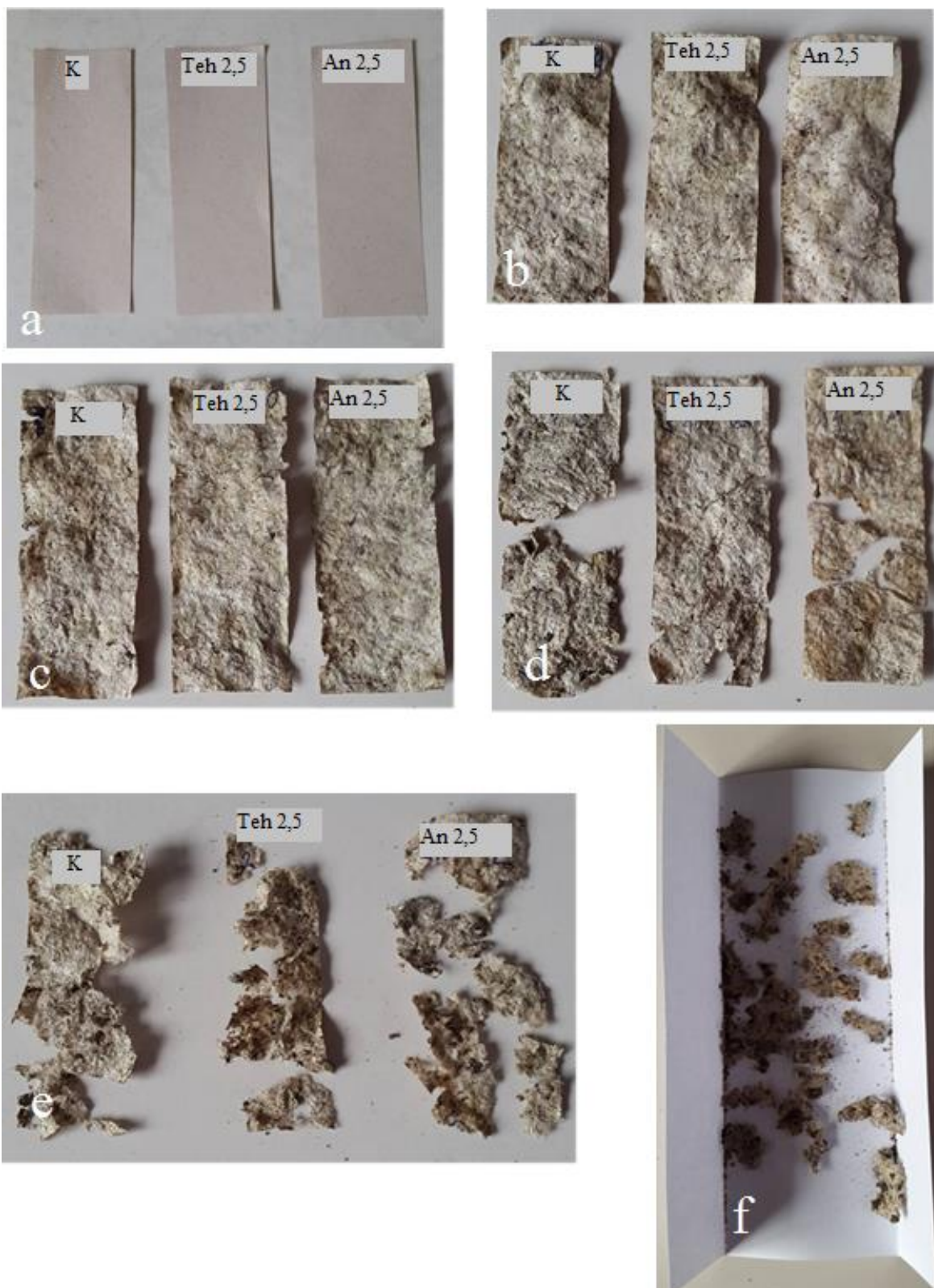
Makulatūras paraugu sadalīšanās dārza kompostā

	Hitozāna daudzums, % pret šķiedru masu	Masas zudumi, %		
		5dn	10dn	15dn
Kontroles paraugs bez piedevām	0	17.5	21.9	36
Et, pH 7,5, ķim	2,5	16.8	23.4	39
	3	13.0	29.7	40
Et, pH 7,5, An	2,5	16.4	29.6	40
	3	15.7	29.5	40
Et, pH 7,5, Teh	2,5	20.0	31.4	41
	3	9.4	27.4	38

Kā redzams 3.20. attēlos vizuāla destrukcija ir novērojama pēc 10 dienām un 15 dienām.

Attēlā 3.20. e) redzams, ka parauga destrukcija notikusi tik lielā apmērā, ka gravimetriska analīze vairs nav precīza, jo nav iespējams kompostā atrast visus nesadalījušos paraugus. Attēlā 3.20. f) redzams, ka pēc 25 dienām ir novērojamas stabilas sairšanas pazīmes, bet pēc 30-40 dienām paraugi bija sairuši tik tālu, ka vairs nebija izdalāmi no komposta.

Iegūtie rezultāti ir salīdzināmi ar cita autora darbu¹⁵⁵, kur tika noteikta iepakojamā papīra parauga ar hitozāna pārklājumu biosadalīšanās. Citu autoru darbā gravimetriski tika noteikta biosadalīšanās pēc 3; 7; 15; 30 dienām, iegūstot rezultātus, ka biosadalīšanās pakāpe augsnē pēc 30 dienām ir apmēram 40%¹⁵⁵. Promocijas darba pētījumā šāda sadalīšanās pakāpe tiek sasniegta pēc 15 dienām kompostā. Komposts ir agresīvāks kā augsne, tāpēc sadalīšanās notiek ātrāk.



3.20. att. Makulatūras atlējumu biosadalīšanās kompostā vizuālais novērojums;
 a) pēc 0 dienā, b) pēc 5 dienām, c) pēc 10 dienām, d) pēc 15 dienām, e) pēc 20 dienām, f)
 pēc 25 dienām. Attēlā izmantotie apzīmējumi – K – kontroles paraugs; Teh 2,5 – makulatūras
 paraugs ar 2,5% tehnisko hitozānu etiķskābē, An 2,5% - makulatūras paraugs ar 2,5%
 analītiski tīru hitozānu etiķskābē

3.5.4. Antimikrobiālās īpašības

Papīra makulatūras atlējumiem ar molekulārā hitozāna piedevu tika testētas antimikrobiālā aktivitāte uz *Escherichia coli* ATCC 25922 un *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 kultūrām. Testam tika izvēlēti paraugi ar hitozāna 2,5% daudzumu pret makulatūras šķiedru masu.



3.21. att. Makulatūras atlējumu ar hitozāna piedevu atimikrobiālītātes vizuālais novērojums; a) iedarbība uz *Escherichia coli* ATCC 25922, b) iedarbība uz *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, c) iedarbība uz *Escherichia coli* ATCC 25922 kontaktvietā. Attēlā izmantotie apzīmējumi – 1 ir paraugs Et, pH 7,5, ķim, 2 ir paraugs Et, pH 7,5, Teh (hitozāna daudzums – 2,5% pret šķiedru masu).

Kā redzams 3.21. a) un b) attēlos, makulatūras paraugiem ar hitozāna piedevu nav novērojama inhibīcijas zona, kas uzrādītu antibakteriālas īpašības. Citu autoru darbos^{151,163,203,205} ir uzsvērtas hitozāna antimikrobiālās īpašības, par ko liecina inhibīcijas zona, vai antimikrobiālās īpašības parauga kontakta vietā^{151,163,203,205}, ko var novērot arī promocijas darba pētījuma 3.21. c) attēlā.

Papīra makulatūras atlējumu paraugi ir plāni un hitozāna daudzums uz virsmas laukumu ir neliels, tāpēc antimikrobiālās īpašības ir novērojamas tikai kontaktvietā.

3.5.5. Kopsavilkums par makulatūras atlējumu īpašībām

Molekulārā hitozāna piedeva pie atlējumu formēšanās viegli sārmainā vidē uzlabo makulatūras atlējumu mitrumizturību 7,3-9,3 reizes un samazina ūdens sorbciju par 55-85% atkarībā no hitozāna parauga. Skābā vidē hitozāns būtiski neietekmē papīra makulatūras atlējumu īpašības. Hitozāna piedevas optimālais daudzums ir 2,5% pret šķiedru masu, jo lielāks hitozāna daudzums vairs būtiski neuzlabo makulatūras atlējumu īpašības. Hitozāns uzlabo makulatūras atlējumu īpašības pateicoties hitozāna aminogrupas spējai veidot jonu saites un stiprākas ūdeņraža saites ar celulozes hidroksilgrupām, un polielektrolītu kompleksus ar celulozes skābes grupām, makulatūrā esošajām piedevām un hemicelulozēm. Jo lielāka hitozāna deacitilēšanas pakāpe, jo vairāk brīvu aminogrupu, kas var veidot ķīmiskās saites ar celulozes šķiedrām un uzlabot šķiedru atlējumu īpašības.

Lai panāktu maksimālu papīra paraugu īpašību uzlabošanu, jānodrošina hitozāna piedevas pievienošana un iedarbība ar šķiedru suspensiju skābā vidē zem pH 6,0. Skābā vidē tiek protonēta hitozāna aminogrupa un ir iespējams veidoties jonu saitēm un polielektrolītu kompleksiem. Pirms šķiedru formēšanas uz sietiem un jebkurā papīra parauga veidošanas cikla daļā, kur veidojas notekūdeņi, jāseko, lai pH vide būtu viegli sārmaina, tādējādi nodrošinot, ka hitozāns izgulsnējas uz celulozes šķiedrām, veidojot ķīmiskās saites, un neaizplūst ar notekūdeņiem.

Tālākiem pētījumiem presētā makulatūras iepakojamā materiāla prototipa – olu kastīšu izstrādei ekonomisku apsvērumu dēļ tika izvēlēts tehniskais hitozāns, kas šķīdināts 1% etiķskābē 2,5% daudzumā pret šķiedru masu, kas iepriekšējos pētījumos tika noteikts kā optimālais daudzums, lai maksimāli uzlabotu papīra īpašības.

3.6. Otrreiz pārstrādāta papīra iepakojamā materiāla prototipa īpašības

Pētījuma ietvaros maza izmēra ražotnē SIA V.L.T. Valmierā no makulatūras masas iegūtā presētā kartona iepakojamā materiāla prototipam tika noteikta stiepes pretestība, gaisa caurlaidība, mitrumizturība, antimikrobiālās īpašības un novērota biosadalīšanās kompostējot, kas ir būtiskas īpašības iepakojamajam materiālam. Prototips tika salīdzināts ar tirgū esošajiem analogiem.

Tika izvēlēti trīs tirgū esoši analogi – presētā papīra olu kastītes, kas gatavotas no otrreiz pārstrādāta papīra. Analogi tika apzīmēti ar A (SIA V.L.T.), B un C (konkurentu ražotas olu kastītes). Analogi izvēlēti pēc gramāžas līdzvērtīgi prototipam, lai savstarpēji

būtu salīdzināmi. Jāatzīmē, ka analogu gadījumā nav zināms, kādas īpašību uzlabojošās piedevas ir izmantotas.

3.6.1. Prototipa fizikāli-mehāniskās īpašības

Kā redzams no 3.12. tabulā dotajiem rezultātiem B analogs kļūdu robežās uzrāda līdzīgu stiepes indeksa vērtību kā prototipa paraugs. B parauga mitrumizturība ir viszemākā, un tā ir 8,5 reizes mazākā kā prototipa paraugam. A un C analogiem, kuriem ir tikai par 20-25% zemāka mitrumizturība, ir vienlaicīgi 2 reizes zemāka izturība sausā stāvoklī kā prototipam.

3.12. tabula

Prototipa un tirgū esošā analoga fizikāli mehāniskās īpašības un gaisa caurlaidība

Paraugs	Gramāža, g m ⁻²	Stiepes indekss, Nm g ⁻¹		Gaisa caurlaidība, ml min ⁻¹
		sausš	Mitrs	
A	428 ± 7	3,5 ± 0,2	2,52 ± 0,13	610 ± 12
B	593 ± 9	5,41 ± 0,13	0,43 ± 0,08	635 ± 21
C	455 ± 4	3,3 ± 0,3	2,3 ± 0,2	628 ± 14
Prototips	514 ± 6	6,3 ± 0,4	3,8 ± 0,3	630 ± 17

3.12. tabulā redzams, ka hitozāna piedeva ir nodrošinājusi lielāku stiepes indeksa vērtību olu kastīšu prototipam salīdzinot ar tirgū esošiem analogiem. Olu kastīšu paraugs ir poraināks, tāpēc hitozāna piedevai ir vairāk starpšķiedru telpas, kur veidot ūdeņraža saites un hitozāna plēves. Iegūtais olu kastīšu prototips uzrāda labākas mehāniskās un mitrumizturības īpašības kā tirgū esošie analogi.

Gaisa caurlaidības īpašības prototipam ir līdzvērtīgas ar tirgū esošajiem analogiem. Kā tika noskaidrots (3.12. tabula), hitozāna šķīduma piedeva būtiski neietekmē parauga gaisa caurlaidību.

Pētījumā izmantotās iekārtas nebija funkcionāli piemērotas, lai noteiktu olu kastīšu ūdens sorbcijas īpašības, tāpēc tika izmantots vizuāls novērojums.

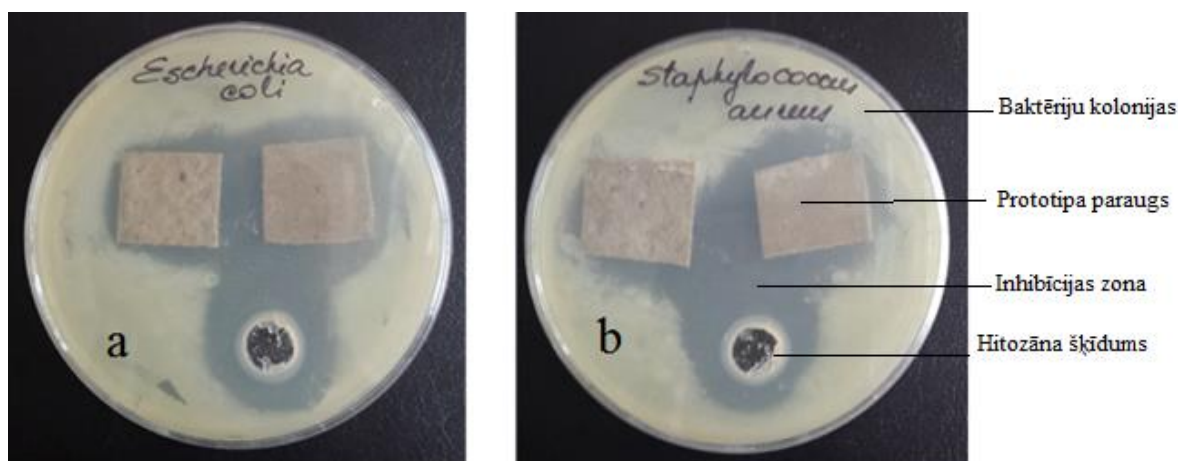
3.22. attēlā redzams, ka ūdens neslapina prototipa parauga virsmu. Vizuāli tika novērots, ka pirmās samitrināšanās pazīmes parādījās pēc apmēram 3-5 minūtēm.



3.22. att. Otrreiz pārstrādātā papīra presētā kartona iepakojamā materiāla prototipa virsmas samitrināšanās vizuālais novērojums pēc 1 minūtes

3.6.2. Prototipa antimikrobiālās īpašības

Izstrādātais presētā kartona olu kastīšu prototips uzrādīja antimikrobiālās īpašības. Kā redzams 3.23. attēlā, ap prototipa paraugiem redzamas inhibīcijas zonas.



