

Edgars Kuka

RŪPNIECISKI VEIDOJUŠOS TERMISKI MODIFICĒTAS KOKSNES ATLIKUMU IZMANTOŠANA KOKSNES POLIMĒRA KOMPOZĪTU IEGŪŠANAI

Promocijas darbs



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Polimēru materiālu tehnoloģijas katedra

Edgars KUKA

Doktora studiju programmas “Materiālzinātne” doktorants

**RŪPNIECISKI VEIDOJUŠOS TERMISKI
MODIFICĒTAS KOKSNES ATLIKUMU
IZMANTOŠANA KOKSNES POLIMĒRA
KOMPOZĪTU IEGŪŠANAI**

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji:

asociētais profesors *Dr. sc. ing.*

JĀNIS KAJAKS,

vadošā pētniece *Dr. sc. ing.*

DACE CĪRULE

Rīga 2022

Kuka E. Rūpnieciski veidojušos termiski modificētas koksnes atlikumu izmantošana koksnes polimēra kompozītu iegūšanai. Promocijas darbs. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2022. – 177 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-02” 2022. gada 10. maija lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.1/6.



LATVIJAS VALSTS
KOKSNES ĶĪMIJAS
INSTITŪTS



Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā un Rīgas Tehniskajā universitātē ar valsts pētījumu programmas “Meža un zemes dzīļu resursu izpēte, ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas” (ResProd) (2014-2018) atbalstu.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2022. gada 9. septembrī plkst. 10.30 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Vadošais pētnieks *Dr. chem.* Ingars Reinholds,
Latvijas Universitāte; Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības un vides zinātniskais institūts
“BIOR”, Latvija

Vadošais pētnieks *Dr. sc. Ing.* Jānis Rižikovs,
Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts, Latvija

Vadošais pētnieks *Dr.* Ulrich Hundhausen,
Norvēģijas Koksnes tehnoloģiju institūts, Norvēģija

APSTIPRINĀJUMS

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

Edgars Kuka (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, 3 nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 89 attēli, 16 tabulas, kopā 177 lappuses. Literatūras sarakstā ir 319 nosaukumi.

PATEICĪBAS

Izsaku visdziļāko pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem asoc. profesoram *Dr. sc. ing.* Jānim Kajakam un vadošajai pētniecei *Dr. sc. ing.* Dacei Cīrulei par diskusijām, vērtīgajiem padomiem un motivāciju darba izstrādē. Liels paldies arī Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta kolēģiem, īpaši Koksnes bionoārdīšanās un aizsardzības laboratorijas vadītājam *Dr. chem.* Bruno Andersonam un vadošajai pētniecei *Dr. chem.* Ingeborgai Andersonei par atbalstu, iesaisti un ticību gan promocijas darba izstrādē, gan citos zinātniskajos projektos, kas arī ir veicinājuši manu attīstību. Paldies, kolēģiem no Getingenes universitātes par lielisko uzņemšanu un iespēju darboties ar unikālām iekārtām, kas darba izstrādē bija vitāli svarīgas. Sirsnīgs paldies arī manai ģimenei par motivējošiem vārdiem, par sapratni un ticību, ka man tas izdosies.

ANOTĀCIJA

KOKSNES POLIMĒRA KOMPOZĪTI, TERMISKI MODIFICĒTA KOKSNE, KOKSNES ATLIKUMI, MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS, MITRUMIZTURĪBA, BIOIZTURĪBA, NOVECINĀŠANA, MIKROSKOPIJA, SPEKTROSKOPIJA

Promocijas darbs ir veltīts koksnes polimēra kompozītu (KPK) izpētei, kas ir iegūti, izmantojot termiski modificētas (TM) koksnes atlikumus. Analizēta koksnes atlikumu piemērotība kompozītu izgatavošanai, kā arī noskaidroti galvenie ietekmējošie faktori, kas būtu jāņem vērā šādas izejvielas izmantošanai konkrētajam mērķim. Izpētītas iegūto KPK fizikālās, mehāniskās un ekspluatācijas īpašības, noskaidrojot priekšrocības, trūkumus, kā arī īpašību izmaiņu tendences atkarībā no dažādiem faktoriem. Darbā pastiprināta uzmanība ir pievērsta KPK mitrumizturības izpētei, zinot, ka tā ir viena no galvenajām šo materiālu nepilnībām, kuras novēršanai mērķtiecīgi ir izvēlēta TM koksnes skaidu izmantošana. Iegūtie rezultāti analizēti padziļināti, izmantojot dažādas instrumentālās metodes ar mērķi izskaidrot iegūtās sakarības.

Darba “Literatūras apskatā” ir apkopota visa svarīgā informācija, kas ļauj pilnvērtīgi analizēt KPK, kā arī pamatot darba aktualitāti un praktisko nozīmi. Šajā sakarā apskatītas koksnes ķīmiskās īpašības un mikrostruktūra, koksnes modificēšanas iespējas un ražošanas apjomi, koksnes atlikumu pieejamība, poliolefīnu īpašības, plastmasas atkritumi un to reciklēšanas nozīmīgums, koksnes polimēru kompozītu vispārīgās īpašības un šobrīd esošie risinājumi īpašību uzlabošanai.

Darba nodaļā “Materiāli un metodes” ir detalizēti aprakstīti izmantotie materiāli un to atlase, koksnes atlikumu iegūšana, koksnes termiskās modificēšanas process, KPK izgatavošana un dažādu KPK paraugu sagatavošanas metodika tālākiem eksperimentiem. Aprakstīta ir arī koksnes daļiņu raksturošanas metodika un KPK īpašību izpētes darba gaita, iekļaujot padziļinātus eksperimentus ar dažādām instrumentālām metodēm.

Darba nodaļā “Rezultāti un izvērtējums” ir analizēti koksnes atlikumi un to īpašību (ķīmiskās īpašības, garums/diametrs attiecība, daļiņu izmēra sadalījums, līdzsvara mitrums) ietekmējošie faktori. KPK vispārīgās īpašības, kas ietver lieces un stiepes īpašības, triecienizturību, kausējuma tecētspēju, mikrociētību, mitrumizturību, bioizturību, novecināšanu u.c. Analizēta arī koksnes pildvielas veida ietekme atkarībā no koka sugas, koksnes daļiņu frakcionālā sastāva, termiskās modificēšanas intensitātes, modificēšanas metodes un TM koksnes atlikumu veida uz KPK īpašībām. Veiktas arī KPK īpašību uzlabošanas iespējas, izmainot komponentu sastāvu un pievienojot dažādas piedevas.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, materiāli un metodes, rezultāti un izvērtējums, secinājumi, literatūras saraksts, 89 attēli, 16 tabulas un 5 vienādojumi. Darba apjoms 177 lappuses, un tajā izmantoti 319 literatūras avoti.

ANNOTATION

WOOD PLASTIC COMPOSITES, THERMALLY MODIFIED WOOD, WOOD RESIDUES, MECHANICAL PROPERTIES, MOISTURE RESISTANCE, BIO-DURABILITY, WEATHERING, MICROSCOPY, SPECTROSCOPY

The Doctoral Thesis is devoted to the research of wood plastic composites (WPC) made with thermally modified (TM) wood residues. In the work, the suitability of TM wood residues for the production of WPC has been analysed, as well as the main influencing factors that should be considered for the use of such raw material have been determined. Physical, mechanical and service properties of the obtained WPC have been studied, identifying the advantages, disadvantages, as well as the tendencies of the changes in the properties depending on various factors. Knowing that moisture resistance is one of the main shortcomings of WPC, in the work special focus was attributed towards investigation of these aspects. It must be said that TM wood particles have a large potential of improving moisture resistance of WPC. The observed properties were analysed by using various instrumental methods in order to elucidate the findings and relationships.

In the “Literature review”, the most important information that provides the necessary input for a comprehensive analysis and development of WPC has been summarised. In addition, the topicality and practical significance of the work are justified. In this context, the chemical properties and microstructure of wood, modification possibilities and TM wood production volumes, wood residues availability, polyolefins and their properties, plastic waste and recycling, general properties of WPC and current solutions to improve properties are discussed.

The section of “Materials and methods” of the work describes in detail the materials and their selection, the process of thermal modification of wood, the acquisition of TM wood residues, the production of WPC and methodology of preparation of various WPC samples for further experiments. In addition, methods for characterization of wood particles, different experiments for overall evaluation of WPC properties, including analysis with various instrumental methods are described.

In the “Results and discussion” section of the work, the wood residues and the factors influencing their properties (chemical properties, length/diameter ratio, particle size distribution, equilibrium moisture) are analysed. General properties of WPC, which include bending and tensile properties, impact strength, rheology, microhardness, moisture resistance, bio-durability, weathering, etc. are determined. The effect of wood particles (residue type, wood species, particle size, thermal modification intensity as well as method) on the properties of WPC is also evaluated. Possibilities for improving the properties of WPC have been investigated by changing the composition of the components and adding various additives (pigments, coupling agent, inorganic filler).

The Doctoral Thesis has been written in Latvian, it consists of introduction, section of materials and methods, section of results and discussion, conclusions and references. The Thesis contains 89 figures, 16 tables and 5 equations. The volume of the work is 177 pages, and in total 319 literature sources are used.

SAĪSINĀJUMI UN SIMBOLI

ρ	blīvums
ΔE_{ab}	kopējā krāsu izmaiņa (CIELab krāsu sistēmā)
σ_L	lieces stiprība
ε_L	relatīvā deformācija pie maksimālās stiprības liecē
ΔV	tilpuma izmaiņa
A	triecienizturība
a^*	sarkanās-zaļās koordinātu ass parametrs (CIELab krāsu sistēmā)
ABPE	augsta blīvuma polietilēns
b^*	dzeltenās-zilās koordinātu ass parametrs (CIELab krāsu sistēmā)
D	izotropais difūzijas koeficients
E_L	lieces elastības modulis
ES	Eiropas Savienība
E_s	stiepes elastības modulis
ĒS	ēveļskaidas
HALS	kavētie amīna gaismas stabilizatori
KI	kausējuma indekss
KPK	koksnes polimēra kompozīts
L^*	baltās-melnās koordinātu ass parametrs (CIELab krāsu sistēmā)
L/D	garums/diametrs attiecība
LSM	lāzerskenējošais mikroskops
m.%	masas daļa (procentos)
MAPE	maleinizētais polietilēns
MAPO	maleinizētie poliolefīni
MAPP	maleinizētais polipropilēns
MH	mikrocietība (Vickers)
MS	skaidas iegūtas malšanas procesā
MZ	masas zudums
NM	nemodificēts
PP	polipropilēns
PS	polistirols
PVH	polivinilhlorīds
RH	gaisa relatīvais mitrums
SEM	skenējošais elektronu mikroskops
Thermo	<i>Thermowood®</i> (atvērtas reaktora sistēmas termiskās modificēšanas process)
Thermo-D	<i>Thermowood®</i> process ar režīmu 212 °C/3 h
Thermo-S	<i>Thermowood®</i> process ar režīmu 190 °C/3 h
$T_{kuš}$	kušanas temperatūra
TM	termiski modificēts
T_{oks}	oksidēšanās temperatūra