3.23. att. Izstrādātā olu kastīšu prototipa antibakteriālo īpašību vizuālais novērojums; a) iedarbība uz *Escherichia coli* ATCC 25922, b) iedarbība uz *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

Prototipam ir spēcīgākas antibakteriālās īpašības pret *Escherichia coli* kultūru, bet antibakteriālās īpašības uzrāda arī pret *Staphylococcus aureus* kultūru. Prototipa paraugs uzrāda labākas antibakteriālās īpašības nekā 3.5. nodaļā apskatītie makulatūras atlējumi ar hitozāna piedevu. Tas izskaidrojams ar to, ka prototips ir ievērojami biežāks un poraināks. Tas nozīmē, ka uz virsmas laukuma vienību ir vairāk hitozāna molekulu, kas var iedarboties uz mikroorganismiem, un iedarbības efekts izplatās ārpus parauga. Citiem tirgū esošiem presētā papīra izstrādājumiem (paraugu analogiem A; B; C) – olu kastītēm – antimikrobiālās īpašības netika novērotas.

3.6.3. Prototipa biosadalīšanās

Tika noteikta prototipa un tirgū esošo olu kastīšu analogu biosadalīšanās ātrums. Salīdzinoši analogi tika izvēlēti – analogs A, kam ir lielāka mitrumizturība, bet zemāka izturība sausā stāvoklī, un analogs B, kam ir vāja mitrumizturība, bet augstāks stiepes indeksa vērtības rādītājs sausā stāvoklī.

3.13. tabula

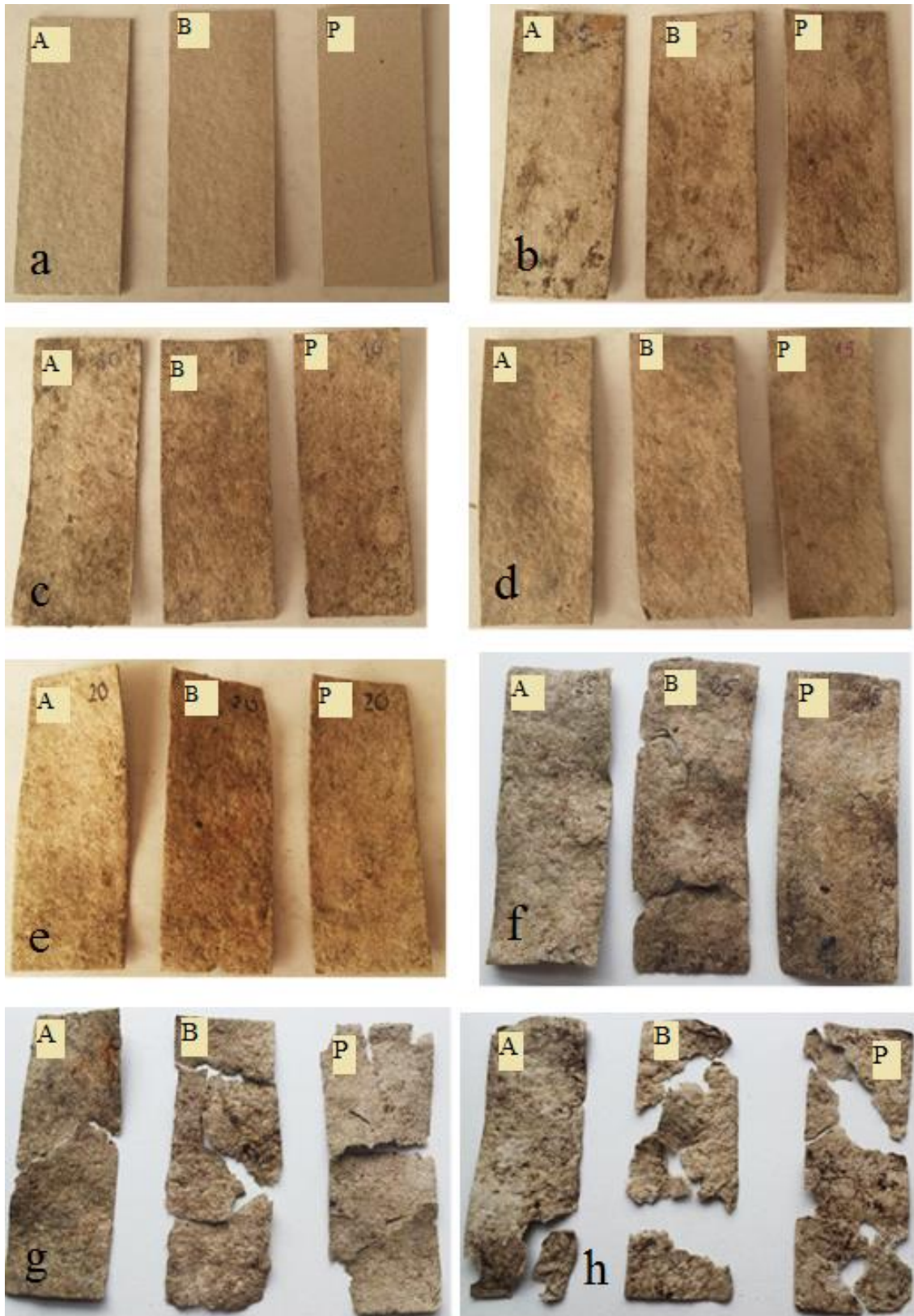
Izstrādātā olu kastīšu prototipa un tirgū esošo analogu biosadalīšanās gravimetriskais izvērtējums

	Masas zudumi, %						
	5dn	10dn	15dn	20dn	25dn	30dn	35dn
A	9	20	32	42,5	55	69	84
B	11,5	21,5	34	43	50	65	79
Prototips	8,5	19	30	40,5	50	71	85

Iegūtie gravimetriskās testēšanas rezultāti (3.13.tabula) rāda, ka pēc 5 dienām kompostā olu kastīšu paraugi ir sadalījušies par 10%. Prototipa un A analoga sadalīšanās sākotnēji ir lēnāka apgrūtinātas mitruma piekļuves dēļ.

Pēc 30 dienām paraugu masas zudums ir 65-70%, bet pēc 35 dienām – 80-85%, pēc 40 dienām sadalīšanās pakāpe ir tuvu 95-100%, kas ir novērojams vizuāli, taču gravimetriski vairs nav precīzi konstatējams, jo nav iespējams no komposta precīzi izdalīt visas nesadalījušās sīkās parauga daļiņas. Būtiskas atšķirības starp prototipu un tirgū esošiem analogiem netika konstatētas.

Kā redzams 3.24. a)-f) attēlos, destrukcija novērojama jau pēc 20-25 dienām kompostā. Pēc 30-35 dienām kompostā (6.3.1. g)-h) attēli) paraugu destrukcija notikusi tik lielā apmērā, ka gravimetriska analīze vairs nav precīza, jo pieļaujams, ka nav iespējams kompostā atrast visus nesadalījušos paraugus. 3.27. h) attēlā redzams, ka pēc 35 dienām kompostā ir novērojamas stabilas sairšanas pazīmes, bet pēc 40 dienām kompostā paraugi bija sairuši tik tālu, ka vairs nebija izdalāmi no tā.



3.24. att. Olu kastīšu paraugu biosadalīšanās kompostā vizuālais novērojums;
 a) pēc 0 dienām, b) pēc 5 dienām, c) pēc 10 dienām, d) pēc 15 dienām, e) pēc 20 dienām,
 f) pēc 25 dienām, g) pēc 30 dienām, h) pēc 35 dienām. Attēlā izmantotie apzīmējumi – A un B
 ir tirgū esošo analoģu olu kastīšu paraugi, P ir pētījumā izstrādātais prototips.

3.7. Matemātiskā modeļa piemeklēšana šķiedru atlējumu īpašību raksturošanai atkarībā no pievienotā hitozāna daudzuma

Pētījumā iegūto rezultātu skaidrošanai tiek izmantotas lineāras sakarības, lai skaidrāk uzsvērtu pievienoto piedevu apgabalu, kur atlējumu īpašības ir būtiski atkarīgas no pievienotā hitozāna daudzumu un apgabalu, kur atlējumu īpašību izmaiņas vairs nav būtiski atkarīgas no pievienotā hitozāna daudzuma. Īpašību izmaiņu būtiskumu no pievienotā hitozāna daudzuma aprēķina ar EXCEL data regression funkciju.

3.7.1. Eksponenciālās funkcijas vienādojums

Apstrādājot datus, tika novērots, ka rezultātu grafiku būtu iespējams aprakstīt ar eksponenciālo vienādojumu “ e^{-x} ”, izmantojot 3 parametrus. Tika izveidots vienādojums 3.1.

$$y = B - (B - S)e^{-Kx}, \text{ kur} \quad (3.1.)$$

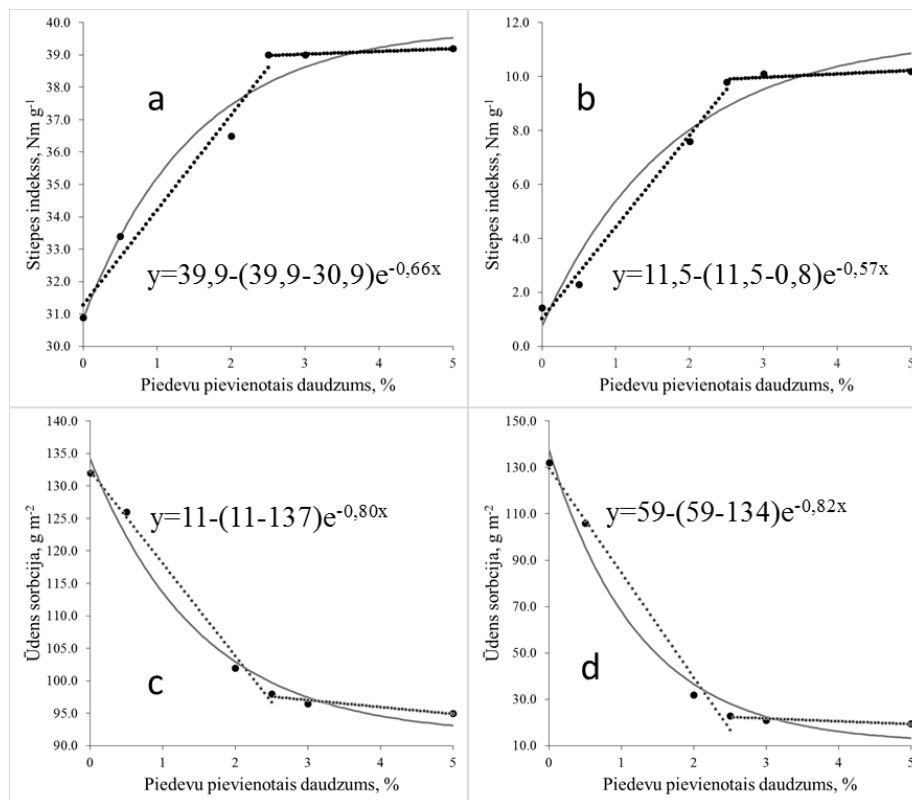
S – sākuma vērtība

B – beigu vērtība

K – funkcijas konstante

Izmantojot EXCEL data Solver, tika piemeklēti funkcijas optimālie parametri, kas nodrošina vismazāko funkcijas standartnovirzi Sn. Lai noteiktu, vai ir pamatoti izvēlēties eksponenciālo vienādojumu rezultātu aprakstīšanai, tika aprēķināts divu lineāro funkciju vidējā svērtā standartnovirzes vērtība un salīdzināta ar eksponenciālās funkcijas standartnovirzes vērtību. Visu standartnoviržu salīdzinājums apskatāms **6. pielikumā**.

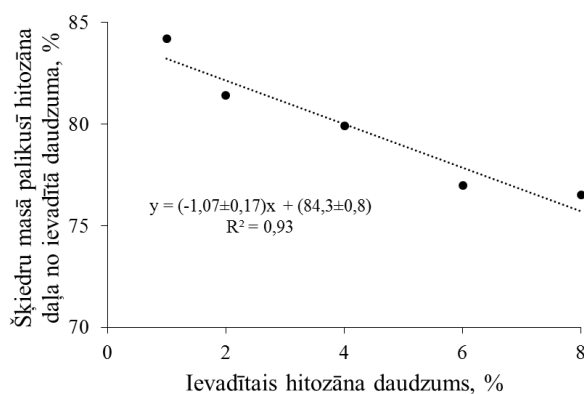
Lai arī aprēķināto funkciju standartnoviržu vērtības ir ļoti līdzīgas, 3.25. attēlā var redzēt, ka eksponenciālās funkcijas vienādojums vizuāli precīzi neapraksta īpašību atkarību no pievienotā hitozāna daudzuma. Vislielākā novirze ir tieši lūzuma punktā, jeb punktā, pēc kura hitozāna piedevas pievienošana vairs būtiski neietekmē atlējumu īpašību izmaiņas. Visos gadījumos eksperimentālais punkts pie hitozāna daudzuma 2,5% ir pretējā pusē no eksponences grafika, kā eksperimentālie punkti pie 0,5 un 5%. Šī iemesla dēļ, eksponenciālās funkcijas lietojums atlējumu īpašību atkarības no hitozāna piedevas raksturošanai nav pamatots. Visu eksponenciālo funkciju aprēķinātie parametri apkopoti **7. pielikumā**.



3.25. att. Eksponenciālās funkcijas un divu lineāru funkciju izmantošana rezultātu aprakstīšanai piemēri: makulatūras atlējumu – stiepes indeksa vērtības atkarība a) sausā stāvoklī Et-pH-7,5-Ķim; b) mitrā stāvoklī Et-pH-7,5-Teh; – ūdens sorbcijas vērtības atkarība c) Et-pH-7,5-An; d) Et-pH-4,5-Ķim.

3.7.2. Matemātiskā sorbcijas modeļa izmantošana

Hitozāna noturību šķiedrās apraksta 3.26. attēlā redzamais grafiks, kas izveidots pēc 3.3. nodaļas 3.8. tabulas datiem.



3.26. att. Hitozāna noturība šķiedrās atkarībā no ievadītā hitozāna daudzuma

Hitozāna noturība šķiedrās nav atkarīga tikai no hitozāna sorbcijas uz celulozes šķiedrām, bet arī no spējas veidot hitozāna plēves starp celulozes šķiedrām. Hitozāna plēves

veidojas, pateicoties ūdeņraža saitēm starp hitozāna molekulām, šīs saites ir tādas pašas kā ūdeņraža saites starp celulozes molekulām un šķiedrām, tāpēc plēvju veidošanās būtiski neuzlabo šķiedru atlējumu īpašības, īpaši mitrā stāvoklī.

Šķiedru atlējumu īpašību izmaiņas nodrošina hitozāna spēja veidot stipras ķīmiskas saites ar celulozes šķiedrām. Atlējumu gatavošana notiek ūdens vidē, kur celuloze ir šķiedru suspensijas veidā un pievienotais hitozāns ir šķīduma veidā. Var uzskatīt, ka notiek hitozāna sorbcija no šķīduma uz šķiedru virsmas. Sorbciju no šķīduma uz cietas vielas virsmas var aprakstīt ar Lengmīra vienādojumu 3.2.

$$a = \frac{a_{oo}KC}{1+KC}, \text{ kur} \quad (3.2.)$$

a – sorbētais hitozāna daudzums, % jeb g/100g

a_{oo} – maksimālā sorbcijas kapacitāte, %

K – sorbcijas līdzsvara konstante

C – hitozāna līdzsvara masas koncentrācija, g L⁻¹

Var uzrakstīt sorbcijas bilances vienādojumu 3.3.

$$a * m + V * C = x * m, \text{ kur} \quad (3.3.)$$

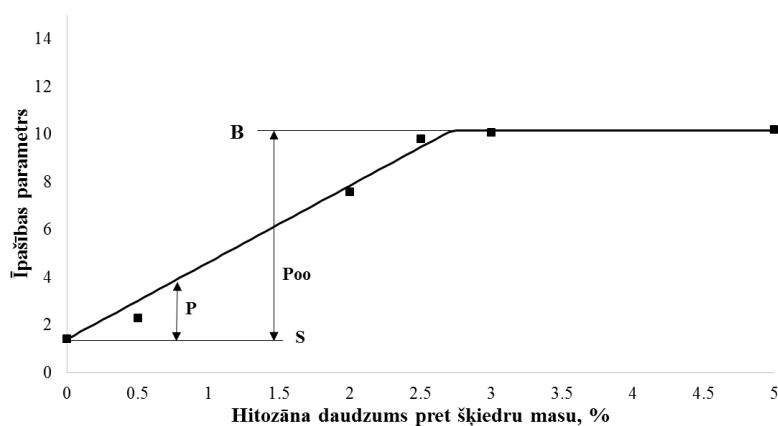
a – sorbētais daudzums, %

m – papīra šķiedru masa, g

C – hitozāna līdzsvara masas koncentrācija, g L⁻¹

V – reakcijas tilpums, L

x – pievienotā hitozāna masas attiecība % pret šķiedru masu



3.27. att. Parametra P izvēle sorbcijas vienādojumam

Tālākiem aprēķiniem izvēlas parametru P jeb ΔP , kas apraksta mērītās īpašības izmaiņas no sākuma vērtības S ($x=0$) līdz beigu vērtībai – B . P mērvienība ir $[\text{Nm g}^{-1}]$ atlējumu stiepes indeksa gadījumā un $P - [\text{g m}^{-2}]$ atlējumu ūdens sorbcijas gadījumā. Lai veiktu aprēķinus – Legmīra vienādojuma sorbēto daudzumu a un sorbcijas maksimālo kapacitāti (attiecīgi a_{oo} un P_{oo}) izsaka kā (3.4.):

$$a = \frac{P}{\alpha}, \text{ kur} \quad (3.4.)$$

a – sorbētais daudzums, % pret šķiedru masu

P – šķiedru atlējuma īpašību mērāmā parametra izmaiņas, Nm g^{-1} vai g m^{-2}

α – proporcionalitātes koeficients starp mērāmā parametra izmaiņas (P) un adsorbciju (a), Nm g^{-1} vai g m^{-2}

Bilances vienādojumā $a * m + V * C = x * m$ ievieto formulu 3.4. un veic pārrēķinus 3.5. , lai ar vienādojumu izteiktu līdzsvara koncentrāciju.

$$\frac{P}{\alpha} * m + V * C = x * m \quad (3.5)$$

$$C = \frac{m}{V} \left(x - \frac{P}{\alpha} \right)$$

Legmīra vienādojumu $a = \frac{a_{oo}KC}{1+KC}$, var uzrakstīt kā $P = \frac{P_{oo}KC}{1+KC}$. Līdzsvara koncentrāciju no vienādojuma 3.5. ievieto Legmīra vienādojumā un veic pārrēķinus 3.6.:

$$P = \frac{P_{oo} \frac{Km}{V} \left(x - \frac{P}{\alpha} \right)}{1 + \frac{Km}{V} \left(x - \frac{P}{\alpha} \right)} \quad (3.6.)$$

$$P = \frac{P_{oo} Km \left(x - \frac{P}{\alpha} \right)}{V + Km \left(x - \frac{P}{\alpha} \right)}$$

$$PV + Km x P - \frac{Km P^2}{\alpha} = P_{oo} x - \frac{P_{oo}}{\alpha}$$

$$\frac{P^2}{\alpha} + P_{oo} x - \frac{P_{oo}}{\alpha} P - x P - \frac{PV}{Km} = 0$$

$$P^2 + \alpha P_{oo} x - P_{oo} P - \alpha x P - \alpha \frac{PV}{Km} = 0$$

Atrisinā kvadrātvienādojumu:

$$P = \frac{P_{oo} + \alpha x + \frac{\alpha V}{Km} - \sqrt{(P_{oo} + \alpha x + \frac{\alpha V}{Km})^2 - 4\alpha x P_{oo}}}{2} \quad (3.7.)$$

P_{oo} aizstāj ar $\alpha \cdot a_{oo}$; $\frac{V}{Km}$ izsaka kā r , jo celulozes masa un reakcijas tilpums visos eksperimentos nemainās (vienādojuma konstante), iegūstam funkcijas vienādojumu 3.8.:

$$P = S + \frac{\alpha a_{oo} + \alpha x + \alpha r - \sqrt{(\alpha a_{oo} + \alpha x + \alpha r)^2 - 4\alpha x \alpha a_{oo}}}{2} \quad (3.8.) \text{ vai}$$

$$y = S + \alpha \frac{a_{oo} + x + r - \sqrt{(a_{oo} + x + r)^2 - 4\alpha x a_{oo}}}{2}$$

Pēc iegūtās funkcijas vienādojuma tika aprakstīta šķiedru atlējumu īpašību atkarība no hitozāna daudzuma (2.28. attēls), ar EXCEL data Solver optimizējot funkcijas parametrus, lai iegūtu vismazāko funkcijas standartnovirzi S_n . Funkcijas izteikšanai lieto 4 parametrus:

a_{oo} – šķiedru sorbcijas kapacitāte, % pret šķiedru masu

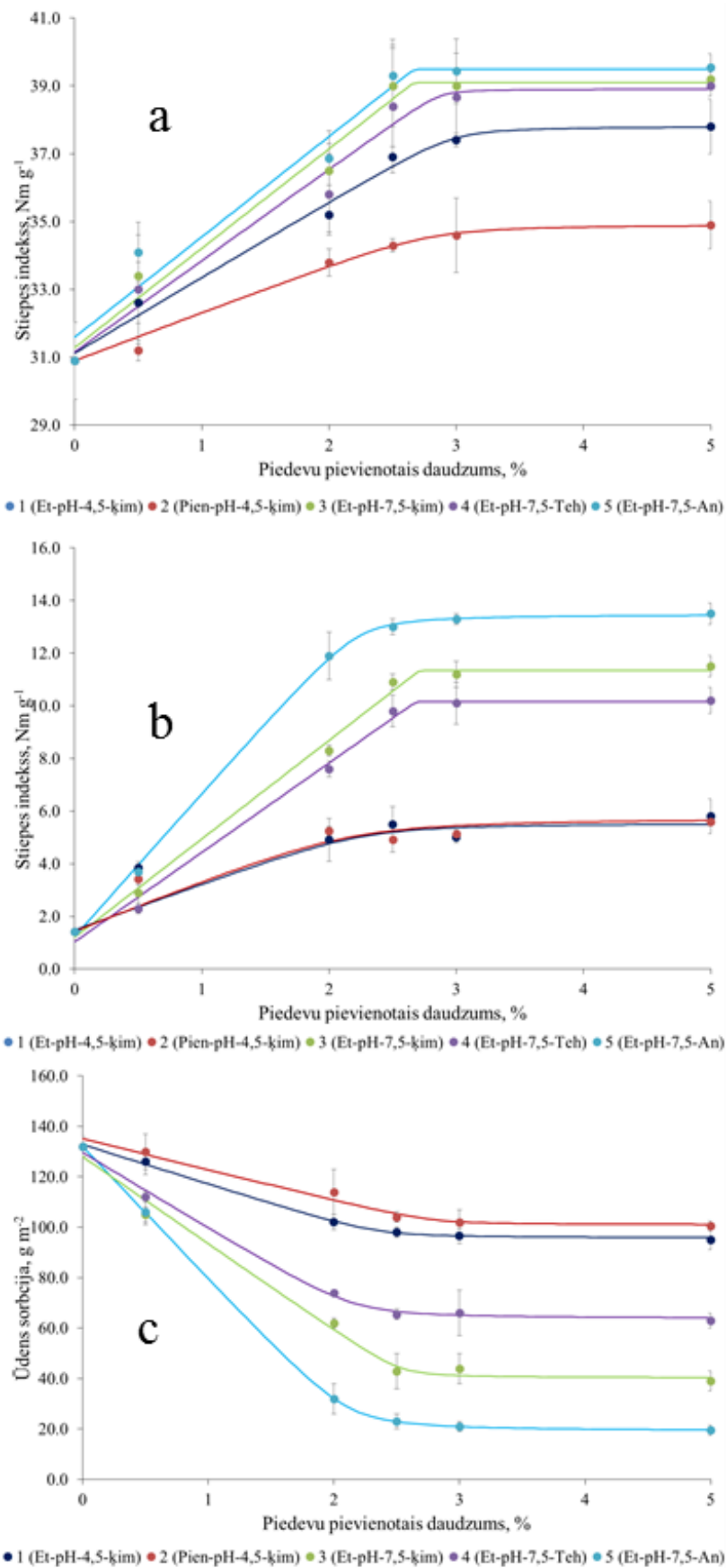
r – funkcijas konstante, kas satur sorbcijas līdzsvara konstantes apgriezto lielumu

$$r = \frac{V}{Km}$$

α – proporcionalitātes koeficients, $Nm \text{ g}^{-1}$ vai $g \text{ m}^{-2}$

S – sākuma vērtība jeb mērāmā parametra vērtība pie $x=0$

Iegūto rezultātu aprakstošie funkcijas grafiki apkopoti 3.28 attēlā.



3.28. att. Makulatūras šķiedru atlējumu īpašību atkarība no hitozāna daudzuma, kas palicis šķiedrās, aprakstīts ar sorbcijas vienādojumu a) stiepes stiprība sausā stāvoklī; b) stiepes stiprība mitrā stāvoklī; c) ūdens sorbcija

Rezultātu aprakstošo funkciju parametri apkopoti 3.14 tabulā.

Pēc 3.14 tabulas datiem ir redzams, ka šķiedru maksimālā sorbcijas kapacitāte ir robežās no 2,1 līdz 2,9%, kas raksturo hitozāna un šķiedru masas attiecību izteiktu procentos, kas sorbējas uz šķiedru virsmas, uzlabojot šķiedru atlējumu īpašības. Vidējā šķiedru sorbcijas kapacitātes, kas aprēķināta no 3.14. tabulas rezultātiem, ir $2,62 \pm 0,12\%$ hitozāna, rēķinot pret šķiedru masu. Pēc sorbcijas funkcijas aprēķiniem iegūtā sorbcijas kapacitātes vērtība sakrīt ar eksperimentāli atrasto optimālo hitozāna daudzumu. Pievienot šķiedru masai vairāk kā 2,5-2,6% hitozāna nav ekonomiski pamatoti.

3.14. tabula

Šķiedru atlējumu īpašību atkarības no pievienotā hitozāna daudzuma aprakstošās funkcijas parametri

Nosakāmais parametrs	Piedeava	α , Nm g ⁻¹ vai g m ⁻²	a_{00} , %	R	S
Stiepes indekss sausā stāvoklī	Et, pH 4,5, ķīm	2,20	2,92	0,01	31,10
	Pien, pH 4,5, ķīm	1,60	2,70	0,35	30,70
	Et, pH 7,5, ķīm	2,90	2,66	0,0	31,30
	Et, pH 7,5, An	3,00	2,67	0,00	31,60
	Et, pH 7,5, Teh	2,70	2,87	0,00	31,15
Stiepes indekss mitrā stāvoklī	Et, pH 4,5, ķīm	1,80	2,28	0,04	1,5
	Pien, pH 4,5, ķīm	2,0	2,19	0,076	1,4
	Et, pH 7,5, ķīm	3,70	2,71	0,0	1,2
	Et, pH 7,5, An	5,50	2,23	0,01	1,2
	Et, pH 7,5, Teh	3,40	2,68	0,0	1,0
Ūdens sorbcija	Et, pH 4,5, ķīm	-15,8	2,35	0,017	133
	Pien, pH 4,5, ķīm	-12,3	2,77	0,013	135
	Et, pH 7,5, ķīm	-34,6	2,53	0,005	128
	Et, pH 7,5, An	-53,2	2,13	0,016	132
	Et, pH 7,5, Teh	-30,3	2,17	0,019	129

3.14 tabulā un 3.28. attēlā aprakstot funkcijas vienādojumus, kā šķiedru atlējumu īpašību ietekmējošais faktors ir izvēlēts pieliktā hitozāna daudzums. Lai iegūtos rezultātus uzskatītu par korektiem, tika aprakstītas arī funkcijas, uz x ass norādot hitozāna daudzumu, kas ir palicis šķiedru masā sārmainā vidē, veicot pārrēķinus pēc 3.26. attēla.

3.15 tabulā ir apkopoti funkcijas parametri, kas iegūti, aprēķinos izmantojot hitozāna daudzumu, kas palicis šķiedru masā.

Šķiedru atlējumu īpašību atkarības no hitozāna daudzuma, kas palicis šķiedru masā, aprakstošās funkcijas parametri

Nosakāmais parametrs	Piedeava	α , Nm g ⁻¹ vai g m ⁻²	a_{00} , %	r	S
Stiepes indekss sausā stāvoklī	Et,pH 7,5, ķim	3,6	2,17	0,0	31,1
	Et, pH 7,5, An	3,6	2,17	0,0	31,6
	Et, pH 7,5, Teh	3,3	2,33	0,002	31,1
Stiepes indekss mitrā stāvoklī	Et,pH 7,5, ķim	4,6	2,21	0,0	1,2
	Et, pH 7,5, An	6,7	1,83	0,008	1,2
	Et, pH 7,5, Teh	4,2	2,18	0,00	1,0
Ūdens sorbcija	Et,pH 7,5, ķim	-42,2	2,07	0,002	128
	Et, pH 7,5, An	-64,1	1,76	0,01	132
	Et, pH 7,5, Teh	-48,6	1,45	0,079	132

Koriģētās funkcijas grafiskie attēli redzami **8. pielikumā**. Ja aprēķinu veic pēc tā, cik hitozāna palicis šķiedru masā, tad 3.15. tabulā redzams, ka maksimālā sorbcijas kapacitāte ir robežās no 1,5-2,3% hitozāna pret šķiedru masu. Vidējā sorbcijas kapacitātes ir $2,02 \pm 0,09\%$ hitozāna pret šķiedru masu. Kā noskaidrots iepriekš 3.29. attēlā apmēram 80% no pievienotā hitozāna paliek šķiedru masā. Apkopojot iegūtos rezultātus, var secināt, ka šķiedru maksimālā sorbcijas kapacitāte ir $\sim 2\%$ (2g/100g) hitozāna pret šķiedru masu, kas atbilst $\sim 2,5\%$ (2,5g/100g) pievienotā hitozāna daudzumam pret šķiedru masu.

3.7.3. Kopsavilkums par funkciju matemātisko modeļu piemeklēšanu

Rezultātu aprakstīšanai tika izvēlētas divas lineārās funkcijas, lai skaidrāk uzsvērtu apgabalu, kur šķiedru atlējumu īpašības ir būtiski atkarīgas no pievienotā hitozāna daudzuma, un apgabalu, kur hitozāna pievienošana vairs būtiski neuzlabo šķiedru atlējumu īpašības.

Piemeklējot atbilstošo matemātisko modeļu, kas apraksta šķiedru atlējumu atkarību no pievienotā hitozāna daudzuma visā izvēlētajā apgabalā ar vienu funkciju, tika izmēģināts eksponences vienādojums ar 3 parametriem. Lai arī eksponences funkcijas standartnovirze bija līdzīga ar divu lineāro funkciju vidējās svērtās standartnovirzes vērtību, vizuāli bija novērojams, ka eksponences vienādojums veiksmīgi neapraksta lūzuma punktu.

Veiksmīgākais matemātiskais modelis tika atrasts, par pamatu ņemot hitozāna ķīmisko sorbciju uz šķiedru virsmas. Balstoties uz Lengmīra sorbcijas vienādojumu, tika piemeklēti parametri, kas dod iespēju aprakstīt iegūtos rezultātus ar vienu funkciju. Pēc atrastās funkcijas tika aprēķināts šķiedru sorbcijas kapacitāte, kas ir $\sim 2,5\%$ pievienotā

hitozāna daudzuma pret šķiedru masu jeb $\sim 2\%$ hitozāna no šķiedru masas, kas palicis šķiedru atlējumā. Pēc matemātiskā modeļa atrastā maksimālā sorbcijas kapacitātes ir atbilstoša eksperimentāli ar divām lineārajām funkcijām atrastajam optimālajam hitozāna daudzumam no šķiedru masas, kas maksimāli uzlabo šķiedru atlējumu īpašības.