UV	ultravioletais starojums
Vis	redzamā gaisma
Wabs	absolūtais mitrums
WTT 160/1	<i>Wood Treatment Technology</i> process ar režīmu 160 °C/1 h
WTT 170/1	<i>Wood Treatment Technology</i> process ar režīmu 170 °C/1 h
WTT 170/3	<i>Wood Treatment Technology</i> process ar režīmu 170 °C/3 h
WTT	<i>Wood Treatment Technology</i> (slēgtas reaktora sistēmas procesa izveidotājs)
ZBPE	zema blīvuma polietilēns
ZS	zāģskaidas

SATURS

IEVADS	11
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	15
1.1. Koksnes un to resursu nozīmīgums	15
1.1.1. Koksnes resursi Latvijā	16
1.1.2. Koksnes atlikumi un to produkti	17
1.1.3. Koksnes ķīmiskais sastāvs un mikrostruktūra.....	20
1.1.4. Koksnes vispārīgās īpašības	25
1.2. Koksnes modificēšana	30
1.2.1. Pasīvā modificēšana	31
1.2.2. Aktīvā modificēšana.....	34
1.3. Termoplastiski polimēri.....	41
1.3.1. Veidi un īpašības	41
1.3.2. Plastmasas atlikumu plūsmas un reciklēšana	43
1.4. Koksnes polimēra kompozīti	45
1.4.1. Vispārīgās īpašības	46
1.4.2. Sastāva un modifikāciju ietekme.....	51
1.5. Secinājumi no literatūras apskata	62
2. MATERIĀLI un METODES	65
2.1. Izmantotie materiāli un to raksturojums.....	65
2.1.1. Koksnes daļiņas, to iegūšana un raksturojums.....	65
2.1.2. Polimēra matrica	69
2.1.3. Antioksidants.....	70
2.1.4. Neorganiska pildviela.....	71
2.1.5. Pigmenti	71
2.1.6. Starpfāžu modifikators	71
2.2. Kompozīciju un paraugu sagatavošanas tehnoloģija.....	71
2.2.1. Stieņveida un lāpstiņveida paraugu izgatavošana	73
2.2.2. Plēves veida paraugu presēšana	73
2.3. KPK paraugu pārbaudes metodes.....	74
2.3.1. Materiālu tecētspējas noteikšana	74
2.3.2. Lieces izturības noteikšana.....	75
2.3.3. Stiepes izturības noteikšana	75
2.3.4. Triecienizturības noteikšana.....	76
2.3.5. Mikrociētības noteikšana.....	76
2.3.6. Blīvums	77
2.3.7. Ūdens absorbcijas un dimensionālās stabilitātes noteikšana.....	77
2.3.8. Robežstiprība liecē pēc ūdens absorbcijas testa	77
2.3.9. Robežstiprība liecē pēc izturēšanas cikliskos apstākļos.....	78
2.3.10. Bioloģiskā izturība	78
2.3.11. Mākslīgā novecināšana klimata kamerā.....	79

2.3.12.	Dabiskā novecināšana	80
2.3.13.	Krāsas noteikšana ar spektrofotometru	82
2.3.14.	Fotofiksācija	82
2.3.15.	Virsmas izpēte ar optisko un lāzera skenējošo mikroskopu.....	83
2.3.16.	UV-Vis gaismas starojuma caurlaidības mērījumi.....	83
2.3.17.	SEM attēlu uzņemšana	83
2.4.	Empīrisku datu matemātiskā apstrāde	84
3.	REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	85
3.1.	Termiski modificētas koksnes atlikumu raksturošana.....	85
3.1.1.	Termiskās modificēšanas metodes ietekme	85
3.1.2.	Termiskās modificēšanas intensitātes un koka sugas ietekme	88
3.1.3.	Termiski modificētas koksnes atlikumu veida ietekme	94
3.2.	Termiski modificētas koksnes daļiņu ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām	96
3.3.	Koksnes daļiņu izmēra ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām	103
3.4.	Koksnes modificēšanas metodes ietekme uz KPK īpašībām	110
3.5.	Termiski modificētas koksnes atlikumu veida ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām	113
3.6.	Koksnes polimēra kompozītu ar termiski modificētām koksnes skaidām ekspluatācijas īpašības.....	115
3.6.1.	Izturība pret ūdens iedarbību.....	116
3.6.2.	Bioizturība.....	118
3.6.3.	Izturība pret ārējās vides ietekmi	123
3.7.	Kompozīcijas sastāva ietekme uz KPK īpašībām.....	136
3.7.1.	Koksnes satura ietekme	136
3.7.2.	Starpfāžu modifikatora ietekme	139
3.7.3.	Pigmentu ietekme uz krāsas stabilitāti	151
3.7.4.	Koksnes pelnu ietekme.....	152
	SECINĀJUMI	155
	CONCLUSIONS	156
	LITERATŪRAS SARAĶSTS	157
	DARBA APROBĀCIJA	176

IEVADS

Pēdējo gadu laikā ļoti liela uzmanība tiek pievērsta dažādiem kompozītmateriāliem, kuru ražošanā tiek izmantotas dažādas dabas šķiedras (koksne, kaņepes, līnī u. c.). Jau 2012. gadā to kopējais ražošanas apjoms Eiropas Savienībā bija 15 % no visiem saražotajiem kompozītmateriāliem, un to īpatsvars tirgū tikai turpinājis palielināties [1]. Biokompozītu strauju attīstību un pētniecības interesi veicina dažādas ar vides aizsardzību un ilgtspējīgu attīstību saistītas prasības un mērķi, piemēram, Eiropas Zaļais kurss, Eiropas Parlamenta direktīva 2000/53/EC, dažādas vides deklarācijas, kā arī pozitīvā sabiedrības attieksme pret videi draudzīgiem produktiem [2]. Kā viens no galvenajiem šāda veida materiāliem ir ar koksnes daļiņām pildīts termoplastisks polimērs jeb koksnes polimēra kompozīts (KPK), kas ir 38 % no visiem biokompozītiem [1]. Papildus tam, ka KPK izgatavošanā tiek izmantoti atjaunojami resursi, tie parasti ir arī dažādu kokapstrādes procesu blakusprodukti. Turklāt KPK attīstību veicina arī vēl cits svarīgs faktors. Tas ir cieši saistīts ar tādu vides problēmu, kā plastmasas atkritumu nonākšanu dabā. KPK izgatavošanā var izmantot arī reciklētu plastmasu, tāpēc šie materiāli ir piemēroti arī šāda veida problēmu risināšanai, jo tie var radīt lielāku pieprasījumu pēc reciklētas plastmasas, līdz ar to veicinot gan plastmasas šķirošanu, gan paša reciklēšanas procesa attīstību.

Pēdējo gadu laikā ir ievērojami palielinājies KPK īpatsvars celtniecības materiālu un automašīnu detaļu tirgū to relatīvi labo īpašību dēļ: mazas izmaksas; videi draudzīgas izejvielas; liels stingums; laba mitrumizturība; otrreizējas pārstrādes iespējamība; laba bioizturība u. c. Pārsvārā šos kompozītus izmanto terases dēļu, loga rāmju, sētu, margu, automašīnu paneļu un āra mēbeļu ražošanā. Lai arī KPK ir salīdzinoši labas ekspluatācijas īpašības, tomēr laika gaitā šiem materiāliem ir konstatētas vairākas problēmas. Tās visbiežāk ir saistītas ar šo materiālu vājo savietojamību starp polimēra matricu un koksnes daļiņām, kā arī ar neatgriezenisku ūdens absorbcijas radītu degradēšanos. Turklāt KPK nav arī pilnībā izturīgi pret bioloģisku iedarbību, kā tas tika uzskatīts sākotnēji. Daļēji šos trūkumus var novērst, pievienojot kompozītam dažādas piedevas (starpfāžu modifikatorus, savietošanas aģentus, biocīdus u. c.), kā arī veicot koksnes daļiņu ķīmisku vai termisku apstrādi. Tomēr jāņem vērā, ka jebkura papildu apstrāde vai piedevu pievienošana ievērojami palielina galaprodukta izmaksas, kas var būtiski ietekmēt šo materiālu konkurētspēju. Tā kā pēdējo gadu laikā strauji ir palielinājušies termiski modificētas (TM) koksnes ražošanas apjomi (salīdzinot 2011. gadu ar 2020. gadu, pēc *ThermoWood®* metodes saražotās produkcijas apjoms ir divkārtšojies), tāpēc palielinājies ir arī TM koksnes atlikumu daudzums, ko varētu izmantot produktu izgatavošanai ar augstāku pievienoto vērtību [3]. Kā viens no iespējamajiem variantiem, kas ļautu uzlabot KPK īpašības, tajā pašā laikā būtiski nepalielinot materiāla pašizmaksu, varētu būt šo TM koksnes atlikumu izmantošana kompozītu izgatavošanā, aizstājot nemodificētas skaidas. Par šāda veida pieeju un iegūto KPK materiālu īpašībām zinātniskajā literatūrā ir salīdzinoši maz informācijas. Līdz ar to darbā iegūtā informācija būs noderīga TM koksnes ražotājiem, kuri veidojas TM koksnes atlikumi gan TM koksnes ražošanas procesā, gan šīs modificētās koksnes pēcapstrādes procesos. Informācija būs vērtīga arī pašreizējiem KPK ražotājiem, kuri, sadarbojoties ar TM koksnes ražotājiem, varētu piedāvāt produktu ar uzlabotām īpašībām par konkurētspējīgu cenu.

Tēmas aktualitāte

Vides problēmu risināšana ir saistīta ar visdažādākajām jomām tajā skaitā ar inovatīvu un videi draudzīgu materiālu izgatavošanu. Pie šādiem materiāliem pieder arī koksnes polimēra kompozīti (KPK), kuru izgatavošanā tiek izmantoti koksnes un plastmasas atkritumi. Turklāt iegūtie kompozīti ir otrreiz pārstrādājami, nodrošinot noslēgta cikla ekonomiku, kas ir ļoti aktuāli mūsdienās, kad ir novērojams pastiprināts dabas resursu patēriņš. Lai arī KPK tiek uzskatīti par salīdzinoši izturīgiem materiāliem, tiem ir konstatētas arī dažādas nepilnības, kas būtiski ierobežo šo materiālu potenciālu. Viens no šādiem trūkumiem ir sliktā savietojamība starp polimēra matricu un koksnes daļiņām, bet otrs trūkums ir mitrumizturības problēmas, kas izraisa šo materiālu pakāpenisku degradēšanos ilgstošā ekspluatācijā. Lai novērstu šos trūkumus, piemērota izejviela KPK izgatavošanā varētu būt termiski modificētas koksnes atlikumi, kuriem ir atbilstoša ķīmiskā struktūra un, strauji attīstoties termiski modificētas koksnes ražošanai, to apjomi ievērojami palielinās. Iegūstot mitrumizturīgus KPK var ne tikai paildināt to lietošanas laiku, bet arī pavērt jaunu šiem materiāliem nezināmu tirgu, iespējams, aizstājot videi kaitīgākus materiālus, kuru izgatavošanā tiek izmantoti neatjaunojami un no atlikumu plūsmām neiegūti dabas resursi. Turklāt šādu materiālu ražošana ir ļoti aktuāla arī Latvijas kontekstā, jo Latvijā tiek veikta otrreizēja plastmasas atkritumu pārstrāde, nodrošinot vieglu izejvielu piekļuvi un veicinot tik ļoti pasaules mērogā svarīgo atkritumu šķirošanu nozares attīstību, kā arī tiek ražota termiski modificēta koksne, kur kā blakusprodukts veidojas termiski modificētas koksnes skaidas. Ne mazāk būtiska ir koksnes resursu bagātība un ilgstošā pieredze tās iegūšanā un izmantošanā. Turklāt Latvijā ir vairāki eksportspējīgi KPK ražotāji, un šāda inovatīva produkta gadījumā tie varētu piedāvāt produktu ar augstāku pievienoto vērtību, dodot ieguvumu arī Latvijas ekonomikai. Termiski modificētas koksnes atlikumu kontekstā, zinot ar KPK izgatavošanu saistītās tendences, kā arī iegūto KPK priekšrocības un īpatnības, promocijas darbā iegūtie rezultāti sniegs nepieciešamo informāciju inovatīvu, videi draudzīgu un izturīgu KPK ražošanā, kurai ir visi priekšnoteikumi un ir ļoti liels potenciāls tos attīstīt tieši Latvijā.