SECINĀJUMI

1. Izgatavots makulatūras šķiedru presētā kartona iepakojamais materiāls ar hitozāna piedevu, nemainot esošo ražošanas tehnoloģiju, kas uzrāda par 15% lielāku stiepes izturību un par 35% izteiktāku mitrumizturību kā tirgū esošie analogi, turklāt prototipam piemīt antimikrobiālas īpašības un tas kompostā sadalās ~40 dienās.
2. Izstrādāta jauna mikro-nanocelulozes iegūšanas metode, izmantojot priekšapstrādi ar amonija persulfātu skābā vidē. M-NC, kas izgatavota ar jaunizstrādāto oksidēšanas priekšapstrādes metodi, ietekme uz celulozes šķiedru atlējumu īpašībām ir par ~10% efektīvāka kā citiem M-NC paraugiem.
3. Mikro-nano celuloze, atkarībā no izvēlētā M-NC parauga, uzlabo celulozes šķiedru atlējumu stiepes izturību par 20-30%, caurspiešanas stiprību par 15%, mitrumizturību par 50-70% un samazina atlējumu ūdens sorbciju par 10-30%, gaisa caurlaidību par 50-60% un ūdens tvaika caurlaidību par 15-25%, salīdzinot ar kontroles paraugu.
4. Hitozāna mikro-nanodaļiņu izmantošana celulozes šķiedru atlējumu sistēmā paaugstina stiepes indeksa vērtību par 30%, mitrumizturību par 90%, un samazina ūdens sorbcijas vērtību par 90%, gaisa caurlaidību par 75% un ūdens tvaika caurlaidību par 10%, salīdzinot ar kontroles paraugu.
5. Molekulārā hitozāna piedeva uzlabo celulozes šķiedru atlējumu mitrumizturību 3,5 reizes, mehānisko izturību par 15% un samazina ūdens sorbciju par 50%, bet praktiski neietekmē celulozes atlējumu gaisa un ūdens tvaika caurlaidību.
6. Molekulārā hitozāna piedeva paaugstina makulatūras šķiedru atlējumu stiepes indeksa vērtību par 20-30%, mitrumizturību 7-9 reizes un samazina ūdens sorbciju par 50-80%.
7. Ar sorbcijas matemātiskā modeļa funkcijas palīdzību aprēķinātās šķiedru sorbcijas kapacitāte hitozānam ir ~2,5%, kas atbilst eksperimentāli noteiktajam optimālajam hitozāna daudzumam pret šķiedru masu.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- (1) The Statistic Portal. Production volume of paper and cardboard worldwide 2006 to 2013. <http://www.statista.com/statistics/270314/production-of-paper-and-cardboard-in-selected-countries/> (skatīts 19.01.2016.).
- (2) Confederation of European Paper Industry. Production of paper and board in Europe in full transformation. <http://www.cepi.org/node/19364> (skatīts 19.02.2016.).
- (3) The Statistic Portal. Paper Industry. <http://www.statista.com/topics/1701/paper-industry/> (skatīts 19.02.2016.).
- (4) Corrales, M.; Fernández, A.; Han, J. H. Antimicrobial Packaging Systems. In *Innovations in Food Packaging*; Elsevier, 2014; pp 133–170.
- (5) Johansson, C.; Bras, J.; Mondragon, I.; Nechita, P.; Plackett, D.; Simon, P.; Svetec, D. G.; Virtanen, S.; Baschetti, M. G.; Breen, C.; et al. Packaging Applications – A Review of Recent Developments. *Bioresources* **2012**, 7 (2), 1–47.
- (6) International Trade Centre. Packaging for organic foods. Geneva, 2012. <http://www.intracen.org/Packaging-for-Organic-Foods/> [skatīts 21.01.2016.].
- (7) Direktīva 94/62/EK (1994. gada 20. decembris) par iepakojumu un izlietoto iepakojumu. Eiropas parlaments un Eiropas Savienības Padome. <http://www.l2d.lv/leul.php?i=8572> [skatīts 14.01.2016.].
- (8) Latvijas Valsts Dabas resursa nodokļu likums. 1.1.2006., Saema, Rīga <http://likumi.lv/doc.php?id=124707> [skatīts 11.01.2016.].
- (9) Eurostat. Packaging waste statistics. http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Packaging_waste_statistics (skatīts 11.01.2016.).
- (10) Eiropas Komisija Komunikācijas ģenerāldirektorāts. Veselīga un ilgstpējīga vide nākamajām paaudzēm. Brisele, 2013. http://europa.eu/pol/pdf/flipbook/lv/environment_lv.pdf [skatīts 11.01.2016.].
- (11) Viksna, G. Par divējādiem ‘olturiem’, dabas piesārņošanu un «zaļu» vietējo ražotāju. 2002. <http://www.delfi.lv/news/comment/comment/guntis-viksna-par-divejadiem-olturiem-dabas-piesarnosanu-un-zalu-vietejo-razotaju.d?id=2754666#ixzz2tFVghsDo> (skatīts 11.01.2016.).
- (12) European Moulded Fibre Association. <http://www.emfa.eu/> (skatīts 11.01.2016.).
- (13) Eiropas Komisija. Lēmums Par Ekoloģiskajiem Kritērijiem ES Ekomarķējuma Piešķiršanai Pārveidota Papīra Izstrādājumiem. *Eir. Savien. Of. Vēstnesis* **2014**, 24–48.
- (14) Norīte, V. *Poligrāfija*; SIA Poligrāfijas Apgāds, Rīga; 2004, p 205.
- (15) Holik, H. *Handbook of Paper and Board*; Wiley-VCH GmbH/Co. KGaA, Weinheim; 2006, p 505.
- (16) Biermann Ch. J. *Handbook of Pulping and Papermaking*. Academic Press, London; 1996, p 754.
- (17) Ummartyotin, S.; Manuspiya, H. A Critical Review on Cellulose: From Fundamental to an Approach on Sensor Technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 41, 402–412.
- (18) Browning B.L. *The Chemistry of Wood*. Interscience Publishers, London; 1963, p 689.
- (19) Zaķis, Ģ. *Koksnes ķīmijas Pamati*. LV Koksnes ķīmijas Institūts, Rīga; 2008, p 199.
- (20) Festucci-Buselli, R. A.; Otoni, W. C.; Joshi, C. P. Structure, Organization, and Functions of Cellulose Synthase Complexes in Higher Plants. *Brazilian J. Plant*

- Physiol.* **2007**, *19* (1), 1–13.
- (21) Evalds, S. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*; Academic Press, London; 1993, p 293.
 - (22) Bhaumik, P.; Dhepe, P. L. Conversion of Biomass into Sugars. In *Biomass Sugars for Non-Fuel Applications*; 2015; pp 1–53.
 - (23) Alen, R. *Papermaking Science and Technology. Book 4. Papermaking Chemistry*. Finnish Paper Engineers' Association/Paperi Ja Puu Oy, Helsinki; 2007, p. 255.
 - (24) Pasaules Banka. Celulozes un papīra fabrikas. In '*Piesārņojuma novēršanas un samazināšanas rokasgrāmata*'; 1998, pp 1-8.
 - (25) Bajpai P. *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*. Springer Science + Business Media, LLC; 2012, p 414.
 - (26) Walker J.C.F. *Wood Processing. Principles and Practice*. Springer, Netherland; 2010, p 596.
 - (27) Grant, J. *Laboratory Handbook of Pulp and Paper Manufacture*. Edvard Arnold&Co, Londona; 1944, p 320.
 - (28) International Paper. Papermaking. <http://www.internationalpaper.com/sustainability/publications-and-resources/papermaking-recycling-and-boxmaking-posters> (skatīts 6.01.2016.)
 - (29) Roberts J.C. *Paper Chemistry*, Chapman&Hall USA, NeW York; 1996, p 263.
 - (30) Sherbiny, S. E.; Xiao, H. Surface Characteristics of Coated Paper Improved by Plastic Pigments and Synthetic Thickeners. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (26), 9875–9883.
 - (31) Pulp and Paper. Pulp & Paper Resource & Information site <http://www.paperonweb.com/paperpro.htm> (skatīts 8.01.2016.).
 - (32) Myllytie, P. Interactions of Polymers With Fibrillar Structure of Cellulose Fibres : A New Approach To Bonding and Strength in Paper. PhD Thesis, Helsinki University of Technology, Faculty of Chemistry and Material Sciences, Helsinki, 2009.
 - (33) Hamzeh, Y.; Sabbaghi, S.; Ashori, A.; Abdulkhani, A.; Soltani, F. Improving Wet and Dry Strength Properties of Recycled Old Corrugated Carton (OCC) Pulp Using Various Polymers. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94* (1), 577–583.
 - (34) Yang, H.; Qiu, L.; Qian, X.; Shen, J. Filler Modification for Papermaking with Cationic Starch and Carboxymethyl Cellulose: A Comparative Study. *BioResources* **2013**, *8* (4), 5449–5460.
 - (35) Espy, H. H. The Mechanism of Wet-Strength Development in Paper : A Review. *TAPPI J.* **1995**, *78* (4), 90–99.
 - (36) Lindström, T.; Wågberg, L.; Larsson, T. *On the Nature of Joint Strength in Paper – a Review of Dry and Wet Strength Resins Used in Paper Manufacturing.*; 2005, p 127.
 - (37) Laine, J.; Lindström, T.; Bremberg, C.; Glad-Nordmark, G. Studies on Topochemical Modification of Cellulosic Fibres Part 5. Comparison of the Effects of Surface and Bulk Modification and Beeting on Pulp and Paper Properties. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2003**, *18* (3), 326–333.
 - (38) Ahrenstedt, L.; Oksanen, A.; Salminen, K.; Brumer, H. Paper Dry Strength Improvement by Xyloglucan Addition: Wet-End Application, Spray Coating and Synergism with Borate. *Holzforschung* **2008**, *62*, 8–4.
 - (39) Hannuksela, T.; Tenkanen, M.; Holmbom, B. Sorption of Dissolved Galactoglucomannans and Galactomannans to Bleached Kraft Pulp. *Cellulose* **2002**, *9* (3), 251–261.

- (40) Swift, A. Polyacrylamide-A New Synthetic, Water-Soluble Gum. *TAPPI J.* **1957**, *40* (9), 224–227.
- (41) Echt, E.; Geer, R. P. Amphoteric Polyacrylamides as Dry Strength Additives for Paper. US. Pat. - WO1998006898 A1, 1996.
- (42) Kitaoka, T.; Tanaka, H. Novel Paper Strength Additive Containing Cellulose-Binding Domain of Cellulase. *J. Wood Sci.* **2001**, *47* (322-324).
- (43) Lee, S. Y. Formation of Hydrophobic Self- Assembled Monolayers on Paper Surface With Silanes. *J. Ind. engineering Chem.* **2015**, *17*, 521–526.
- (44) Cunha, A. G.; Gandini, A. Turning Polysaccharides into Hydrophobic Materials: A Critical Review. Part I. Cellulose. *Cellulose* **2010**, *17* (5), 875–889.
- (45) Kosan, B.; Meister, F.; Liebert, T.; Heinze, T. Hydrophobic Modification of Starch via Grafting with an Oxazoline-Derivative. *Cellulose* **2006**, *13* (1), 105–113.
- (46) Struszczyk, M. H. Chitin and Chitosan. *Polimery* **2002**, *47* (6), 396–403.
- (47) Vuohelainen, R.; Luukkala, M. A Noncontacting Method for Measuring Paper Sheet Grammage. *Rev. Prog. Quant. Nondestruct. Eval.* **1999**, *18*, 2209–2215.
- (48) Carson, T. Critical Study of Methods of Measuring the Bulk of Paper. *Bur. Stand. J. Res.* **1929**, *2*, 1039–1056.
- (49) Paulapuro, H. *Papermaking Part1, Stock Preparation and Wet End*. Finnish Paper Engineers' Association/Paperi Ja Puu Oy, Helsinki; 2007, p 515.
- (50) Paulapuro, H. *Paper and Board Grades. Papermaking Science and Technology*. Finisj Paper Engineers' Association/Paperi Ja Puu Oy, Helsinki; 2008, p 134.
- (51) Rasi, M. Permeability Properties of Paper. PhD Thesis, University of Jyväskylä, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Department of Physics, Jyväskylä, 2013.
- (52) Lamour, G.; Hamraoui, A.; Buvailo, A.; Xing, Y.; Keuleyan, S.; Prakash, V.; Eftekhari-Bafrooei, A.; Borguet, E. Contact Angle Measurements Using a Simplified Experimental Setup. *J. Chem. Educ.* **2010**, *87* (12), 1403–1407.
- (53) Yuan, Y.; Lee, T. R. *Surface Science Techniques*; 2013; Vol. 51.
- (54) Yuan, Y.; Lee, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In *Surface Science Techniques*; 2013; pp 3–33.
- (55) Bostrom, B. *Handbook of Measuring Dynamic Absorption and Wetting with DAT-Method*. AB Lorentzen&Wettwe, Sweden; 2007, p 33.
- (56) Siró, I.; Plackett, D. Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review. *Cellulose* **2010**, *17* (3), 459–494.
- (57) Kolakovis, R. Nanofibrillar Cellulose in Drug Delivery. PhD Thesis, University of Helsinki, Faculty of Pharmacy, Helsinki, 2013.
- (58) Turbak, A.; Snyder, F.; Sandberg, K. Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential. *Appl. Polym. Sci. - Appl. Polym. Symp.* **1983**, *37*.
- (59) Duran, N.; Paula Lemes, A.; B. Seabra, A. Review of Cellulose Nanocrystals Patents: Preparation, Composites and General Applications. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2012**, *6* (1), 16–28.
- (60) Naryana, C. Nanoparticle Composition and Process Thereof, US. Pat. - W02009063508 A3, 2009.
- (61) Laborie, M.-P.; Brown, E. Method of in Situ Bioproduction and Composition of Bacterial Cellulose Nanocomposites, US. Pat. - US2009192264 A1, 2009.