Darba mērķis

Promocijas darba mērķis ir raksturot TM koksnes atlikumus un iegūt koksnes polimēra kompozītus ar uzlabotām mitrumizturības īpašībām, kā arī noskaidrot šo kompozītu priekšrocības un trūkumus, padziļināti izpētīt un izskaidrojot šo īpašību izmaiņu cēloņus.

Galvenie darba uzdevumi

Promocijas darba galvenie uzdevumi ietverti piecos punktos.

1. Raksturot TM koksnes atlikumus (skaidu izmēru sadalījums, ķīmiskais sastāvs, garuma/diāmetra attiecības u. c.) atkarībā no koka sugas, termiskās modificēšanas paņēmiena un intensitātes.
2. Izpētīt TM koksnes atlikumu ietekmi uz KPK fizikālajām un mehāniskajām īpašībām (blīvums, triecienizturība, lieces īpašības, virsmas mikrocietība, ūdens absorbcija u. c.).

3. Izpētīt TM koksnes atlikumu ietekmi uz KPK ekspluatācijas īpašībām (izturība pret novecošanās procesiem, bioloģiskā izturība, izturība pret mitruma iedarbību u. c.).
4. Analizēt un mēģināt izskaidrot iegūtos rezultātus, veicot padziļinātu izpēti ar dažādām šiem mērķiem atbilstošām metodēm (SEM, LSM, UV-Vis u. c.).
5. Veikt īpašību uzlabošanas iespēju izpēti, mainot KPK sastāvu.

Darba zinātniskā novitāte

Izpētītas TM koksnes atlikumu īpašības un pierādīta to piemērotība KPK izgatavošanā. Noskaidrota TM koksnes daļiņu galveno faktoru (daļiņu izmēri, termiskās apstrādes intensitāte, atlikumu veids, termiskās apstrādes metode) ietekme uz KPK īpašībām. Detalizēti izpētītas fizikālās, mehāniskās un ekspluatācijas īpašības KPK, izskaidrojot iegūtos rezultātus un pamatojot tos ar dažādām instrumentālām metodēm (UV-Vis spektroskopija, skenējošā elektronu mikroskopija, lāzera skenējošā mikroskopija u.c.). Izskaidrots KPK krāsas izmaiņu (izbalēšanas) mehānisms UV starojuma ietekmē, kā arī noskaidrotas krāsas izmaiņas atkarībā no starojuma veida (pilns saules starojuma spektrs, saules starojuma spektra UV daļa, saules starojuma spektra redzamās gaismas daļa). Izpētītas KPK ar TM koksnes daļiņām īpašību uzlabošanas iespējas, izmainot to sastāvu. Pārbaudīts un pierādīts TM koksnes daļiņu nozīmīgums mitrumizturīgu KPK iegūšanai, nodrošinot ļoti augstu izturību pret trūpes sēņu iedarbību, kā arī ilgstošas mērcēšanas un cikliskas iedarbības testos. Noskaidroti arī iegūto KPK trūkumi, sniedzot skaidru virzienu turpmākiem pētījumiem.

Darba praktiskā nozīme

Darbā ir pierādītas TM koksnes atlikumu izmantošanas priekšrocības KPK izgatavošanā, dodot pārliecību materiāla konkurētspējai tirgū. Noskaidrota ar koksnes daļiņām saistītu īpašību ietekme uz koksnes polimēra kompozīta īpašībām, sniedzot nepieciešamās zināšanas, lai kontrolētu svarīgākos parametrus ražošanas procesā, kā arī iegūtu kvalitatīvus produktus ar vēlamajām īpašībām. Noskaidrotas šo materiālu pārstrādes iespējas izstrādājumos, kā arī priekšrocības un trūkumi. Izskaidrots KPK krāsas izmaiņu mehānisms UV starojuma ietekmē, kas dod iespējas mērķtiecīgi pielāgot piedevas, pastiprināti aizsargājot polimēra matricu. Iegūts optimāls KPK sastāvs, kas nodrošina ievērojami uzlabotu mitrumizturību, ko nav iespējams sasniegt, izmantojot nemodificētas koksnes skaidas. Pārbaudīts un pierādīts jauniegūto materiālu pārākums arī ekspluatācijas laikā, analizējot bioizturību, mitrumizturību un ar novecināšanos saistītos procesus. Noskaidrota arī dažādu piedevu pievienošanas lietderība īpašību uzlabošanai. Optimāla sastāva KPK ar TM koksnes skaidām iegūtas un apkopotas materiālu testēšanas standartiem atbilstošas vispārējās īpašības, kas, balstoties uz tām, dod pārliecību par dažādu esošo lietojumu prasību izpildi, kā arī dod iespēju atrast šiem materiāliem arī jaunus praktiskos lietojumus.

Aizstāvamās tēzes

1. TM koksnes atlikumi ir piemērota izejviela konkurētspējīgu KPK izgatavošanai ar labiem ekspluatācijas īpašību rādītājiem.
2. TM koksnes atlikumu veids, modificēšanas metode, modificēšanas intensitāte, daļiņu izmēri un koka suga var būtiski ietekmēt KPK īpašības.
3. Piedevu pievienošana var būtiski uzlabot KPK ar TM koksnes skaidām mehāniskās, fizikālās un ekspluatācijas īpašības.
4. KPK izbalēšana UV starojuma ietekmē ir saistīta ar izmaiņām polimēra matricā.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Koksnes un to resursu nozīmīgums

Koksne ir atjaunojams un biodegradabls materiāls, kas ir plaši izmantots pagātnē un ir svarīgs arī mūsdienās. Koksne šobrīd tiek izmantota kā konstrukciju materiāls, kā izejviela enerģijas un dažādu ķīmisko vielu iegūšanai, kā arī kā sastāvdaļa dažādu kompozītmateriālu izgatavošanā. Tās izmantošanas galvenie virzieni nav būtiski mainījušies jau vairāku tūkstošu gadu laikā, bet ievērojami ir paplašinājies no koksnes iegūto produktu klāsts [4, 5]. Eiropas Komisijas skatījumā koksne ir pats svarīgākais produkts, ko var iegūt no meža, un mežs kopumā ir neaizstājams, nodrošinot planētas “plaušu” funkciju un uzturot 80 % no planētas biodaudzveidības [6, 7]. Ņemot vērā esošo vides situāciju un izvirzītos pasaules mērķus ilgtspējīgas attīstības nodrošināšanā, koksnes un citu dabas produktu nozīmīgums nākotnē tikai palielināsies. Arī sabiedrībā pēdējo gadu laikā ir novērojama pastiprināta vēlme domāt un rīkoties ilgtspējīgi, interesējoties par iespējām būt videi draudzīgākiem un resursu ziņā efektīvākiem, šķirojot atkritumus, piekopjot bezatkritumu dzīvesveidu, izvēloties ilgtspējīgas alternatīvas, kā arī pieprasot ražotājiem izvērtēt viņu sniegto pakalpojumu un ražoto produktu ietekmi uz vidi [7, 8]. Jāņem vērā, ka pastiprināta koksnes resursu izmantošana izšķērdīgā un neefektīvā veidā var radīt pārāk lielu slogu uz meža resursiem, izraisot to samazināšanos, kas ir otrais lielākais klimata pārmaiņu cēlonis uzreiz pēc fosilo resursu dedzināšanas. Atmežošanas process un no tā izrietošās sekas, kuras ir cieši saistītas ar tālāko zemes izmantošanu (80 % no atmežotās zemes izmanto lauksaimniecībā), rada 12 % no visām pasaulē emitētajām siltumnīcas efektu izraisošajām gāzēm [7]. Tāpēc atjaunojamu un biodegradablu resursu izmantošana ir ilgtspējīga tikai un vienīgi, ja tā ir veikta efektīvi, teorētiski pamatoti, neradot citus ļaunākus vides piesārņotājus, kā arī nodrošinot šo resursu ilgtspējīgu atjaunošanos [9]. Ar atmežošanās procesu visvairāk ir saistīti tropiskie lietus meži, bet tas nesamazina citu mežu resursu ilgtspējas nodrošināšanas svarīgumu [7]. Turklāt, ņemot vērā esošo situāciju, tiek veikti plaši pētījumi koksnes modificēšanas un kompozītmateriālu jomā, lai attīstītu produktus, kas būtu līdzvērtīgi tropiskās koksnes produktiem [10]. Tā rezultātā var ievērojami palielināties koksnes resursu patēriņš no netropiskajiem mežiem, kas var radīt atbilstošus apstākļus lielākam atmežošanas potenciālam šajos mežos.

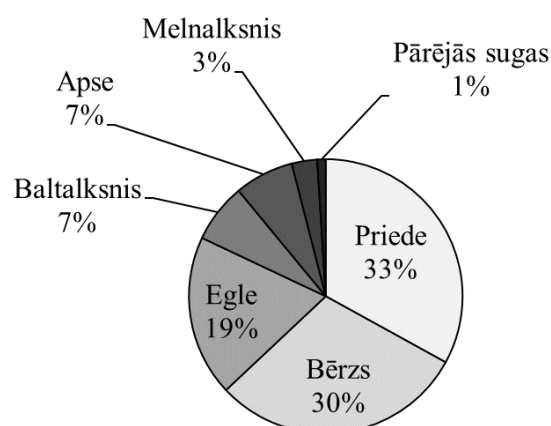
Koksnes plašais pielietojums ir skaidrojams ar tās unikālajām materiāla īpašībām, lielo pieredzi tās izmantošanā, sarežģīto ķīmisko sastāvu, salīdzinoši vieglo mehānisko apstrādi, pieejamību, kā arī ar labām vides īpašībām, kas ir īpaši svarīgi mūsdienās esošās vides aizsardzības politikas kontekstā [4]. Realizējot Eiropas Komisijas bioekonomikas stratēģiju, kura balstās uz pilnīga un noslēgta cikla ekonomiku, ir liela uzmanība jāpievērš blakusproduktu efektīvai un racionālai izmantošanai [11]. Koksnes gadījumā blakusprodukti veidojas ievērojamā daudzumā, kurus visbiežāk sadedzina enerģijas iegūšanai, kas ir labāka alternatīva fosilajiem kurināmajiem, bet nav uzskatāma par oglekļa neitrālu enerģijas iegūšanas veidu, ņemot vērā ilgo koksnes augšanas procesu (CO_2 uzņemšanu), kas nespēj kompensēt tik ātro koksnes sadedzināšanu (CO_2 emitēšanu) [12]. Attīstoties videi draudzīgākām enerģijas iegūšanas tehnoloģijām (nulles CO_2 emisiju sistēmām), koksnes blakusproduktu sadedzināšana

enerģijas iegūšanai var samazināties, palielinot pieejamo koksnes blakusproduktu resursu daudzumus citiem izmantošanas veidiem. Koksnes blakusprodukti lielā mērā tiek izmantoti arī dažādu kompozītmateriālu izgatavošanā, kas atbilst bioekonomikas stratēģijai un ir ar klimata pārmaiņu mazinošu ietekmi, jo tiek nodrošināta ilgāka oglekļa uzglabāšana, kā arī ir iegūts produkts, kas var potenciāli aizvietot citas videi kaitīgākas alternatīvas [13]. Koksnes pielietojums kopumā ir plašs, bet svarīgākais, izmantojot šos resursus dažādu produktu izgatavošanā, ir izvērtēt šī konkrētā produkta nepieciešamību un tā potenciālās pozitīvās un negatīvās vides ietekmes.