- (62) Chu, B.; Hsiao, B.; Ma, H. High Flux High Efficiency Nanofiber Membranes and Methods of Production Thereof, US. Pat. - WO2010042647 A2, 2010.
- (63) Ha E.Y.W. Landi C.D. Method for Producing Microcrystalline Cellulose, US. Pat. - US5769934 A, 1998.
- (64) Theilemans, W. A. W. I.; Davies, R. Cellulose Nanoparticle Aerogels, Hydrogels and Organogels, US. Pat. - WO2011030170 A1, 2011.
- (65) Koslow, E. Microporous Filter Media, Filtration Systems Containing Same, and Methods of Making and Using, US. Pat. - US20030205530 A1, 2003.
- (66) Yamazaki, T.; Ibuki, S.; Asahi, M.; Kamo, M. Optical Film, Ppolarizing Film, and Image Disply Device, JP. Pat. - WO2016002655, 2014.
- (67) Rousseau, S.; Tolnai, B. Method of Manufacturing Nano-Crystalline Cellulose Film, US. Pat. - US20100124651 A1, 2010.
- (68) Jiang, F.; Hsieh, Y.-L. Chemically and Mechanically Isolated Nanocellulose and Their Self-Assembled Structures. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 95 (1), 32–40.
- (69) Papadopoulou, E. Nanocellulose in Wood- Based Panels : A Review. In *Cost Fp1205, Vila Real, Portogal, 30 Spetnember - 1 October*; 2013.
- (70) Huang, H. C.; Chen, L. C.; Lin, S. Bin; Chen, H. H. Nano-Biomaterials Application: In Situ Modification of Bacterial Cellulose Structure by Adding HPMC during Fermentation. *Carbohydr. Polym.* **2011**, 83 (2), 979–987.
- (71) 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 (3), 855–866.
- (72) Morais Teixeira, E.; Corrêa, A. C.; Manzoli, A.; Lima Leite, F.; Oliveira, C. R.; Mattoso, L. H. C. Cellulose Nanofibers from White and Naturally Colored Cotton Fibers. *Cellulose* **2010**, 17 (3), 595–606.
- (73) Segal, L.; Creely, J.; Martin, A.; Conrad, C. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* **1959**, 29, 786–794.
- (74) Kataoka, Y.; Kondo, T. FT-IR Microscopic Analysis of Changing Cellulose Crystalline Structure during Wood Cell Wall Formation. *Macromolecules* **1998**, 31, 760–764.
- (75) Evans, R.; Newman, R.; Roick, U. Changes in Cellulose Crystallinity during Kraft Pulping. Comparison of Infrared, X-Ray Diffraction and Solid State NMR Results. *Holzforchung* **1995**, 49, 498–504.
- (76) Schenzel, K.; Fischer, S.; Brendler, E. New Method for Determining the Degree of Cellulose I Crystallinity by Means of FT Raman Spectroscopy. *Cellulose* **2005**, 12, 223–231.
- (77) Akerholm, M.; Hinterstoisser, B.; Salmén, L. Characterization of the Crystalline Structure of Cellulose Using Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy. *Carbohydr. Res.* **2004**, 339 (3), 569–578.
- (78) Park, S.; Baker, J. O.; Himmel, M. E.; Parilla, P. A.; Johnson, D. K. Cellulose Crystallinity Index : Measurement Techniques and Their Impact on Interpreting Cellulase Performance. *Biotechnol. Biofuels* **2010**, 10 (3), 1–10.
- (79) Yousefi, H.; Faezipour, M.; Hedjazi, S.; Mousavi, M. M.; Azusa, Y.; Heidari, A. H. Comparative Study of Paper and Nanopaper Properties Prepared from Bacterial Cellulose Nanofibers and Fibers/ground Cellulose Nanofibers of Canola Straw. *Ind.*

- Crops Prod.* **2013**, *43*, 732–737.
- (80) Herrick, F.; Casebier, R.; Hamilton, J.; Sandberg, K. Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. *Appl. Polym. Sci. - Appl. Polym. Symp.* **1983**, *37*, 797–813.
 - (81) Nakagaito, A.; Yano, H. Novel High-Strength Biocomposites Based on Microfibrillated Cellulose Having Nano-Order-Unit Web-like Network Structure. *Appl. Phys. Mater. Science Process.* **2005**, *80* (1), 155–159.
 - (82) Takagi, H.; Asano, A. Effects of Processing Conditions on Flexural Properties of Cellulose Nanofiber Reinforced ‘Green’ Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39*, 685–689.
 - (83) Dufresne, A. Nanocellulose: A New Ageless Bionanomaterial. *Mater. Today* **2013**, *16* (6), 220–227.
 - (84) Henriksson, M.; Berglund, L. Structure and Properties of Cellulose Nanocomposite Films Containing Melamine Formaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 2817–2824.
 - (85) Rojas, J.; Bedoya, M.; Ciro, Y. Current Trends in the Production of Cellulose Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications. In *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*; 2015; pp 193–228.
 - (86) Lin, Z.; Renneckar, S.; Hindman, D. P. Nanocomposite-Based Lignocellulosic Fibers 1. Thermal Stability of Modified Fibers with Clay-Polyelectrolyte Multilayers. *Cellulose* **2007**, *15* (2), 333–346.
 - (87) Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3941–3994.
 - (88) Chakraborty, A.; Sain, M.; Kortschot, M. Cellulose Microfibrils: A Novel Method of Preparation Using High Shear Refining and Cryocrushing. *Holzforschung* **2005**, *59*, 102–107.
 - (89) Wang, B.; Sain, M. Dispersion of Soybean Stock-Based Nanofiber in a Plastic Matrix. *Polym. Int.* **2007**, *56* (4), 538–546.
 - (90) Alemdar, A.; Sain, M. Isolation and Characterization of Nanofibers from Agricultural residues—Wheat Straw and Soy Hulls. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, :1664–1671.
 - (91) Laka, M.; Chernyavskaya, S. Mikrokristāliskās Celulozes Iegūšana No Lapu Koksnes Celulozes. In *‘Lapu koku audzēšanas un racionālas izmantošanas pamatojums’, jauni produkti un tehnoloģijas’ rakstu krājums*; 2009; pp 140–144.
 - (92) Laka, M.; Chernyavskaya, S. Obtaining Microcrystalline Cellulose from Softwood and Hardwood Pulp. *BioResources* **2007**, *2* (3), 583–589.
 - (93) Laka, M.; Chernyavskaya, S. Obtainig and Properties of Microcrystalline Cellulose from Hardwood Pulp. In *Scientific Proceeding of Riga Technical University. Material Science and Aplied Chemistry*; 2007; Vol. 14, pp 7–14.
 - (94) Laka, M.; Chernyavskaya, S. Properties of Microcrystalline Cellulose and Chitosan Gels Obtaining Using Thermocatalytic Destruction. In *9th European Workshop on the Lignocellulose and Pulp, Vienna, Austria, August 27-30*; 2006; pp 342–344.
 - (95) Vīķele, L. Dabas Polimēr Kā Bionoārdošu Piedevu Izmantošana Papīra Fizikāli Mehānisko īpašību Uzlabošanai. Maģistra Darbs. LU Ķīmijas Fakultāte, Rīga, 2011.
 - (96) Lin, N.; Dufresne, A. Nanocellulose in Biomedicine: Current Status and Future Prospect. *Eur. Polym. J.* **2014**, *59*, 302–325.

- (97) Saito, T.; Isogai, a. Ion-Exchange Behavior of Carboxylate Groups in Fibrous Cellulose Oxidized by the TEMPO-Mediated System. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *61* (2), 183–190.
- (98) Abdul Khalil, H. P. S.; Davoudpour, Y.; Islam, M. N.; Mustapha, A.; Sudesh, K.; Dungani, R.; Jawaid, M. Production and Modification of Nanofibrillated Cellulose Using Various Mechanical Processes: A Review. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 649–665.
- (99) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Nanoscale* **2011**, *3* (1), 71–85.
- (100) Li, Q.; Renneckar, S. Molecularly Thin Nanoparticles from Cellulose: Isolation of Sub-Microfibrillar Structures. *Cellulose* **2009**, *16* (6), 1025–1032.
- (101) Saito, T.; Okita, Y.; Nge, T. T.; Sugiyama, J.; Isogai, a. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose: Microscopic Analysis of Fibrous Fractions in the Oxidized Products. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *65* (4), 435–440.
- (102) Montanari, S.; Roumani, M.; Heux, L.; Vignon, M. R. Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1665–1671.
- (103) Shinoda, R.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A. Relationship between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 842–849.
- (104) Kuramae, R.; Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils Prepared from Various Plant Holocelluloses. *React. Funct. Polym.* **2014**, *85*, 1–8.
- (105) Tanaka, R.; Saito, T.; Isogai, A. Cellulose Nanofibrils Prepared from Softwood Cellulose by TEMPO / NaClO / NaClO₂ Systems in Water at pH 4 . 8 or 6 . 8. *Int. J. Biol. Macromol.* **2012**, *51* (3), 228–234.
- (106) Šāble, I. Papīrmasas Balināšana Ar Amonija Persulfāta Metodi. Maģistra Darbs, Latvijas Universitāte, Ķīmijas Fakultāte, Rīga, 2007.
- (107) Hon, D.; Shiraishi, N. *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, Inc, New York; 2000, p 928.
- (108) Leung, C. W.; Luong John H. T., Hrapovic, S.; Lam, E.; Liu, Y.; Male, K. B.; Mahmoud, K.; Rho, D. Cellulose Nanocrystals from Renewable Biomass, Canada. Pat. - EP2513149 A1, 2012.
- (109) Rozenberga, L.; Vikele, L.; Vecbiškēna, L.; Sable, I.; Laka, M.; Grīnfēlds, U. Preparation of Nanocellulose Using Ammonium Persulfate and Method's Comparison with Other Techniques. *Key Eng. Mater.* **2016**, *674*, 21–25.
- (110) Lam, E.; Leung, A. C. W.; Liu, Y.; Majid, E.; Hrapovic, S.; Male, K. B.; Luong, J. H. T. Green Strategy Guided by Raman Spectroscopy for the Synthesis of Ammonium Carboxylated Nanocrystalline Cellulose and the Recovery of Byproducts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 278–283.
- (111) Marin, G. P. E. Carboxylated Cellulose Nanocrystals Extraction from Kraft Pulp Using Ammonium Persulfate as Low Cost Source & Sustainable Method for High Quality Flexible Packaging Bio-Coating, Master Thesis, 2015.
- (112) Leung, A. C. W.; Hrapovic, S.; Lam, E.; Liu, Y.; Male, K. B.; Mahmoud, K. A.; Luong, J. H. T. Characteristics and Properties of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Prepared from a Novel One-Step Procedure. *Small* **2011**, *7* (3), 302–305.
- (113) Pääkko, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, a.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O.; et al. Enzymatic Hydrolysis

- Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules* **2007**, 8 (6), 1934–1941.
- (114) Henriksson, G.; Christiernin, M.; Agnemo, R. Monocomponent Endoglucanase Treatment Increases the Reactivity of Softwood Sulphite Dissolving Pulp. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2005**, 32 (5), 211–214.
- (115) Janardhnan, S.; Sain, M. M. Isolation of Cellulose Microfibrils – an Enzymatic Approach. *Cellulose* **2006**, 1 (2), 176–188.
- (116) Krishnamachari, P.; Hashaikeh, R.; Chiesa, M.; Gad El Rab, K. Effects of Acid Hydrolysis Time on Cellulose Nanocrystals Properties: Nanoindentation and Thermogravimetric Studies. *Cellul. Chem. Technol.* **2012**, 46 (1-2), 13–18.
- (117) Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 3358–3393.
- (118) Hubbell, C. A.; Ragauskas, A. J. Effect of Acid-Chlorite Delignification on Cellulose Degree of Polymerization. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101 (19), 7410–7415.
- (119) Boujemaoui, A.; Mongkhontreerat, S.; Malmström, E.; Carlmark, A. Preparation and Characterization of Functionalized Cellulose Nanocrystals. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 115, 457–464.
- (120) Martínez-Sanz, M.; Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J. M. Optimization of the Nanofabrication by Acid Hydrolysis of Bacterial Cellulose Nanowhiskers. *Carbohydr. Polym.* **2011**, 85 (1), 228–236.
- (121) Feng, L.; Chen, Z. L. Research Progress on Dissolution and Functional Modification of Cellulose in Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2008**, 142 (1-3), 1–5.
- (122) Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (18), 4974–4975.
- (123) Wang, X.; Li, H.; Cao, Y.; Tang, Q. Cellulose Extraction from Wood Chip in an Ionic Liquid 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride (AmimCl). *Bioresour. Technol.* **2011**, 102 (17), 7959–7965.
- (124) Mäki-Arvela, P.; Anugwom, I.; Virtanen, P.; Sjöholm, R.; Mikkola, J. P. Dissolution of Lignocellulosic Materials and Its Constituents Using Ionic liquids—A Review. *Ind. Crops Prod.* **2010**, 32 (3), 175–201.
- (125) Lan, W.; Liu, C.-F.; Yue, F.-X.; Sun, R.-C.; Kennedy, J. F. Ultrasound-Assisted Dissolution of Cellulose in Ionic Liquid. *Carbohydr. Polym.* **2011**, 86 (2), 672–677.
- (126) Duchemin, B. J. C.; Mathew, A. P.; Oksman, K. All-Cellulose Composites by Partial Dissolution in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2009**, 40 (12), 2031–2037.
- (127) Man, Z.; Muhammad, N.; Sarwono, A.; Bustam, M. A.; Vignesh Kumar, M.; Rafiq, S. Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid. *J. Polym. Environ.* **2011**, 19 (3), 726–731.
- (128) Cao, Y.; Wu, J.; Zhang, J.; Li, H.; Zhang, Y.; He, J. Room Temperature Ionic Liquids (RTILs): A New and Versatile Platform for Cellulose Processing and Derivatization. *Chem. Eng. J.* **2009**, 147 (1), 13–21.
- (129) Gupta, K. M.; Hu, Z.; Jiang, J. Mechanistic Understanding of Interactions between Cellulose and Ionic Liquids: A Molecular Simulation Study. *Polymer (Guildf)*. **2011**, 52 (25), 5904–5911.
- (130) Zhao, D.; Li, H.; Zhang, J.; Fu, L.; Liu, M.; Fu, J.; Ren, P. Dissolution of Cellulose in Phosphate-Based Ionic Liquids. *Carbohydr. Polym.* **2012**, 87 (2), 1490–1494.

- (131) Iguchi, M.; Aida, T. M.; Watanabe, M.; Smith, R. L. Dissolution and Recovery of Cellulose from 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride in Presence of Water. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92* (1), 651–658.
- (132) Ma, H.; Zhou, B.; Li, H.-S.; Li, Y.-Q.; Ou, S.-Y. Green Composite Films Composed of Nanocrystalline Cellulose and a Cellulose Matrix Regenerated from Functionalized Ionic Liquid Solution. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84* (1), 383–389.
- (133) Hazarika, S.; Dutta, N. N.; Rao, P. G. Dissolution of Lignocellulose in Ionic Liquids and Its Recovery by Nanofiltration Membrane. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *97*, 123–129.
- (134) Shahidi, N.; Synowiecki, J. Isolation and Characterization of Nutrients and Value-Added Products from Snow Crab (*Chionoectes Opilio*) and Shrimp (*Pandalus Borealis*) Processing Discards. *J. Agric. Food Chem.* **1991**, *39* (8), 1527–1532.
- (135) Alvarenga, E. S. De. Characterization and Properties of Chitosan. *Biotechnol. Biopolym.* **2011**, 91–108.
- (136) Kean, T.; Roth, S.; Thanou, M. Trimethylated Chitosans as Non-Viral Gene Delivery Vectors: Cytotoxicity and Transfection Efficiency. *J. Control. Release* **2005**, *103* (3), 643–653.
- (137) Waheed, S.; Ahmad, A.; Khan, S. M.; Gul, S.-; Jamil, T.; Islam, A.; Hussain, T. Synthesis, Characterization, Permeation and Antibacterial Properties of Cellulose Acetate/polyethylene Glycol Membranes Modified with Chitosan. *Desalination* **2014**, *351*, 59–69.
- (138) Olteanu, C. E.; Enescu, D. Chitosan Involved Tissue Engineering and Regenerative Medicine. *Rom. Biotechnol. Lett.* **2007**, *12* (3), 3217–3233.
- (139) Liu, J.; Willför, S.; Xu, C. A Review of Bioactive Plant Polysaccharides: Biological Activities, Functionalization, and Biomedical Applications. *Bioact. Carbohydrates Diet. Fibre* **2014**, *5* (1), 31–61.
- (140) Dutta, P. K.; Duta, J.; Tripathi, V. S. Chitin and Chitosan: Chemistry, Properties and Applications. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **2004**, *63* (1), 20–31.
- (141) Yogeshkumar, G.; Atul, G.; Adhikrao, Y. Chitosan and Its Applications : A Review of Literature. *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.* **2013**, *4* (1), 312–331.
- (142) Ikram, S.; Islamia, J. M. Chitosan and Its Derivatives: A Review in Recent Innovations. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2015**, *6* (1), 14–30.
- (143) Long, J. H. W. S. Synthesis and Characterisation of Chitosan From Shrimp Shells. Bachelor Thesis, Universiti Tunku Abdul Rahman, Faculty of Engineering and Science, 2013.
- (144) Gällstedt, M.; Hedenqvist, M. S. Packaging-Related Mechanical and Barrier Properties of Pulp-Fiber-Chitosan Sheets. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *63* (1), 46–53.
- (145) Markovitch, O.; Agmon, N. Structure and Energetics of the Hydronium Hydration Shells. *J. Phys. Chem.* **2007**, *111* (12), 2253–2256.
- (146) Nicu, R.; Bobu, E.; Desbrieres, J. Chitosan As Cationic Polyelectrolyte in Wet-End Papermaking Systems. *Cellul. Chem. Technol.* **2011**, *45*, 105–111.
- (147) Ankerfors, C.; Lingstrom, R.; Wagberg, L.; Odberg, L. A Comparison of Polyelectrolyte Complexes and Multilayers: Their Adsorption Behaviour and Use for Enhancing Tensile Strength of Paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2009**, *24* (1), 77–86.
- (148) Nicu, R.; Lupei, M.; Balan, T.; Bobu, E. Alkyl – Chitosan As Paper Coating Material To Improve Water Barrier Properties. *Cellul. Chem. Technol.* **2013**, *47* (7-8), 623–630.