1.1.1. KOKSNES RESURSI LATVIJĀ

Koksne ir viens no nozīmīgākajiem dabas resursiem Latvijā, un tās apjomi katru gadu ievērojami palielinās (krāja pēdējos 20 gadu laikā ir palielinājusies par 25 %), kas ir ilggadējas valstī veiktās mērķtiecīgas mežsaimnieciskās darbības rezultāts [14]. Latvijā palielinās arī meža platība, bet tās pieaugums ir trīs reizes mazāks, nekā koksnes krājas pieaugums. Tas nozīmē, ka ar katru gadu Latvijā tiek iegūti vairāk un vairāk m³ koksnes no viena ha meža [14, 15]. Koksnes apjomi palielinās arī visā Eiropas Savienībā kopumā, bet pasaulē ir novērojama pretēja tendence. Lai gan pēdējo gadu laikā atmežošanas temps pasaulē ir samazinājies, tas joprojām ir augsts [16, 17]. Meži aizņem aptuveni 30 % no pasaules un 43 % no Eiropas sauszemes teritorijas, un Latvija šos rādītājus tikai uzlabo, jo ir piektā ar mežiem bagātākā valsts Eiropā, kurā meži klāj 53 % no valsts sauszemes teritorijas. No Latvijas mežiem katru gadu tiek iegūti aptuveni 11 miljoni m³ koksnes, bet, neskatoties uz šo relatīvi lielo apjomu, koksnes resursu iegūšana Latvijā ir ilgtspējīga, jo kopumā koksnes resursi atjaunojas ātrāk, nekā tie tiek izmantoti [14, 18, 19]. Meža nozare ir viens no galvenajiem Latvijas ekonomikas stūrakmeņiem, kas 2019. gadā veidoja 5,1 % no iekšzemes kopprodukta un nodarbināja aptuveni 5,3 % no visiem valstī nodarbinātajiem iedzīvotājiem [14]. Turklāt tiek uzskatīts, ka netiešā veidā meža nozarei ir vēl lielāka ietekme gan uz nodarbinātību, gan uz ekonomiku kopumā [20]. Latvijā liela daļa koksnes un tās produkti tiek eksportēti uz citām valstīm, un lielākie noieta tirgi 2019. gadā bija Lielbritānija (~396 milj. EUR), Zviedrija (~264 milj. EUR), Igaunija (~244 milj. EUR), Vācija (~169 milj. EUR), Dānija (~158 milj. EUR) un Lietuva (~107 milj. EUR) [14]. Latvijā vislielākie ienākumi no eksporta tiek gūti no tālākapstrādes produktiem (logi, durvis, gatavās būvkonstrukcijas, gatavā tara utt.) un zāģmateriāliem, kuriem seko papīrmalka un kurināmā koksne, kā arī dažādi plātņu materiāli (kokskaidu plātnes, saplāksnis, kokšķiedru plātnes, finieris utt.) [14, 21]. Lielākā daļa eksportēto produktu ir izejviela citu augstākas pievienotās vērtības produktu izgatavošanai, kas pēc tam var tikt importēti atpakaļ Latvijā. Šādi augstas pievienotās vērtības produkti veido aptuveni 60 % no Latvijā importētā koksnes un koksnes produktu apjoma, kas iekļauj gan papīru, kartonu, namdaru un galdniecības izstrādājumus, mēbeles, gan arī dažādus citus izstrādājumus [14]. Ražojot pašiem augstas pievienotās vērtības produktus no Latvijā iegūtas koksnes un galu galā tos eksportējot, meža nozare var radīt vēl lielāku ieguldījumu Latvijas ekonomikā, kā arī nodrošināt valsts stabilu un ilgtspējīgu attīstību. Tāpēc ir nepieciešams turpināt izmantot mums plaši pieejamos dabas resursus, bet to darīt racionāli, tas ir, radīt produktus ar augstu pievienoto

vērtību, kā arī pievērst lielāku uzmanību mežizstrādes un kokapstrādes atlikumu plūsmām un to izmantošanas iespējām.

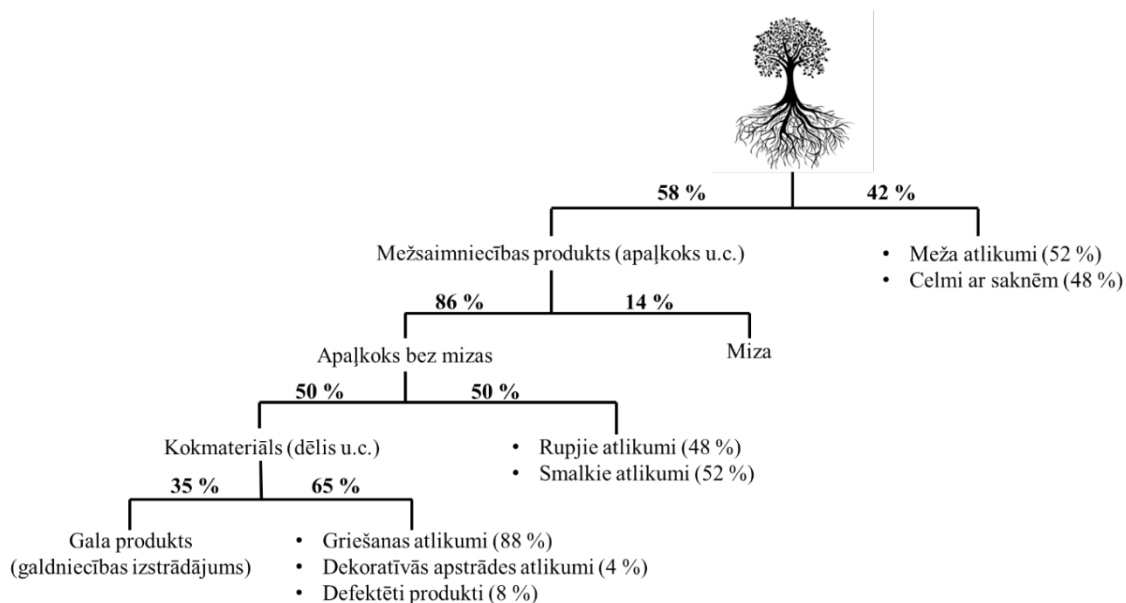


1.1. att. Mežaudžu platību sadalījums pēc valdošās koku sugas Latvijā 2020. gadā [14]

Latvijas teritorijā aug vairākas koka sugas, no kurām dominējošās un saimnieciski nozīmīgākās ir attēlotas 1.1. att. Gan pēc platības, gan pēc krājas aptuveni pusi no Latvijas mežiem aizņem lapu koki, kuru īpatsvars ar katru gadu strauji palielinās. Tie pārsvarā atjaunojas dabiski un bieži vien uz bijušajām lauksaimniecības zemēm. Skuju koku atjaunošana pārsvarā tiek veikta mākslīgi un pamatā valstij piederošajos mežos [15]. Latvijā visizplatītākie skuju koki pēc platības ir priede (33 %) un egle (19 %), bet visizplatītākais lapu koks ir bērzs (30 %) [14]. Šīs minētās koku sugas aizņem vairāk nekā 80 % no kopējās mežu platības un ir plaši izmantojamas dažādu vērtīgu produktu izgatavošanā. Priede un egle ir pašas saimnieciski nozīmīgākās koka sugas, un tās, galvenokārt, tiek izmantotas zāģmateriālu ražošanā. Bērzs tiek izmantots finiera un saplākšņa ražošanā, kas ir saistīts ar veiksmīgo uzņēmuma “Latvijas Finieris” darbību [15]. Ņemot vērā kopējos koksnes apjomus, šo trīs koku sugu mežizstrādes un kokapstrādes procesos veidojas arī liels daudzums koksnes atlikumu, kuru racionāla izmantošana ir ļoti svarīga. Tādā veidā var gan samazināt ietekmi uz vidi, gan nodrošināt pozitīvu pienesumu valsts ekonomikai.

1.1.2. KOKSNES ATLIKUMI UN TO PRODUKTI

Mežizstrādes un kokapstrādes rūpniecībā veidojas lieli apjomi dažāda veida blakusproduktu, kā rezultātā apmēram puse no nocirstā koka aiziet zudumos tādos kā skaidas, zari, miza, saknes un cita veida atgriezumus [22]. Daudzu gadu garumā kokapstrādes uzņēmumi koksnes atlikumus ir uzskatījuši par problemātisku blakusproduktu, no kura ir jāatbrīvojas. Parasti tos apglabāja atkritumu poligonos vai sadedzināja bez enerģijas izmantošanas, bet, mainoties vides situācijai, enerģijas cenām, kā arī plātņu materiālu konkurētspējai tirgū, koksnes atlikumu vērtība ir būtiski palielinājusies [23].



1.2. att. Konkrēta gadījuma koksnes atlikumu veidošanās no ciršanas brīža līdz gala produkta izgatavošanai (galdniecības izstrādājums) [24]

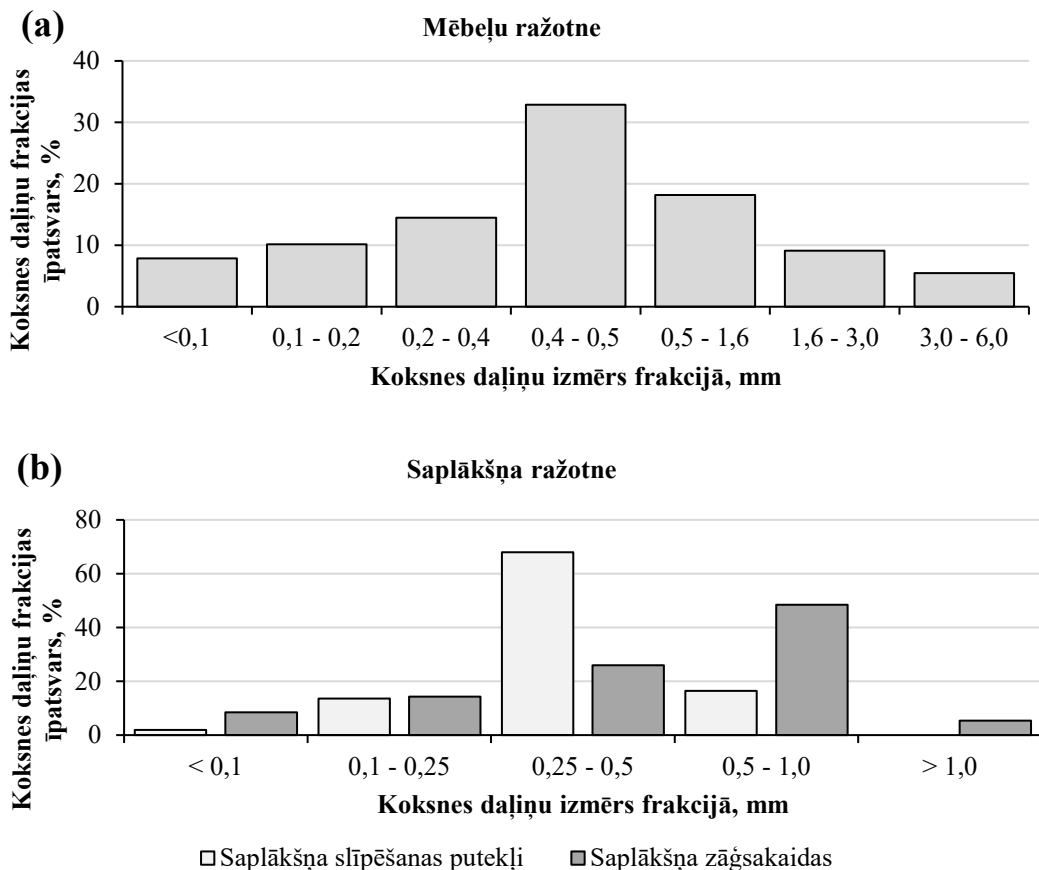
Ievērojams daudzums koksnes atlikumu veidojas periodā no ciršanas brīža līdz konkrētā produkta izgatavošanai (skat. 1.2. att.). Mežsaimniecības aktivitāšu rezultātā veidojas aptuveni 42 % atlikumi no izejas koka tilpuma, un no tiem 52 % ir meža atlikumi (lapas, skuju, zari ($\varnothing < 7$ cm), zāgskaidas u.c.) un 48 % celmi ar saknēm. Meža atlikumi ir ļoti dažādi pēc to sastāva, formas un izmēriem, kas neveicina to tālāku izmantošanu. Turklāt to izmantošanu ietekmē arī tādi aspekti kā transporta piekļūšanas iespējamība, atlikumu pārdošanas cena un citas ar konkrētu gadījumu saistītas problēmas, tāpēc lielākā daļa atlikumu tiek atstāti mežā. Bet to atlikumu daļu, kas ir viegli pieejama un ir pietiekami kvalitatīva, pārsvarā izmanto, kā enerģijas avotu un dažādu plātņu produktu ražošanā [24]. Celmu un to sakņu izmantošana arī pārsvarā gadījumu ir ekonomiski neizdevīga, jo sagatavošana, atcelmošana un transportēšana ir ļoti darbietilpīgs process ar mazu ražīgumu, kura veikšanai ir nepieciešama speciāla šiem mērķiem paredzēta tehnika. Turklāt bieži šāda veida koksnes atlikumi ir piesārņoti ar grunti, kas rada papildu izdevumus attīrīšanas aktivitāšu veikšanai [25].

Kokmateriālu ražošanas procesā no apaļkoka veidojas 3 veidu atlikumi: miza, rupjie atlikumi (atgriezumi) un smalkie atlikumi (šķelda, skaidas, putekli). Miza tiek atdalīta procesa sākumā, un tā veido 14 % no kopējā apaļkoka tilpuma. Tālāka apstrāde rada smalkos un rupjos atlikumus, kuru daudzumi ir atkarīgi no koksnes īpašībām. Cieto lapu koku (bērza, ozola) gadījumā galvenais produkts (dēlis, brusa u.c.) sastāda vien 50 % no apaļkoka tilpuma bez mizas, bet pārējais ir atlikumi: rupjie atlikumi (24 %), šķelda (18 %) un skaidas (8 %). Mīksto lapu koku (apses, baltalkšņa) un skuju koku (egles, priedes) gadījumā galvenais kokapstrādes produkts sastāda 65 %, rupjie atlikumi 14 %, šķelda 14 % un skaidas 7 %. Saplākšņa ražošanas procesā atlikumi ir vēl lielāki un var sastādīt 50–60 % no kopējā apaļkoka tilpuma bez mizas. Jebkurā gadījumā atlikumu īpatsvars kokapstrādes procesos ir liels, un to apjoms ir atkarīgs no dažādiem faktoriem: produkta veida, kokapstrādes iekārtām, koka īpatnībām u.c. [23, 24].

Galaproduktu izgatavošana arī rada ievērojamu daudzumu atlikumu. To daudzums ir ļoti atkarīgs no vēlamā galaprodukta (mēbeles, loga rāmis u.c.), kā arī no izmantotās tehnoloģijas un loģistikas. Pētījumā, ko veikusi *Energy Saving Group* par koksnes atlikumu utilizāciju Serbijā, tiek minēts, ka pēc gala apstrādes veidojas 65 % (57 % pēc griešanas, 3 % pēc dekoratīvās apstrādes un 5 % kā defektēti produkti) atlikumu, un pats attiecīgi galaprodukts ir tikai 35 % [24]. Tas, protams, ir konkrēts gadījums, bet galvenais ir tas, ka šie atlikumi veidojas un to kopējais apjoms ir relatīvi liels. Galaprodukta izgatavošanas stadija ir tieši saistīta arī ar modificētu (termiska modificēšana, acetilēšana u.c.) koksnes atlikumu veidošanos, jo modificēti tiek koksnes dēļi, kuriem sekojoši ir jāveic šī galējā koksnes apstrāde. Turklāt bez iepriekš minētajiem atlikumiem modificētas koksnes gadījumā atlikumi var veidoties arī modificēšanas procesā. Piemēram, termiskās modificēšanas gadījumā, atsevišķi dēļi procesa laikā var saplaisāt, savērties, saliekties, tikt vizuāli defektēti utt., kas šādiem modificēšanas procesiem nav retums. Ņemot vērā visu iepriekš minēto informāciju, ir skaidrs, ka atlikumu daudzumu būtiski ietekmē dažādi faktori, bet jebkurā gadījumā to apjoms, kas veidojas kokapstrādes aktivitātēs, ir relatīvi liels. Turklāt modificētas koksnes atlikumu daudzums, kas rodas modificēšanas un modificētā materiāla pēcapstrādes procesos, varētu sastādīt pat līdz 50 % no izejas koksnes tilpuma.

Koksnes atlikumu izmantošana ir cieši saistīta ar ekonomiku, vides situāciju un tehnoloģiju attīstību. Pārsvārā koksnes atlikumus izmanto enerģijas un siltuma iegūšanai, aizvietojot fosilos resursus. Tiek prognozēts, ka šāda tendence turpinās pastiprināties arī nākotnē, gan vides situācijas, gan fosilo resursu cenas dēļ. Kokapstrādes uzņēmumos šādi koksnes atlikumi ir plaši pieejami un tie tiek izmantoti gan koksnes žāvēšanai, gan iekārtu darbības nodrošināšanai, bet jāatzīmē, ka ne visos šāda tipa uzņēmumos atlikumu izmantošana enerģijas ieguvei ir ekonomiski izdevīgākais variants. To ekonomisko izdevīgumu ietekmē vairāki faktori: alternatīvo enerģijas avotu cena, nepieciešamais enerģijas apjoms, koksnes atlikumu īpašības, izmaksas biomasas sadedzināšanas iekārtu iegādei, koksnes atlikumu utilizēšanas cena, kā arī pārdošanas cena dažādu koksni saturošu materiālu izgatavošanai [23, 26]. Koksnes atlikumus var izmantot arī dažādu materiālu izgatavošanā, kuriem ir augstāka pievienotā vērtība, piemēram, līmēti koksnes materiāli, koksnes plātņu materiāli, šķiedras un papīrs. Šādu materiālu izgatavošanai bieži vien nederēs jebkuri koksnes atlikumi, bet būs nepieciešami atbilstošas tīrības un izmēra koksnes daļiņas vai gabali. Pēdējo gadu laikā liela uzmanība tiek pievērsta šo atlikumu izmantošanai koksnes-polimēra kompozītu (KPK) ražošanā, bet arī šajā gadījumā koksnes atlikumu daļiņu izmērs ir svarīgs [27]. KPK koksnes daļiņu izmērs parasti nav lielāks par 1 mm, kas pretējā gadījumā var radīt sarežģījumus, izmantojot ekstrūzijas un spiedliekšanas metodes produktu iegūšanai. Savukārt presētu produktu gadījumā daļiņu izmērs var būt arī lielāks [28, 29]. Parasti koksnes atlikumiem, kas veidojušies kokapstrādes procesos ir relatīvi plašs koksnes daļiņu izmēra sadalījums, kā rezultātā konkrētajam mērķim ir nepieciešams atdalīt optimālā izmēra frakciju. Bet šo daļiņu izmērs ir pietiekami mazs, lai lielākā daļa no koksnes atlikumiem varētu tikt izmantota KPK ražošanā. Piemēram, mēbeļu ražošanas rūpnīcas koksnes atlikumu frakcionālais sastāvs, kas atspoguļots 1.3. att. (a), norāda, ka pārsvārā koksnes atlikumos ir frakcija ar daļiņu izmēru no 0,4–0,5 mm. Turklāt vairāk nekā 65 % no visām skaidām ir ar izmēru, kas ir mazākas nekā 1 mm [30]. Situācija saplāksnā

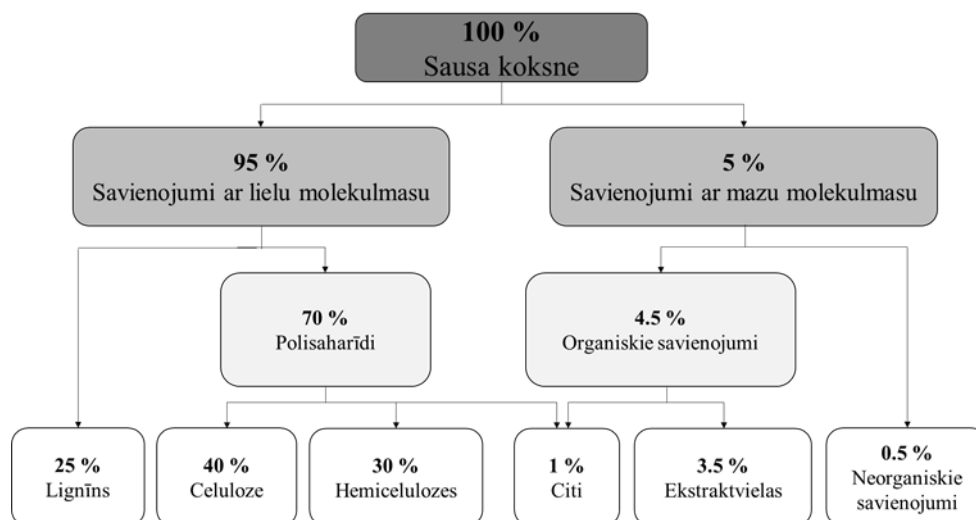
ražošanas atlikumu plūsmās (skat. 1.3. att. (b)) rāda, ka arī šeit pārsvarā gadījumu koksnes daļiņu izmērs ir zem 1 mm, bet, protams, to izmērs ir ļoti atkarīgs no kokapstrādes procesa [27]. Šāda veida industriālu koksnes atlikumu izmantošana koksnes polimēra kompozītu ražošanā ir pētīta iepriekš un ir uzrādījusi labus rezultātus [27-29, 31].