- (149) Myllytie, P.; Salmi, J.; Laine, J. The Influence of Ph on the Adsorption and Interaction of Chitosan with Cellulose. *Biophys. Chem.* **2009**, *4* (4), 1647–1662.
- (150) Nada, A. M. a; El-Sakhawy, M.; Kamel, S.; Eid, M. a M.; Adel, A. M. Mechanical and Electrical Properties of Paper Sheets Treated with Chitosan and Its Derivatives. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *63* (1), 113–121.
- (151) Chen, Z.; Li, C.; Song, Z.; Qian, X. Wet Strength and Antibacterial Performance of Cellulosic Paper Induced by Maleic Anhydride-Acylated Chitosan. *BioResources* **2014**, *9* (2008), 4503–4509.
- (152) Ashori, A.; Raverty, W. D.; Harun, J. Effect of Chitosan Addition on the Surface Properties of Kenaf (*Hibiscus Cannabinus*) Paper. *Fibers Polym.* **2005**, *6* (2), 174–179.
- (153) Bordenave, N.; Grelier, S.; Coma, V. Hydrophobization and Antimicrobial Activity of Chitosan and Paper-Based Packaging Material. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (1), 88–96.
- (154) Nassar, M. A.; El-sakhawy, M.; Madkour, H. M. F.; El-ziaty, A. K.; Mohamed, S. A. Novel Coating of Bagasse Paper Sheets by Gelatin and Chitosan. *Nord. Pulp&Paper Res. J.* **2014**, *29* (4), 741–746.
- (155) Reis, A. B.; Yoshida, C. M. P.; Vilela, E. S. D.; Nascimento, R. S.; Melo, I. S.; Franco, T. T. Biodegradability Kraft Paper Coated with Films Emulsified Chitosan and Palmitic Acid. *J. Res. Updat. Polym. Sci.* **2013**, *2*, 122–131.
- (156) Romainor, A. N. B.; Chin, S. F.; Pang, S. C.; Bilung, L. M. Preparation and Characterization of Chitosan Nanoparticles-Doped Cellulose Films with Antimicrobial Property. *J. Nanomater.* **2014**, *2014*, 1–10.
- (157) Liu, C. G.; Desai, K. G. H.; Chen, X. G.; Park, H. J. Preparation and Characterization of Nanoparticles Containing Trypsin Based on Hydrophobically Modified Chitosan. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 1728–1733.
- (158) Calvo, P.; Remunan-Lopez, C. Novel Hydrophilic Chitosan-Polyethylene Oxide Nanoparticles as Protein Carriers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *67*, 125–132.
- (159) Banerjee, T.; Mitra, S.; Kumar Singh, A.; Kumar Sharma, R.; Maitra, A. Preparation, Characterization and Biodistribution of Ultrafine Chitosan Nanoparticles. *Int. J. Pharm.* **2002**, *243* (1-2), 93–105.
- (160) Mohammadpour, D.; Eskandari, R.; Zolfagharian, H.; Mir, M.; Sadeghi, A.; Rezayat, M. Preparation and in Vitro Characterization of Chitosan Nanoparticles Containing Mesobuthus Eupeus Scorpion Venom as an Antigen Delivery System. *J. Venom. Anim. Toxins Incl. Trop. Dis.* **2012**, *18* (1), 44–52.
- (161) Zhigang, H. Chitosan Nanoparticles for Functional Textile Finishes. PhD Thesis, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, 2007.
- (162) Kim, S.; Fernandes, M. M.; Matamá, T.; Loureiro, A.; Gomes, A. C.; Cavaco-paulo, A. Chitosan – Lignosulfonates Sono-Chemically Prepared Nanoparticles : Characterisation and Potential Applications. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2013**, *103*, 1–8.
- (163) Kong, M.; Chen, X. G.; Xing, K.; Park, H. J. Antimicrobial Properties of Chitosan and Mode of Action: A State of the Art Review. *Int. J. Food Microbiol.* **2010**, *144* (1), 51–63.
- (164) Zheng, Y.; Monty, J.; Linhardt, R. J. Polysaccharide-Based Nanocomposites and Their Applications. *Carbohydr. Res.* **2015**, *405*, 23–32.
- (165) Patil, P.; Chavanke, D.; Wagh, M. A Review on Ionotropic Gelation Method: Novel

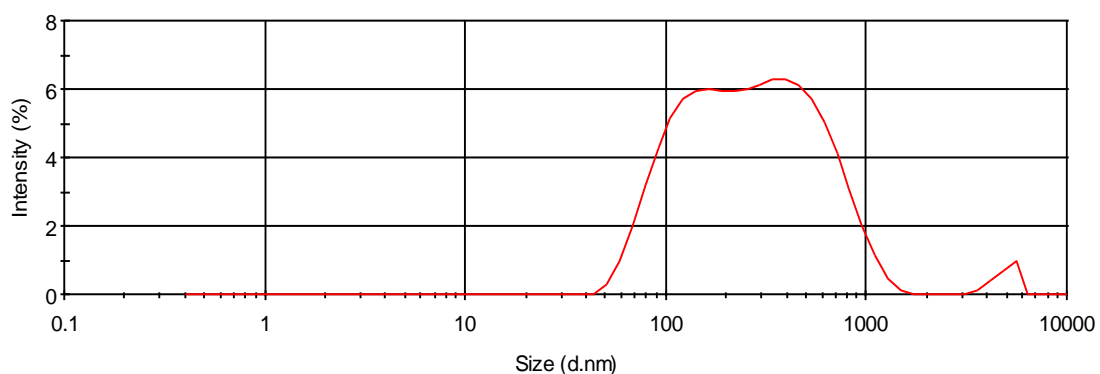
- Approach for Controlled Gastroretentive Gelispheres. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2012**, *4* (4), 27–32.
- (166) Laka, M.; Chernyavskaya, S. Preparation of Chitosan Powder and Investigation of Properties. In *Proceeding of the Estonian Academy of sciences Chemistry*; 2006; Vol. 55, pp 78–84.
- (167) Krishnamachari, P.; Hashaikeh, R.; Chiesa, M.; Rab, K. R. M. G. A. D. E. L. Effects of Acid Hydrolysis Time on Cellulose Nanocrystals Properties: Nanoindentation and Thermogravimetric Studies. *Cellul. Chem. Technol.* **2012**, *46* (1-2), 13–18.
- (168) Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *110*, 3479–3500.
- (169) Liu, Z.; Xie, C. Preparation And Morphology Of Nanocrystalline Cellulose From Bamboo Pulp. In *Proceedings of the 55th International Convention of Society of Wood Science and Technology. Beijing, China, 27-31 August*; 2012; pp 1–6.
- (170) Gong, G.; Mathew, A. P.; Oksman, K. Preparation of Nanocellulose with High Aspect Ratio from Wood. In *Fokusmradet Materialvetenskap 4:4 konferensen om maerialforskning pa LTU, Sweden, 25 November*; 2009.
- (171) Hanna, M.; Biby, G. Production of Microcrystalline Cellulose by Reactive Extrusion, US. Pat. - 6228213, 2001.
- (172) Ioelovich, M. Optimal Conditions for Isolation of Nanocrystalline Cellulose Particles. *Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *2* (2), 9–13.
- (173) Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, T.; Saito, T.; Isogai, A.; Iwata, T. Comparison Study of TEMPO-Analogous Compounds on Oxidation Efficiency of Wood Cellulose for Preparation of Cellulose Nanofibrils. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95* (8), 1394–1398.
- (174) Johnson, R. K.; Zink-Sharp, A.; Renneckar, S. H.; Glasser, W. G. A New Bio-Based Nanocomposite: Fibrillated TEMPO-Oxidized Celluloses in Hydroxypropylcellulose Matrix. *Cellulose* **2008**, *16* (2), 227–238.
- (175) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Isogai, A. Influence of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibril Length on Film Properties. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *93* (1), 172–177.
- (176) Zetasizer Nano ZS For Particle Size Analysis, Zeta Potential and Molecular Weight Measurement From Malvern Instruments. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2720> (skatits 20.01.2016.).
- (177) Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (5), 1983–1989.
- (178) Khanari, K.; Syverud, K.; Chinga-Carrasco, G.; Paso, K.; Stenius, P. Reduction of Water Wettability of Nanofibrillated Cellulose by Adsorption of Cationic Surfactants. *Cellulose* **2010**, *18* (2), 257–270.
- (179) Lu, P.; Hsieh, Y.-L. Preparation and Properties of Cellulose Nanocrystals: Rods, Spheres, and Network. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82* (2), 329–336.
- (180) Terinte, N.; Ibbett, R.; Schuster, K. C. Overview on Native Cellulose and Microcrystalline Cellulose I Structure Studied By X-Ray Diffraction (Waxd): Comparison Between Measurement Techniques. *Lenzinger Berichte* **2011**, *89*, 118–131.
- (181) Oh, S. Y.; Yoo, D. Il; Shin, Y.; Kim, H. C.; Kim, H. Y.; Chung, Y. S.; Park, W. H.; Youk, J. H. Crystalline Structure Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide by Means of X-Ray Diffraction and FTIR Spectroscopy. *Carbohydr. Res.* **2005**, *340* (15), 2376–2391.

- (182) Paper. PAM West British Notes.
http://www.britishnotes.co.uk/news_and_info/features/paper/index.php (skatīts 21.01.2016.).
- (183) Arhipova, I.; Bāliņa, S. *Statistika Ekonomikā Un Biznesā*; Datorzinību Centrs, Rīga 2006, p 362.
- (184) Birskā, I. Nanodaļiņu Iegūšana No Lignocelulozes Un to Izmantošana Papīra īpašību Uzlabošanai. Bakalaura Darbs. RTU Lietišķās ķīmijas Un Materiālzinātnes Fakultāte, Rīga, 2013.
- (185) Lindgren, A.; Wennberg, S. Preparation of Nanofibers from Pulp Fibers. Master Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 2010.
- (186) Jiang, F.; Hsieh, Y.-L. Chemically and Mechanically Isolated Nanocellulose and Their Self-Assembled Structures. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 95 (1), 32–40.
- (187) Gardner, D. J.; Oporto, G. S.; Mills, R.; Samir, M. A. S. A. Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2008**, 22 (5-6), 545–567.
- (188) Boluk, Y.; Lahiji, R.; Zhao, L.; McDermott, M. T. Suspension Viscosities and Shape Parameter of Cellulose Nanocrystals (CNC). *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, 377 (1-3), 297–303.
- (189) Kontturi, E.; Tammelin, T.; Österberga, M. Cellulose—model Films and the Fundamental Approach. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1287–1304.
- (190) Credoua, J.; Berthelot*a, T. Cellulose: From Biocompatible to Bioactive Material. *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2 (30), 4767–4788.
- (191) Yue, Y.; Han, G.; Wu, Q. Transitional Properties of Cotton Fibers from Cellulose I to Cellulose II Structure. **2013**, 8 (4), 6460–6471.
- (192) Oh, S. Y.; Yoo, D. II; Shin, Y.; Seo, G. FTIR Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide. *Carbohydr. Res.* **2005**, 340 (3), 417–428.
- (193) Fan, M.; Dai, D.; Huang, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. In *Fourier Transform - Materials Analysis*; 2012; pp 45–68.
- (194) Zarth, C. S. P. Novel Cationic Esters Derived from Cellulose and Dextran : Synthesis , Structure Analysis and Properties. PhD Thesis, Friedrich-Schiller University of Jena, Germany, 2012.
- (195) Talaba, P.; Srokova, I.; Ebringerova, A. New Procedure for the Preparation of Cellulose Esters with Aromatic Carboxylic Acids. *Chem. Pap.* **1996**, 50 (6), 365–368.
- (196) Tosh, B. Thermal Analysis of Cellulose Esters Prepared from Different Molecular Weight Fractions of High Alfa-Cellulose Pulp. *Indian J. Chem. Technol.* **2011**, 18, 451–457.
- (197) Pantze, A. Studies of Ester Formation on a Cellulose Matrix. Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Division of Wood Science and Technology, Skelleftea, Sweeden, 2006.
- (198) Salam, A.; Lucia, L. A.; Jameel, H. A Novel Cellulose Nanocrystals-Based Approach To Improve the Mechanical Properties of Recycled Paper. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, 12 (1), 1584–1592.
- (199) Hemnath, A.; Sebastiraj, E. B. An Overview of Effect Of Lotus Effect on the Automotive Windshield Using Titanium Oxide. *Chem. Sci. Rev. Lett.* **2014**, 2 (6), 487–490.
- (200) Solga, A.; Cerman, Z.; Striffler, B. F.; Spaeth, M.; Barthlott, W. The Dream of Staying

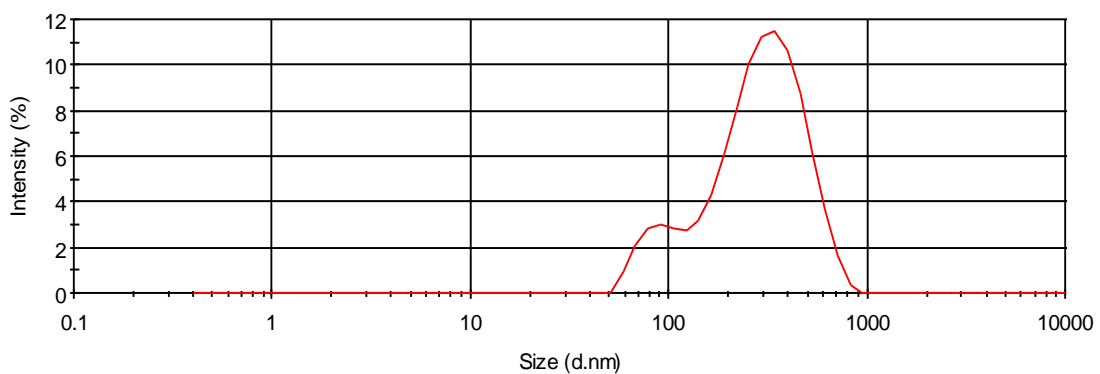
- Clean: Lotus and Biomimetic Surfaces. *Bioinspir. Biomim.* **2007**, 2 (4), 126–134.
- (201) González, I.; Boufi, S.; Pèlach, M. A.; Alcalà, M.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. Nanofibrilated Cellulose as Paper Additive in Eucalyptus Pulp. *BioResources* **2012**, 7 (4), 5167–5180.
- (202) Li, Z.; Yang, R.; Yang, F.; Zhang, M.; Wang, B. Structure and Properties of Chitin Whisker Reinforced Papers for Food Packaging Application. **2015**, 10 (2), 2995–3004.
- (203) Sun, S.; An, Q.; Li, X.; Qian, L.; He, B.; Xiao, H. Synergistic Effects of Chitosan-Guanidine Complexes on Enhancing Antimicrobial Activity and Wet-Strength of Paper. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101 (14), 5693–5700.
- (204) Kjellgren, H.; Gällstedt, M.; Engström, G.; Järnström, L. Barrier and Surface Properties of Chitosan-Coated Greaseproof Paper. *Carbohydr. Polym.* **2006**, 65 (4), 453–460.
- (205) Rudra, S. G.; Singh, V.; Jyoti, S. D.; Shivhare, U. S. Mechanical Properties and Antimicrobial Efficacy of Active Wrapping Paper for Primary Packaging of Fruits. *Food Biosci.* **2013**, 3, 49–58.