1.3. att. Rūpniecisku koksnes atlikumu sadalījums pēc to daļiņu izmēra: a) mēbeļu ražotne [30]; b) saplākšņa ražotne [27]

1.1.3. KOKSNES ĶĪMISKAIS SASTĀVS UN MIKROSTRUKTŪRA

Koksne ir dabas kompozītmateriāls ar poru struktūru, kurā šūnu sienīgas galvenokārt sastāv no celulozes, hemicelulozēm un lignīna. Mazākā apjomā koksnes ķīmiskajā sastāvā ietilpst arī ekstraktvielas, proteīni, ciete un neorganiskie savienojumi. Ķīmiskais sastāvs koksnē ir ļoti mainīgs, un tas var atšķirties gan starp koku sugām, gan pat viena koka ietvaros. To ietekmē klimats, augsne, vecums u.c. faktori, līdz ar to koksni veidojošo komponentu relatīvais daudzums parasti tiek norādīts salīdzinoši plašā intervālā [32]. Skuju kokiem visbiežāk ir lielāks lignīna un mazāks hemiceluložu īpatsvars nekā lapu kokiem, bet celulozes daudzums ir salīdzinoši līdzīgs [5]. Tāpēc, pētot koksni un koksni saturošus produktus, vienmēr vajadzētu noteikt pamatkomponentu proporcionālo sastāvu, lai būtu precīza informācija par konkrēto izmantoto koksni. Tas ir svarīgi, jo ķīmiskais sastāvs ir viens no galvenajiem faktoriem, kas nosaka koksnes īpašības. Vispārināts koksnes ķīmisko komponentu saturs ir atspoguļots 1.4. attēlā.



1.4. att. Vispārināts koksnes ķīmisko komponentu iedalījums un to saturs koksnē [5]

Celuloze pēc savas ķīmiskās uzbūves ir lineārs polisaharīds (β -D-glikozes homopolimērs, kas savienots ar β -(1 $\rightarrow$ 4) glikozīdiskajām saitēm) ar daļēji kristālisku struktūru, kas lielā mērā nodrošina koksnes un tās šķiedru mehānisko stiprību [33]. Lapu kokos celuloze vidēji ir 40–50 %, bet skuju kokos 40–45 % [34–36]. Viens no celulozes makromolekulu raksturlielumiem ir polimerizācijas pakāpe, un koksnei tā svārstās robežās no 8 000 līdz 10 000 [37, 38]. Individuālas celulozes makromolekulas izmērs ir pavisam neliels, garumā sasniedzot 10 μ m un diametrā 0,8 nm [4]. Koksnē celulozes makromolekulas ir izkārtotas “kūlīšu” veidā paralēli viena otrai. Šos makromolekulu kopumus sauc par mikrofibrillām. To veidošanās ir saistīta ar stiprajām starpmolekulārajām saitēm, kas veidojas starp celulozes makromolekulām. Šīs starpmolekulārās saites, galvenokārt, ir ūdeņraža saites, bet nelielu ieguldījumu dod arī Van der Valsa saites [39]. Celulozes makromolekulām veidojot mikrofibrillas, rodas gan sakārtotāki (kristāliskie), gan mazāk sakārtoti (amorfie) reģioni, kas arī veido šo celulozes daļēji kristālisko struktūru [5]. Tālāk mikrofibrillām veidojot lielākas kopas, izveidojas fibrillas un no tām celulozes šķiedra. Celuloze satur lielu skaitu hidroksilgrupu (-OH), kas padara šo dabas polimēru higroskopisku, kā arī ķīmiski modificējamu, veicot dažādas polimēranaloģiskās pārvērtības (nitrēšana, hlorēšana, acetilēšana u.c.). Mitruma saturs celulozei pie relatīvā gaisa mitruma (RH) 65 % un temperatūras 27 °C ir 5 %, kas ir salīdzinoši mazs, bet izskaidrojams ar daļēji kristālisko celulozes struktūru, kā rezultātā tajā esošās hidroksilgrupas ir mazāk pieejamas [9]. Uzņemot ūdeni, celuloze uzbriest, jo notiek ūdens molekulu iespiešanās starp celulozes makromolekulām. Tas izraisa būtisku mehānisko īpašību pasliktināšanos, jo palielinās attālums starp makromolekulām un samazinās to savstarpējā mijiedarbība [40]. Ūdens klātbūtne var radīt arī optimālu vidi koksnes trapes sēnēm, un tas var novest pie sēņu invāzijas un rezultātā pie celulozes bionoārdīšanās, jo polisaharīdi ir šo sēņu barības viela [41].

Hemicelulozes ir sazaroti polisaharīdi ar polimerizācijas pakāpi (n) 100–200, kuri sastāv no dažādiem heksožu un pentožu cukuru monomēriem (heteropolimēriem), tādiem kā ksiloze, mannoze, glikoze, galaktoze un arabinoze [39]. To sazarotās makromolekulas dēļ tiem ir amorfa struktūra, kas padara tos viegli pieejamus mitrumam, dažādiem ķīmiskiem savienojumiem un arī mikroorganismiem. Hemicelulozes ir hidroscopiskākās koksnē esošās

komponentes, un to mitruma saturs ir 22 % pie RH 65 % un temperatūras 27 °C. Līdz ar to hemiceluložu daudzumam koksnē ir būtiska ietekme arī uz koksnes līdzsvara mitrumu, dimensionālo stabilitāti, kā arī uz koksnes izturību pret mikroorganismu iedarbību [9]. Hemicelulozes ir viegli hidrolizējamas, šķīst sārmos un dimetilsulfoksīdā, taču nešķīst ūdenī. Bez ogļhidrātiem raksturīgajām hidroksilgrupām (-OH) hemicelulozes mazākā daudzumā satur arī acetoksi grupas (-OCOCH₃), metoksilgrupas (-OCH₃), kā arī karboksilgrupas (-COOH). Hemiceluložu saturs lapu kokos ir 25–35 %, bet skuju kokos 25–30 % [42–45].

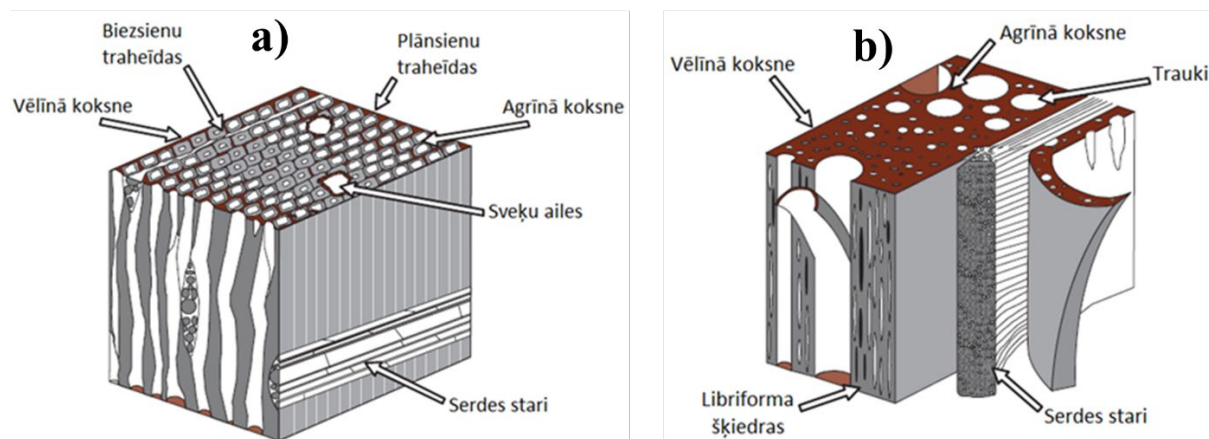
Lignīns ir amorfs, kompleksas un neregulāras ķīmiskās struktūras fenola tipa savienojums, kas nešķīst ūdenī un biežāk lietotajos organiskajos šķīdinātājos. Tā ķīmiskā struktūra galvenokārt veidota no trīs monomērajām fenilpropanoīdu vienībām, kuru proporcionālais sastāvs un sakārtojums ir atkarīgs no lignīna bioloģiskās izcelsmes [38]. Šīs monomērās vienības savā starpā ir savienotas ar ētera un estera saitēm un oglekļa-oglekļa saitēm. Lignīns satur arī vairākas funkcionālās grupas, kā metoksilgrupas (-OCH₃), aldehīdgrupas (-CHO) un fenoliskās hidroksilgrupas (-PhOH), kuru daudzums ir relatīvi niecīgs [5]. Lignīnā mitruma saturs pie RH 65 % un temperatūras 27 °C ir 7 %, kas ir salīdzinoši neliels, ņemot vērā lignīna amorfo struktūru [9]. Lignīnam vislielākais īpatsvars koksnē ir starpsūnu slānī (75 % no kopējās komponentu masas satura), kur tā funkcija ir saturēt kopā blakus esošās šūnas. Lignīna saturs pašā šūnu sienā ir 15–60 % no kopējā komponentu masas satura (ārējā slānī 30–60 %, iekšējā ap 15 %) [39, 42, 43]. Celuloze nodrošina stiepes izturību, bet lignīns padara šūnapvalku spiedes izturīgāku. Lignīna saturs lapu kokos ir 16–25 %, bet skuju kokos 23–38 %. Lapu un skuju kokos šī kompleksā savienojuma ķīmiskais sastāvs un struktūra atšķiras [4, 5]. Lignīns tiek izmantots kā piedeva cementa, asfalta, polimēru ražošanā u. c. Tas piešķir produktiem (plastmasām, gumijām) termisku stabilitāti un darbojas kā antioksidants [35, 44, 46]. Lignīna pievienošana polimērkompozītos parasti tos padara trauslākus [28].

Ekstraktvielas ir zemmolekulārās un augstmolekulārās organiskas vielas, tādas kā taukskābes, fenoli, vaski, terpēni, sveķi u.c., kuras var izdalīt no koksnes ar organiskajiem šķīdinātājiem vai ūdeni, veicot ekstrakciju. Ekstraktvielu daudzums būtiski atšķiras gan starp dažādām koku sugām, gan starp diviem vienas sugas kokiem, gan arī pat viena koka ietvaros [32, 47]. Vidēji lapu kokos ekstraktvielas var būt pat līdz 10 %, bet skuju kokos parasti līdz 5 % no masas daļas [5, 48]. Pārsvārā ekstraktvielas koncentrējas kodolkoksnē, un to klātbūtne uzlabo koksnes bioizturību, dimensionālo stabilitāti, piešķir krāsu un smaržu, kā arī samazina mitruma absorbciju [38, 47]. Ekstraktvielas nepiedalās koksnes mehānisko īpašību nodrošināšanā [5].

Neorganisko vielu saturs koksnē parasti ir zem 1 % un to sastāvā pārsvarā ir Ca, K un Mg saturoši savienojumi, kuri kopā sastāda 80 % no visām neorganiskajām vielām. Tie koksnē ir oksolātu, karbonātu un sulfātu veidā, kā arī piesaistījušies pie koksnē esošajām karboksilgrupām. Neorganisko vielu saturs atbilst koksnes pelnu saturam, ko iegūst, sadedzinot koksni 575 ± 25 °C temperatūrā [4, 38].

Bez ķīmiskā sastāva būtisks faktors, kas nosaka koksnes īpašības, ir arī koksnes mikro un makro struktūra. Ar koksnes daļiņām pildītu kompozītmateriālu gadījumā, kas ir pētāmā materiālu grupa konkrētajā darba, koksnes makrostruktūras īpatnības (šķiedru virziens, gadskārtas, zaru vietas, utt.) ir maznozīmīgas, jo koksnes malšanas, smalcināšanas u.tml.

rezultātā, veidojoties koksnes daļiņām, makrostruktūra tiek sagrauta, un tā vairs nerada nekādu ietekmi uz koksnes daļiņu īpašībām. Savukārt mikrostruktūra koksnes daļiņās daļēji saglabājas, tādējādi lielākā vai mazākā mērā ietekmējot arī ar koksnes daļiņām pildītu kompozītmateriālu īpašības [28]. Koksnes mikrostruktūra ir saistīta ar koksnes šūnu tipiem un to morfoloģiju. Salīdzinot skuju koku un lapu koku koksnes struktūru, var novērot būtiskas atšķirības, jo lapu koku koksne ir ar būtiski attīstītāku un komplicētāku struktūru nekā skuju koku koksne.

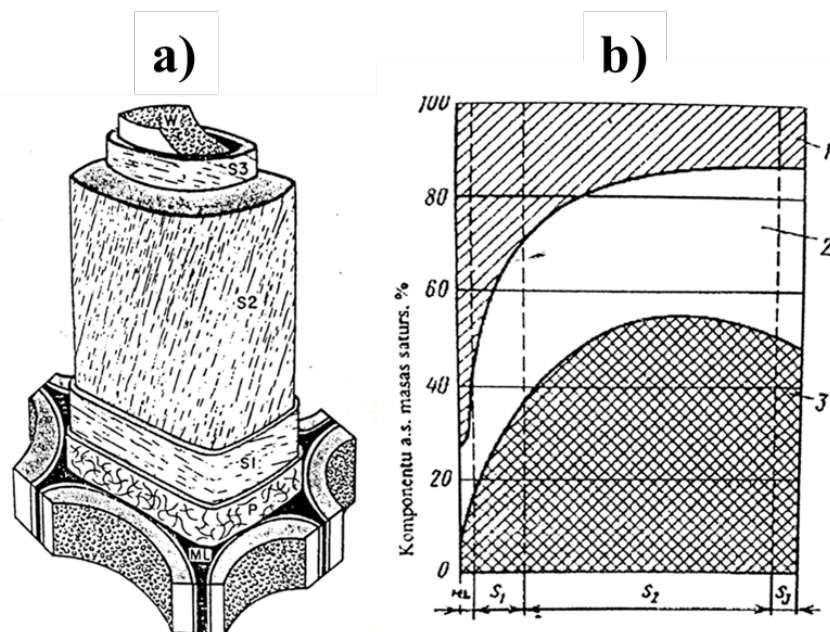


1.5. att. Skuju koku (a) un lapu koku (b) mikroskopiskā uzbūve [49]

Skuju kokiem (skat. 1.5 a att.) ir trīs tipu šūnas: traheīdas, serdes stari un parenhīmas šūnas, no kurām traheīdas sastāda 90–95 %, serdes stari 5–10 % un parenhīmas šūnas 1 %. Dažām skuju koku sugām ir arī sveķu ailes. Traheīdas atbild par ūdens transportu koka augšanas virzienā un mehāniskajām īpašībām. Tās ir garas, tievas šūnas, kuru garums ir no 2–4 mm, bet diametrs var būt līdz pat 100 reizes mazāks (30 μm). Savukārt šūnu sieniņu biezums ir tikai 2–3 μm . Traheīdas savā starpā ir savienotas ar porām, kuras galvenokārt atrodas to galos [4, 50, 51]. Serdes stari atbild par ūdens transportu radiālā virzienā. To šūnas var būt dažāda izmēra, formas un izkārtojuma atkarībā no koka sugas. Parenhīmas šūnas ir dzīvās šūnas, kuras uzkrāj rezerves vielas. Tās pārsvarā ir īsas un ar plāniem šūnapvalkiem. Lapu kokiem mikrostruktūra ir sarežģītāka (skat. 1.5 b att.). Tiem ir tādi struktūrelementi kā trauki, kas aizņem 10–55 % no lapu koka tilpuma. Libriforma šūnas sastāda 25–70 %, parenhīmas šūnas 2–15 % un serdes stari 10–20 % no kopējā koka tilpuma. Libriforma šķiedras galvenokārt nodrošina mehānisko stiprību koksne. Tās ir garas šūnas ar bieziem šūnapvalkiem, šauriem dobumiem un smailiem galiem, kuros atrodas spraugu poras. Salīdzinājumā ar skuju koku traheīdām tās ir ievērojami īsākas (0,8–1,9 mm) un uz pusi šaurākas (13–20 μm), bet ar biezākām šūnu sieniņām (3–6 μm) [51, 52]. Libriforma šķiedras šūnu sieniņas biezums ir viens no galvenajiem faktoriem, kas nosaka lapu koku koksnes mehāniskās īpašības un blīvumu. Trauki sastāv no t.s. trauku elementiem, kas ir specializētas šūnas un to funkcija ir ūdens transports no saknēm uz lapotni. Divu trauku elementu saskares vietu traukā sauc par perforācijas plāksni. Trauku elementu diametrs visbiežāk ir robežās no 0,05–0,20 mm, un to garums ir robežās no 0,1–1,2 mm. Dažos lapu kokos ir tāds šķiedru paveids, kā šķiedrveida traheīdas, kuras parasti atrodas tuvu trauku elementiem. Šīs traheīdas ir ar lielākiem dobumiem, sīkākām dobuma porām, plānākām

sieniņām un īsāku garumu salīdzinājumā ar libriforma šķiedrām. Šķiedrveida traheīdas ir pārejas forma starp libriforma šķiedrām un traheīdām (tādām, kas atrodas skuju kokos) [49, 50, 52].

Koksnes šūnu veido šūnas sieniņa un šūnas lumens (W), bet starp šūnām ir starpšūnu slānis (ML). Šūnu sieniņas struktūru nav homogēna, bet to veido atšķirīgi elementi, kuri savā starpā atšķiras gan pēc to biezuma un celulozes fibrillu izvietojuma, gan pēc koksnes pamatkomponentu īpatsvara tajā. Koksnes šūnas struktūras piemērs (priedes koksnes traheīda) un pamatkomponentu īpatsvara sadalījums šūnu sieniņas slāņos ir attēloti 1.6. att. [39, 50, 52].



1.6. att. Koksnes šūnas (priedes koksnes traheīda) shematisks attēlojums (a) un koksnes pamatkomponentu saturs dažādos šūnu sieniņu slāņos (b);

ML – starpšūnu slānis; P – pirmējā sieniņa; S – otrējā sieniņa (S1 – ārējais slānis; S2 – vidējais/galvenais slānis; S3 – iekšējais slānis); W – šūnu lumens;

1 – lignīns; 2 – hemicelulozes; 3 – celuloze [39]

Traheīdas šūnas ir aptuveni 30 μm platas un to sieniņas sastāv no pirmējās sieniņas (P) un otrējās sieniņas (S), kura vēl iedalās trīs slāņos: ārējais (S1), vidējais (S2) un iekšējais (S3) slānis. Starpšūnu slānis ir tas, kas savieno kopā vairākas koksnes šūnas, un tas sastāv galvenokārt no lignīna (aptuveni 75 %). Pirmējā sieniņa ir ļoti plāna un bieži vien nav labi izšķiram no starpšūnu slāņa. Tajā esošās celulozes mikrofibrillas ir ieskaucas lignīnā un ir orientētas haotiski (0–90 grādu leņķis pret vertikālo asi). Otrējās sieniņas slānis S1 atrodas blakus pirmējai sieniņai. Tas ir plāns slānītis ar biezumu 0,1–0,3 μm . Tajā celulozes mikrofibrillas ir sakārotas spirālveidā, veidojot platu 50–70 grādu leņķi pret vertikālo asi. Visbiežākais šūnu sieniņas elements ir otrējās sieniņas slānis S2, kura biezums var būt 1–5 μm . Tas ir galvenais slānis, kas ir atbildīgs par koksnes mehāniskajām īpašībām. S2 slānim ir salīdzinoši mazs lignīna (vidēji 15 %), bet liels celulozes (vidēji 50 %) un hemiceluložu (vidēji 35 %) īpatsvars. Celulozes mikrofibrillas S2 slānī ir orientētas spirālveidā, veidojot šauru 5–

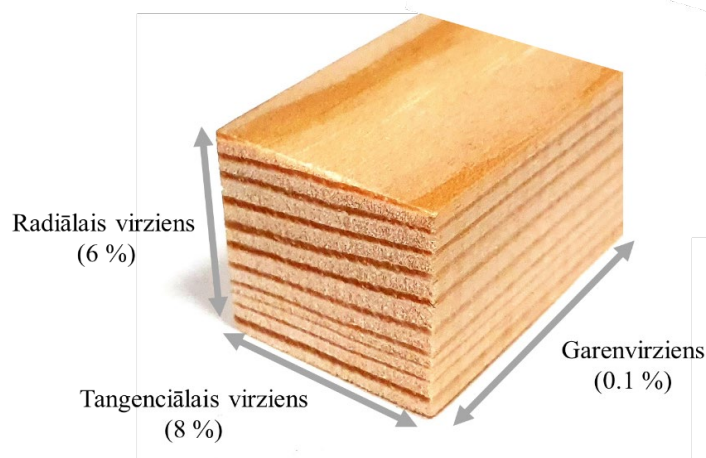
30 grādu leņķi pret vertikālo asi. Ir noskaidrots, ka tieši šim mikrofibrillu leņķim S2 slānī ir ļoti būtiska ietekme uz koksnes mehāniskajām īpašībām [52]. S3 slānis ir plāns slānītis ar biezumu 0,1 μm , kas robežojas ar slāni S2 un lumenu. Mikrofibrillas šajā slānī līdzīgi kā S1 slāņa gadījumā ir sakārtotas spirālveidā un veido platu leņķi (70–90 grādi) pret vertikālo asi. S3 slānim ir vismazākais lignīna un vislielākais hemiceluložu saturs, kas ir tā izveidojies, lai nodrošinātu kokā transpirāciju, kuras norisei ir svarīgi, lai ir laba adhēzija starp lumena sienām un lumenos esošo ūdeni [50, 52].