PIELIKUMI

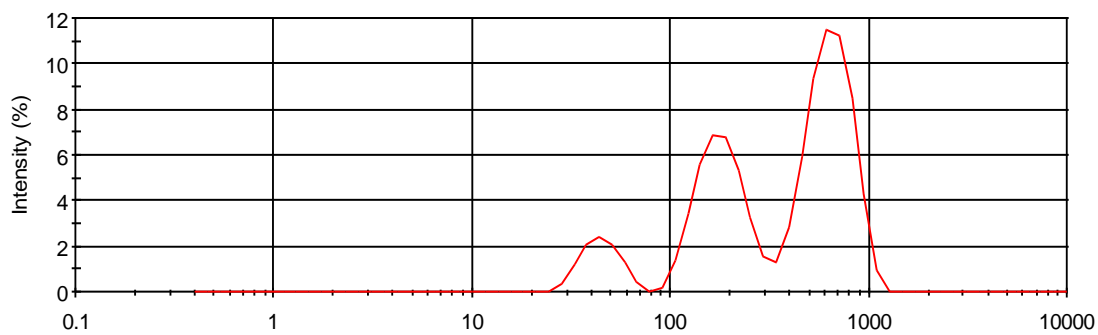
M-N daļiņu sadalījums



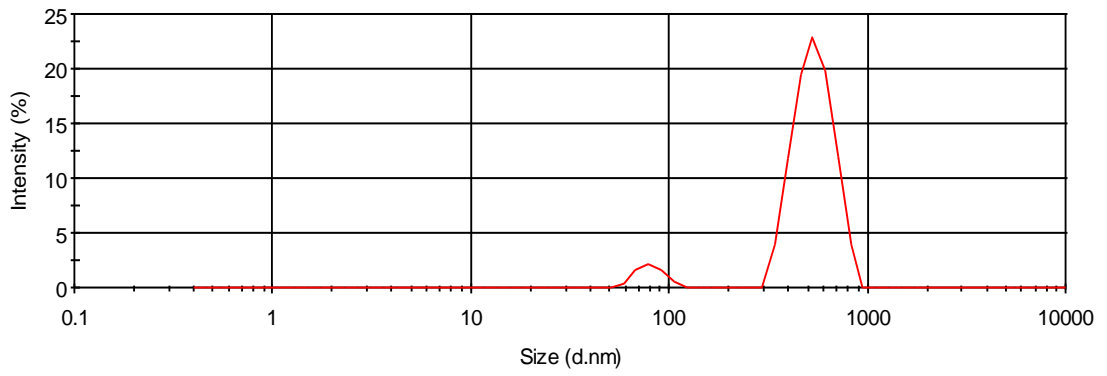
P1. att. TK M-NC



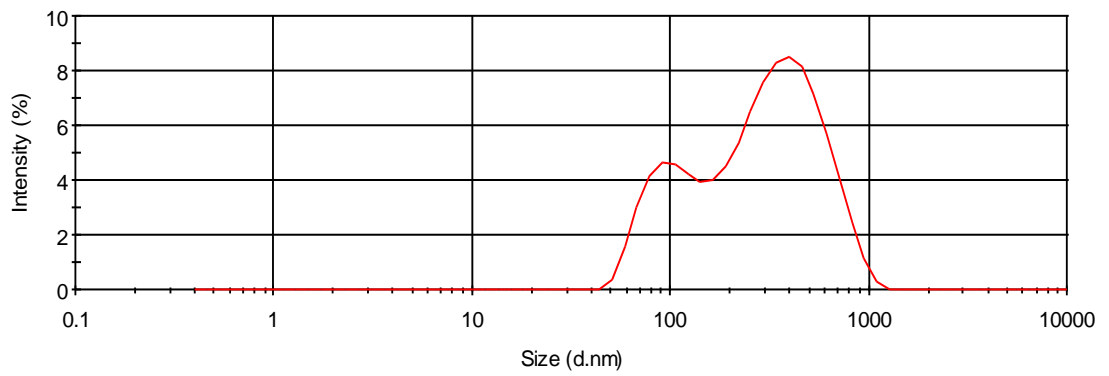
P2. att. TEMPO M-NC



P3. att. PS M-NC

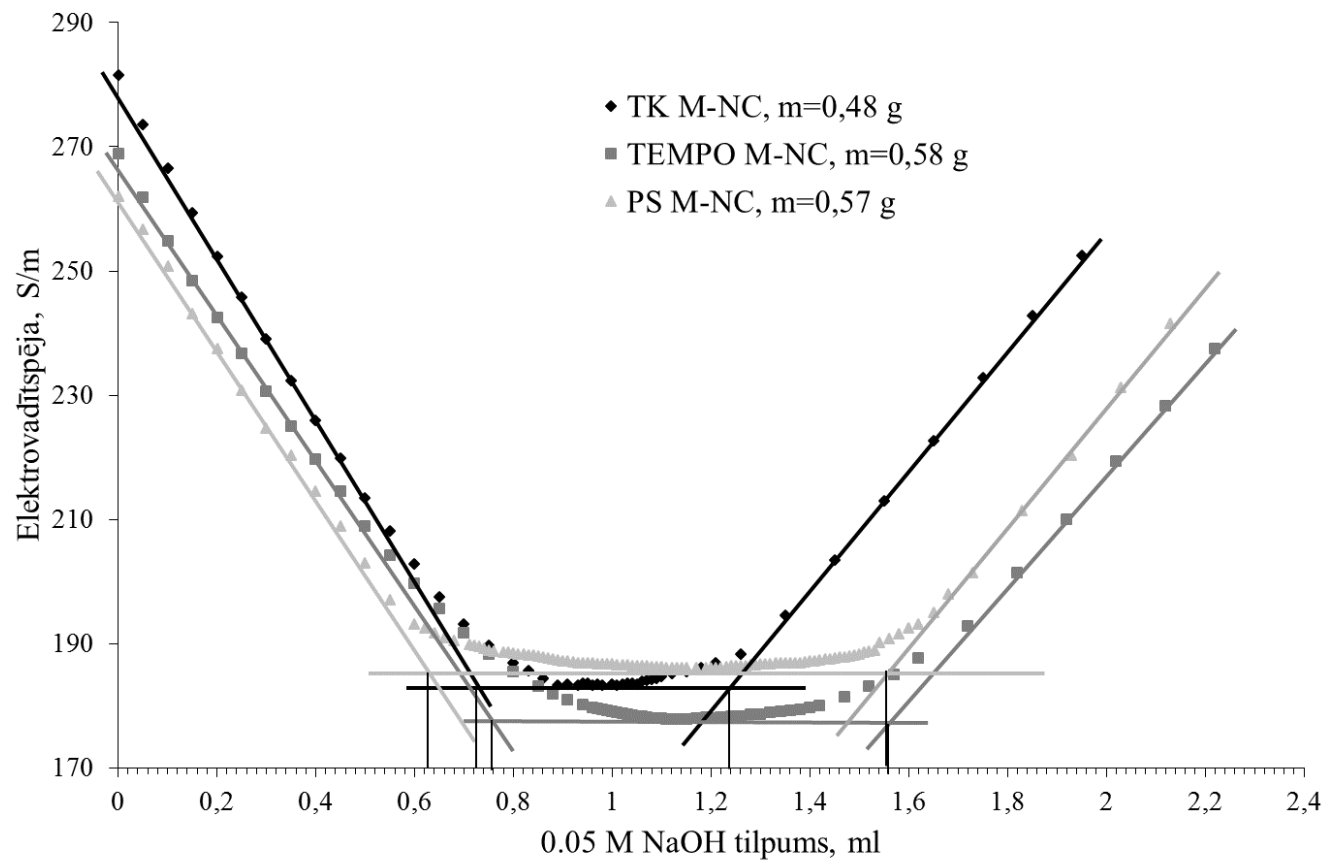


P4. att. SH M-NC

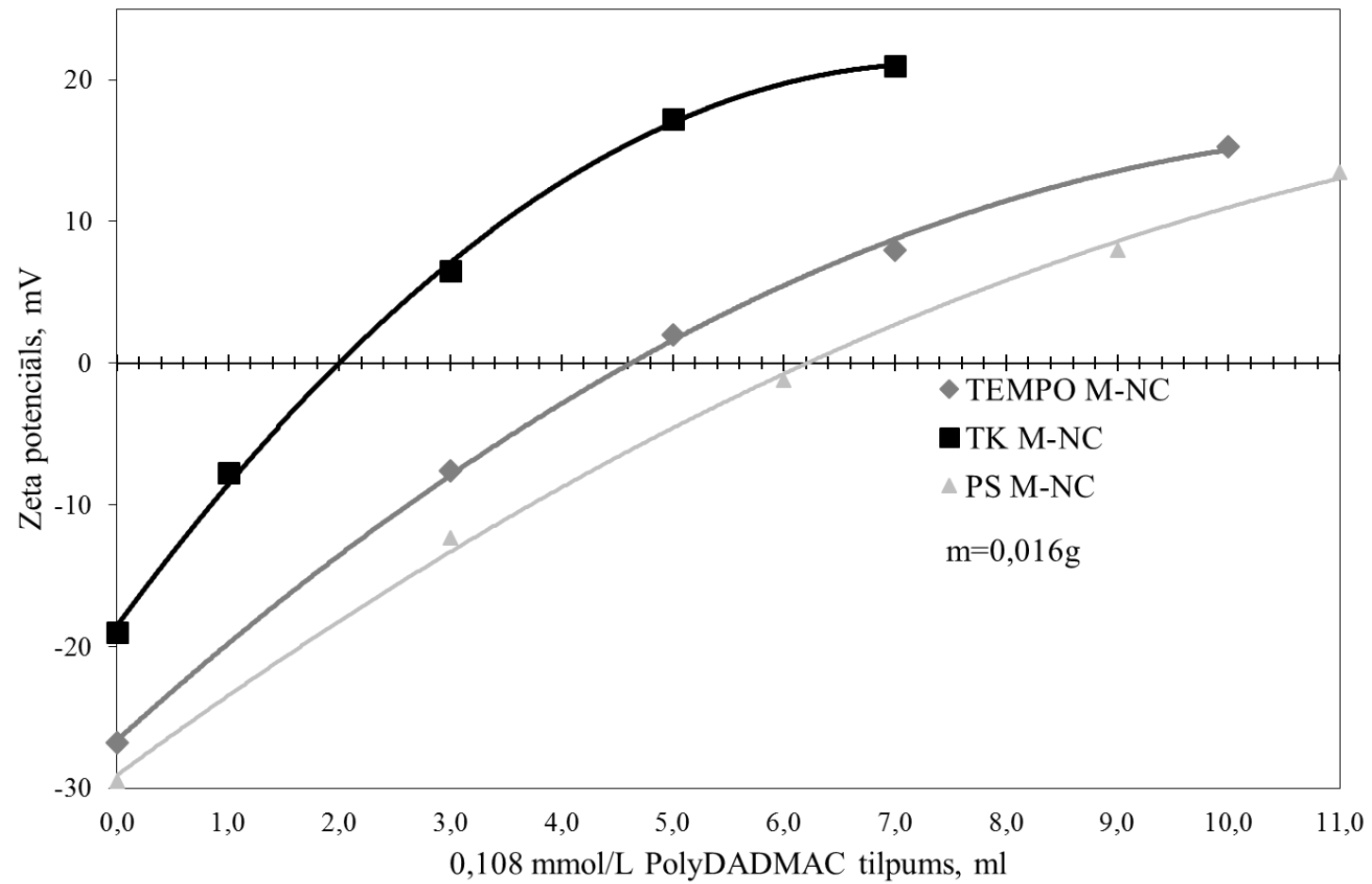


P5. att. M-N Hit

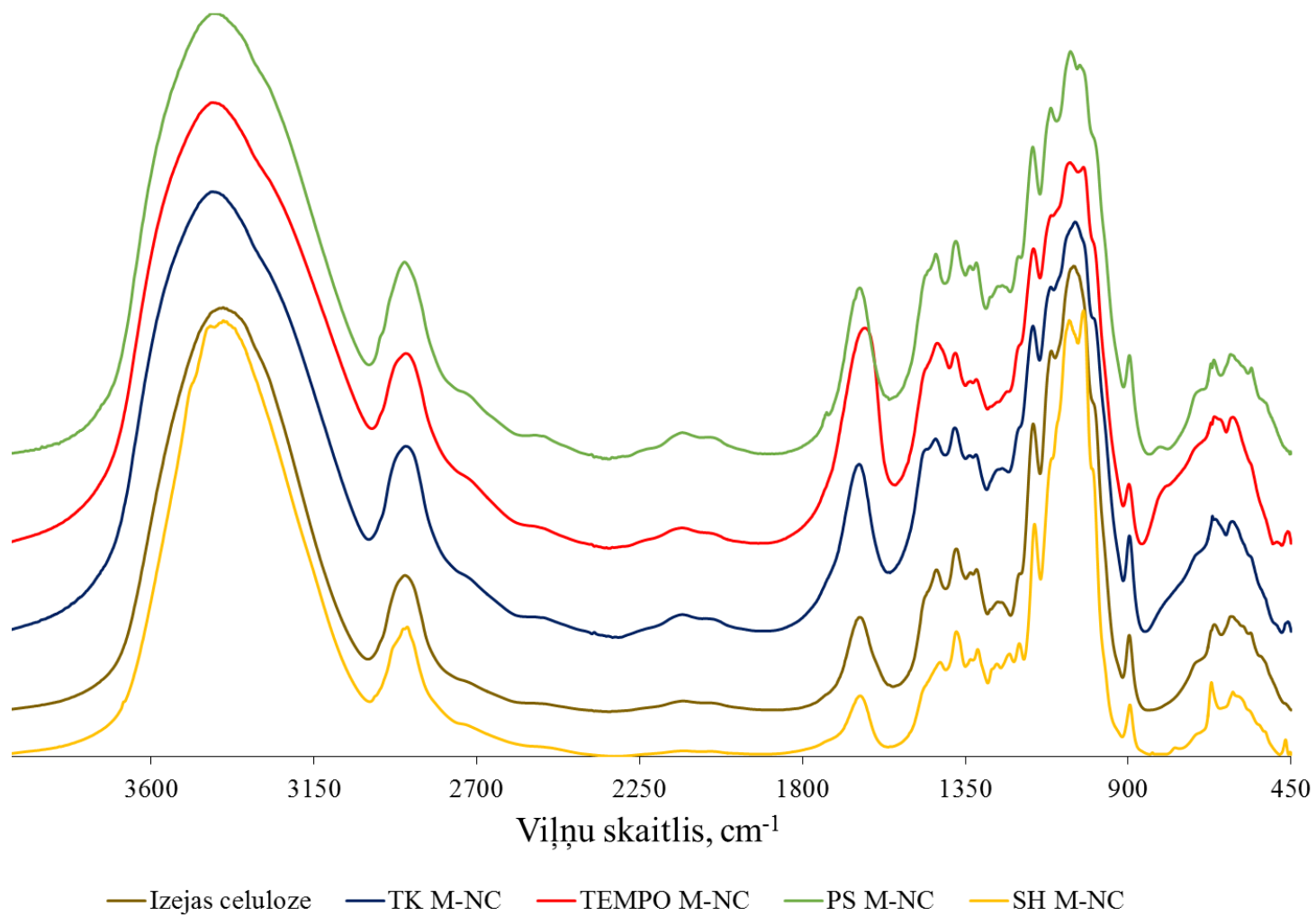
Konduktometriskās titrēšanas līknes M-NC paraugiem



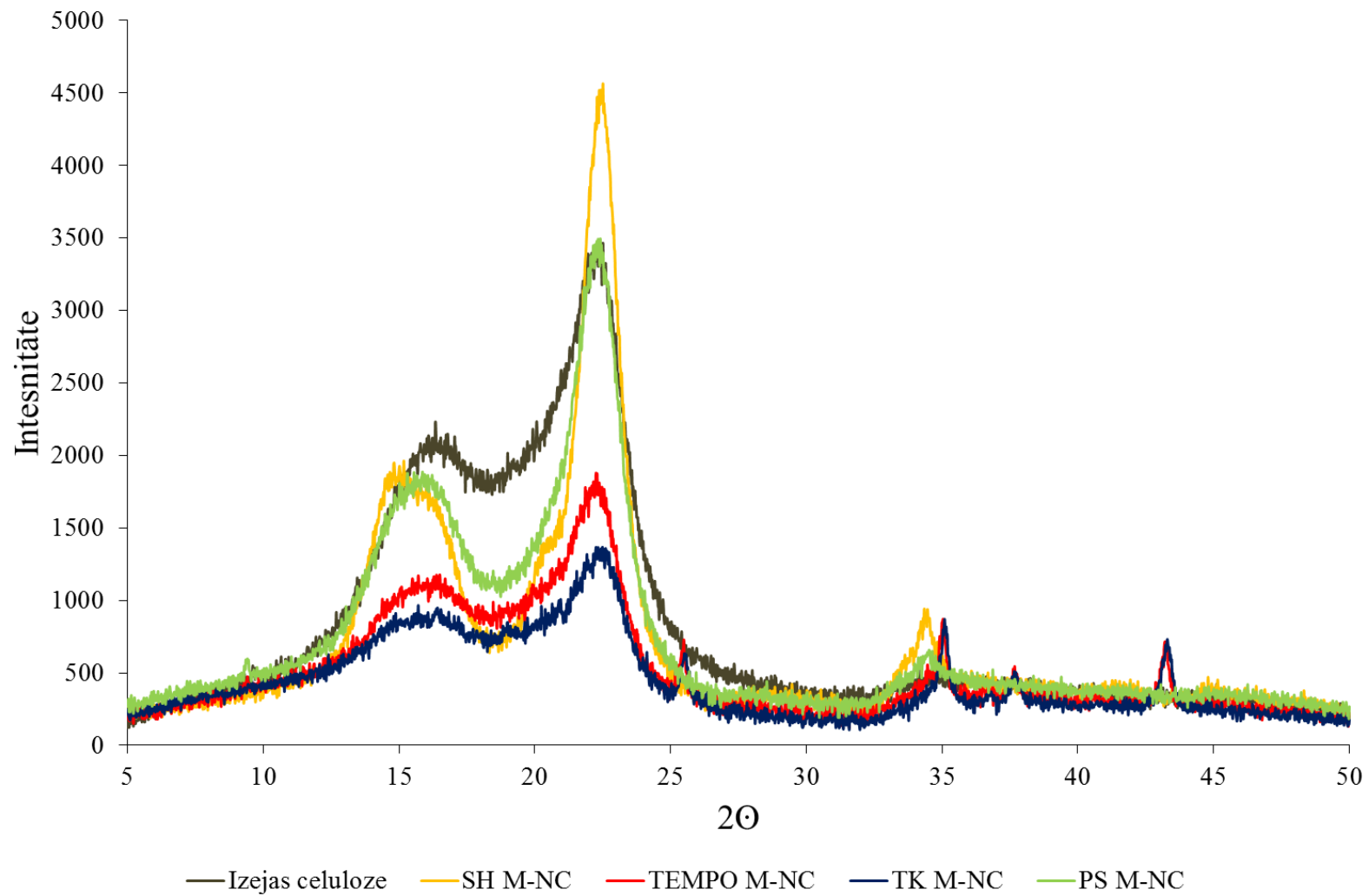
Potencionometriskās titrēšanas liknes M-NC paraugiem



FTIR absorbcijas līknes M-NC paraugu



M-NC paraugu rentgendifraktogrammas



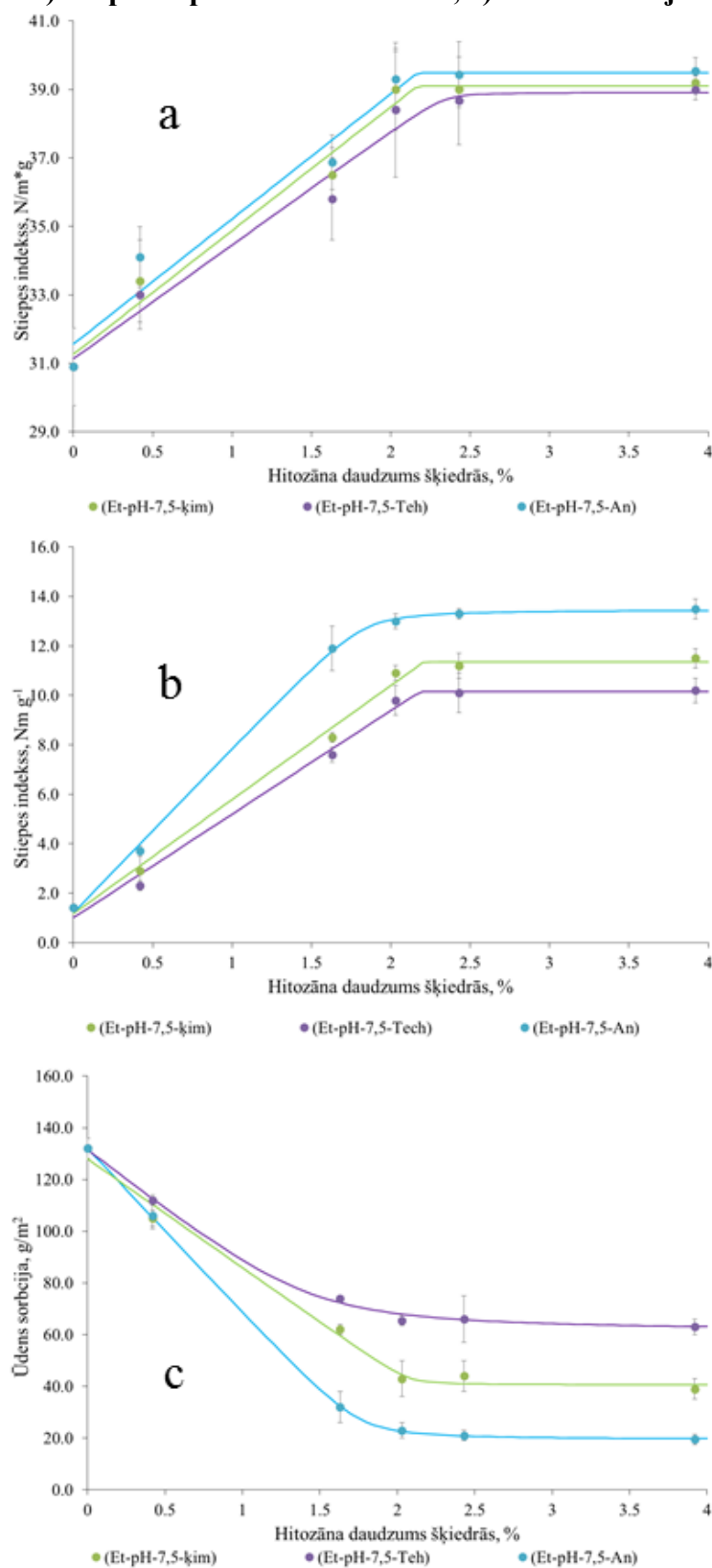
Grafiku funkciju vienādojumu standartnovirzes

Nosakāmais parametrs	Piedeava	Sn exp	Sn lin	Sn ads	Sn ads (koriģētā)
Stiepes indekss sausā stāvoklī	Et, pH 4,5, ķim	0,5	0,5	0,3	0,3
	Pien, pH 4,5, ķim	0,4	0,4	0,2	0,2
	Et, pH 7,5, ķim	0,8	0,7	0,6	0,6
	Et, pH 7,5, An	0,8	0,8	0,9	0,8
	Et, pH 7,5, Teh	0,9	0,8	0,6	0,6
Stiepes indekss mitrā stāvoklī	Et, pH 4,5, ķim	0,4	0,3	0,4	0,3
	Pien, pH 4,5, ķim	0,3	0,15	0,3	0,3
	Et, pH 7,5, ķim	1,0	1,0	0,5	0,4
	Et, pH 7,5, An	1,1	1,1	0,3	0,2
	Et, pH 7,5, Teh	1,1	1,0	0,5	0,4
Ūdens sorbcija	Et, pH 4,5, ķim	3	3	1,0	1,0
	Pien, pH 4,5, ķim	4	4	3	3
	Et, pH 7,5, ķim	5	4	5	5
	Et, pH 7,5, An	9	9	0,2	0,5
	Et, pH 7,5, Teh	3	3	3	2

Eksponeciālās funkcijas parametri

Nosakāmais parametrs	Piedeava	B	S	K
Stiepes indekss sausā stāvoklī	Et, pH 4,5, ķīm	38,6	30,8	0,52
	Pien, pH 4,5, ķīm	35,5	30,6	0,52
	Et, pH 7,5, ķīm	39,9	30,9	0,66
	Et, pH 7,5, An	40,0	31,0	0,74
	Et, pH 7,5, Teh	39,9	30,8	0,54
Stiepes indekss mitrā stāvoklī	Et, pH 4,5, ķīm	5,4	1,5	1,78
	Pien, pH 4,5, ķīm	5,3	1,4	1,38
	Et, pH 7,5, ķīm	12,8	0,9	0,56
	Et, pH 7,5, An	14,6	0,7	0,74
	Et, pH 7,5, Teh	11,5	0,8	0,57
Ūdens sorbcija	Et, pH 4,5, ķīm	92	134	0,66
	Pien, pH 4,5, ķīm	94	134	0,43
	Et, pH 7,5, ķīm	34	133	0,72
	Et, pH 7,5, An	11	137	0,80
	Et, pH 7,5, Teh	59	134	0,81

Makulatūras šķiedru atlējumu īpašību atkarība no hitozāna daudzuma, kas kas palicis šķiedrās, aprakstīts ar sorbcijas vienādojumu a) stiepes stiprība sausā stāvoklī; b) stiepes stiprība mitrā stāvoklī; c) ūdens sorbcija



Promocijas darbs "Bionoārdošu dabas polimēru izmantošana iepakojamā papīra īpašību uzlabošanai" izstrādāts Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūtā Celulozes laboratorijā un Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Fizikālās ķīmijas katedrā no 2011. līdz 2016. gadam, kā arī Grenoble INP universitātē Pagora fakultātē Francijā no 2012. gada 1. novembrim līdz 2013. gada 30. aprīlim ERASMUS programmas ietvaros.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Eiropas Reģionālā attīstības fonda projekta "Dabai draudzīga presētā papīra iepakojuma materiāla, kas paredzēts saskarei ar pārtiku, izstrāde ar piedevām no atjaunojamiem dabas resursiem", Nr. 2DP/2.1.1.1.0/14/APIA/VIAA/042 finansiālu atbalstu.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi un izmantojot tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autore: Laura Vīķele _____
(paraksts)

Darba zinātniskie vadītāji:

Dr. hab. sc. ing., Dr. chem., prof. A. Treimanis

Dr. chem., prof. A. Actiņš _____
(paraksts)

Darbs iesniegts:

LU Ķīmijas nozares Promocijas padomē _____
(datums)

Padomes sekretārs: _____
(paraksts) _____
(paraksta atšifrējums)

Darbs aizstāvēts Promocijas padomes sēdē:

(datums) Protokols Nr. _____
(protokola Nr.)

Padomes sekretārs: _____
(paraksts) _____
(paraksta atšifrējums)

PROMOCIJAS DARBĀ IZMANTOTĀS ZINĀTNISKĀS PUBLIKĀCIJAS UN
KONFERENČU TĒZES

Rozenberga L., Skute M., Belkova L., Sable I., Vikele L., Semjonovs P., Saka M.,
Ruklisha M., Paegle L.

CHARACTERISATION OF FILMS AND NANOPAPER OBTAINED FROM
CELLULOSE SYNTHESISED BY ACID BACTERIA

Carbohydrate Polymers
2016, *144*, 33-40.

Rozenberga L., Vikele L., Vecbiskena L., Sable I., Laka M., Grīnfelds U.

PREPARATION OF NANOCELLULOSE USING AMMONIUM PERSULFATE AND
METHOD'S COMPARISON WITH OTHER TECHNIQUES

Key Engineering Materials
2016, 674, 21-25.

Vecbiskena L., Vikele L., Rozenberga L., Sable I.

WOOD-BASED BIOCOMPOSITES: MACHANICAL PROCESSING, PHYSICAL AND
BIOLOGICAL PROPERTIES

Key Engineering Materials
2016, 674, 26-30.

Laka M., Vikele L., Rozenberga L., Treimanis A.

MICRO-NANOPARTICLE GELS OBTAINED FROM BARK FOR THEIR USE
ALONE AND WITH CHITOSAN AND Na-CMC IN PAPER COATINGS

Holzforschung
2015, 69 (6), 745-749.

Vikele L., Treimanis A., Laka M.

IMPROVEMENT OF PAPER HYDROPHOBIC PROPERTIES BY USING
BIODEGRADABLE NATURAL POLYMER - CHITOSAN

Key Engineering Materials

2016, 559, 111-114.

Vikele L., Laka M., Sabla I., Rozenberga L., Grinfelds U., Zoldners J., Passas R.,
Mauret E.

EFFECT OF CHITOSAN ON THE PROPERTIES OF PAPER FOR PACKAGING

Cellulose Chemistry and Technology
2016, apstiprināts publicēšanai

Vikele L., Sabla I., Rozenberga L., Treimane R., Treimanis A., Semjonovs P.

PROPERTIES OF NANOCELLULOSE FROM WOOD PULP AND BACTERIAL
CELLULOSE OBTAINED BY DIFFERENT METHODS

ACS 249 National meeting
Denvera, Kolorado štats, ASV, 22.03.2015.-26.03.2015.

Treimanis A., Laka M., Vikele L, Chernyavskaya S., Skute M.

NANOPARTICLES OF CELLULOSE AND CHITOSAN USED AS BIODEGRADABLE
PAPER ADDITIVES

ACS 249 National meeting
Santjago, Kalifornijas štats, ASV, 25.03.2012.-30.03.2012.

Vecbiskena L., Rozenberga L., Vikele L., Vlasov S., Laka M.

**BIO-BASED NANOMATERIALS-VERSATILE MATERIALS FOR INDUSTRIAL
AND BIOMEDICAL APPLICATION**

International Conference on Global Research and Education, Inter-Academia 2015

JJAP Conference Proceedings

2016, 4, 0111109

Sable I., Vikele L., Treimanis A., Antaina L.

COMPERATIVE STUDY OF NANOCELLULOSE PREPARATION METHODS

13th European workshop on lignocellulosics and pulp
Proceedings, 727-730
Sevilja, Spānija, 24.06.2014.-27.06.2014.

Vikele L., Treimanis A., Laka M., Chernyavskaya S., Skute M.

IMPROVEMENT OF PAPER PROPERTIES OF BIODEGRADABLE NATURAL
POLYMERS

8th International Paper and Coating Chemistry Symposium
Extended abstracts, 22-24
Stokholma, Zviedrija, 10.06.2012.-14.06.2012.

Laka M., Vikele L., Rozenberga L. and Janceva S.

NANOPARTICLE FILLERS OBTAINED FROM WOOD PROCESSING WASTES FOR
REINFORCING OF PAPER

8th International Conference Times of Polymers(TOP)& Composites
Proceedings

Ischia, Itālija, 19.06.2016.-23.06.2016.