1.1.4. KOKSNES VISPĀRĪGĀS ĪPAŠĪBAS

Materiālu izmantošanas iespējas ir atkarīgas no to īpašībām, tāpēc ir būtiski tās zināt un izprast. Koksnes gadījumā tas ir īpaši svarīgi, jo koksne ir ļoti anizotrops materiāls un tā īpašības ir atkarīgas no visdažādākajiem faktoriem, proti, koka sugas, augšanas apstākļiem, koksnes mitruma, ķīmiskā sastāva, koksnes struktūras, šķiedru virziena, atrašanās vietas kokā u.c. Līdz ar to var būt tāda situācija, ka, piemēram, vienas koka sugas koksne ir izmantojama kādam konkrētam mērķim, bet citas koka sugas koksne šim mērķim nav piemērota vai arī tam nav ekonomisks un praktisks pamatojums. Līdzīga situācija atsevišķos gadījumos var attiekties arī uz koksni no dažādiem kokiem vienas koka sugas ietvaros un pat uz koksni no dažādām vietām viena koka ietvaros. Dažām koksēm piemīt izcilas mehāniskās īpašības, citām lieliska bioloģiskā izturība, vēl citām neparasta tekstūra un krāsa. Koksne ar patīkamu vizuālo izskatu tiek izmantota dekoratīviem nolūkiem (apdares materiāls, mēbeles utt.), bet bioloģiski izturīga koksne vietās, kurās trupes sēnēm un kukaiņiem var rasties labvēlīgi apstākļi. Šo visu aspektu dēļ koksnei kopumā ir relatīvi plašs pielietojums, tikai ir jāzina, kādu koksni konkrētajā gadījumā izmantot.

Koksne ir higroskopisks materiāls, kura mehāniskās, fizikālās, termiskās, bioloģiskās u.c. īpašības ir atkarīgas no mitruma satura koksnē [52]. Tāpēc tās mijiedarbības ar mitrumu ir ļoti svarīga, lai varētu raksturot jebkuru citu šī materiāla īpašību. Koksnes mitruma saturu veido t.s. brīvais ūdens, kas atrodas šūnu lūmenos, un t.s. saistītais ūdens, kas atrodas šūnu sienās. Pārsvārā gadījumu maksimālais absolūtā mitruma saturs koksnē var būt 44–267 % robežās atkarībā no koksnes blīvuma [52, 53]. Ūdens uzsūkšanās koksnē sākotnēji notiek difūzijas ceļā cauri šūnu sienai, bet tālāk, jau ūdenim iekļūstot koksnē esošajos lumenos, ūdens turpina plūst pa tiem paralēli šķiedru virzienam. Tangenciālajā un radiālajā virzienā plūšanas ātrums ir vairākas reizes mazāks. Koksnei žūstot, sākotnēji tiek aizvadīts brīvais ūdens, līdz tiek sasniegts šķiedru piesātinājums. Šajā brīdī koksnē paliek tikai saistītais ūdens, kura daudzums vidēji ir 30 %, bet tas var svārstīties par pāris procentiem atkarībā no koka sugas un citiem faktoriem [53]. Mitruma saturam koksnē samazinoties zem šķiedru piesātinājuma punkta, notiek koksnes rukšana. Atkarībā no šķiedru virziena rukšana būtiski atšķiras (skat 1.7. att.). Tangenciālajā virzienā koksnes dimensionālās svārstības ir 4–12 % robežās atkarībā no koka sugas, bet radiālā virzienā tās ir 1,5–2,0 reizes mazākas nekā attiecīgai koka sugai tangenciālā virzienā. Garenvirzienā visiem kokiem rukšana ir niecīga (0,1–0,2 %). Līdzīga situācija ir arī briestot, kas ir pretējs process rukšanai. Jāpiemin, ka mitruma ietekmē mainoties koksnes dimensijām, koksnē esošo lumenu izmēri praktiski nemainās [52]. Tilpuma svārstības mitruma ietekmē

Latvijā izplatītākajām koka sugām var sasniegt 12 % eglei, 14 % priedei un 16 % bērzam [54]. Dimensionālo svārstību dēļ koksnes izmantošana atsevišķās vietās ir ierobežota.



1.7. att. Priedes koksnes maksimālās dimensionālās svārstības mitruma ietekmē atkarībā no šķiedru virziena [52]

Mitruma saturs ir dinamiska koksnes īpašība, jo tas mainās atkarībā no vides apstākļiem, galvenokārt, gaisa relatīvā mitruma un temperatūras. Ilgāku periodu izturot koksni pie nemainīgiem vides apstākļiem, mitruma saturs sasniedz līdzsvara stāvokli, ko sauc par koksnes līdzsvara mitrumu. Līdzsvara mitrums ir ļoti svarīgs raksturlielums jebkuram higroskopiskam materiālam, un, pārbaudot citas konkrētā materiāla īpašības, šim raksturlielumam ir jābūt zināmam [52, 53]. Jāņem vērā arī, ka koksnei ir raksturīga histerēze, līdz ar to līdzsvara mitrums var atšķirties pie vienādiem vides apstākļiem atkarībā no tā, vai koksne līdzsvaru ir sasniegusi, kļūstot sausākai (atrodas uz desorbcijas līknes) vai mitrākai (atrodas uz absorbcijas līknes). Histerēzes dēļ līdzsvara mitruma saturs pie vienādiem vides apstākļiem var atšķirties pat par 3 %. Mehāniskās īpašības ir ļoti atkarīgas no koksnes mitruma, bet tikai līdz brīdim, kad tiek sasniegts šķiedru piesātinājums (~30 %). Līdz ar to, izmainoties brīvā ūdens saturam (> 30 %), ietekme uz koksnes mehāniskajām īpašībām ir minimāla, bet, izmainoties saistītā ūdens saturam (< 30 %), ietekme ir būtiska. Turklāt, samazinoties saistītā ūdens saturam, mehāniskās īpašības palielinās [52]. Līdzīgi arī bioloģiskās īpašības ir atkarīgas no koksnes šūnu sienīnā esošā mitruma satura, piemēram, trupes sēnēm ir nepieciešams mitrums tuvu šķiedru piesātinājumam, lai vispār būtu iespējama to attīstība [55]. Mitrumam būtiska ietekme ir arī uz pārējām koksnes īpašībām.

Mehāniskās īpašības, līdzīgi kā ūdens transports, ir ļoti atkarīgas no šķiedru virziena, kā arī no vairākiem citiem faktoriem, tāpēc atbilstoša paraugu sagatavošana mehāniskajiem testiem ir īpaši svarīga. Turklāt, neskatoties uz to, rezultātu izkliede paralēlajiem paraugiem joprojām ir relatīvi liela (16 % lieces stiprībai, 25 % triecienizturībai), kas tikai norāda uz koksnes, kā tipiska dabas materiāla, nehomogēno dabu [53, 56]. Koksnes blīvums ir viens no parametriem, kas sniedz informāciju arī par koksnes mehānisko izturību, jo ir novērojama cieša korelācija starp šīm abām koksnes īpašībām. Tāpēc pārsvarā gadījumu koksnes sugai, kurai ir liels blīvums, būs arī labas mehāniskās īpašības. Šķiedru virzienam attiecībā pret slogošanas

virzienu arī ir būtiska ietekme uz koksnes mehānisko izturību. Jebkura šķiedru novirze no ideāli taisnas attiecībā pret slogošanas virzienu samazina mehāniskās īpašības. Šādas novirzes vairāk ietekmē tieši lieces stiprību, stiepes stiprību un triecienizturību, bet mazāk spiedes izturību [53, 56]. Temperatūras ietekme uz koksnes stiprību var būt gan atgriezeniska, gan neatgriezeniska, bet abos gadījumos, paaugstinot temperatūru, izturība samazināsies. Neatgriezeniska temperatūras ietekme ir novērojama termiskās apstrādes rezultātā, kura ir viena no koksnes modificēšanas metodēm [56]. Mehāniskās īpašības ietekmē arī jau iepriekš pieminētie faktori, kā koksnes mitruma saturs, ķīmiskais sastāvs un koksnes mikrostruktūra. Atkarībā no šiem visiem iepriekš minētajiem faktoriem lieces stiprība koksnei var būt 40–200 MPa, bet lieces modulis 5–18 GPa [57]. Jāpiemin, ka koksne ir viskoelastīgs materiāls, kuram ir raksturīga šļūde. Turklāt viskozās deformācijas dēļ tā ir neatgriezeniska. Viskoelastīgās īpašības koksnei pastiprinās, palielinoties koksnes mitrumam un temperatūrai. Koksne ir elastīga tikai pie relatīvi īsiem slogošanas laikiem [58]. Ekstraktvielu loma mehānisko īpašību nodrošināšanā ir niecīga, bet to ietekme uz koksnes bioloģiskajām īpašībām ir ļoti būtiska [53].

Koksne ir biodegradabls materiāls, kas atbilstošos apstākļos mikroorganismu iedarbībā spēj pakāpeniski sadalīties līdz CO_2 un H_2O , tādējādi neradot cietos atkritumus un nodrošinot pilnīgu vielu apriti [59]. Tā ir liela materiāla priekšrocība no vides piesārņojuma un produkta utilizēšanas viedokļa. Bet ir jāņem vērā, ka šādi materiāli lietošanas laikā ir pakļauti priekšlaicīgas biodegradācijas riskam, kas var radīt nopietnas sekas. Mikroorganismu un kukaiņu iedarbības rezultātā tiek būtiski izmainīts koksnes ķīmiskais sastāvs un līdz ar to arī īpašības, tāpēc koksnes produktu gadījumā liela uzmanība ir jāpievērš tieši šiem aspektiem. Mikroorganismi ir paši efektīvākie koksnes bojātāji. To skaitā ietilpst baktērijas, pelējuma, zilējuma (krāsojošās) sēnes, kā arī koksnes trupes sēnes. Par koksnes degradāciju var runāt tikai brūnās, baltās un mīkstās trupes gadījumā, jo krāsojošās un pelējuma sēnes koksni nedegradē, bet gan rada koksne traukus un virsmas aplikumu. Līdz ar to šo sēņu gadījumā izmainītas tiek tikai vizuālas īpašības, kas toties ievērojami atspoguļojas kokmateriāla cenā, jo patērētajiem šādi bojāts materiāls pēc izskata ir nepievilcīgs [60, 61]. Biodegradācijas procesa norisei ir nepieciešami atbilstoši apstākļi, lai notiktu mikroorganismu attīstība. Turklāt apstākļi, kas ir nepieciešami krāsojošajām sēnēm, lai tās attīstītos, ir līdzīgi kā trupes sēnēm. Tāpēc, ja koksne ir novērojamas krāsojošo sēņu augšanas pazīmes, tad pastāv ļoti liela iespējamība, ka ir arī trupes sēņu klātbūtne. Četri galvenie faktori, kas ir svarīgi vēlamu apstākļu nodrošināšanai, ir mitrums, skābeklis, temperatūra un barības vielas. To raksturīgie parametri atkarībā no mikroorganisma un kukaiņu sugas var atšķirties, bet jebkurā gadījumā dzīvo organismu attīstība ir iespējama tikai tad, ja vienlaikus ir spēkā visi šie nosacījumi [61]. Koksnes sēņu gadījumā to attīstība ir iespējama temperatūras robežās 4–41 °C (optimāli: 24–32 °C), pie gaisa tilpuma koksne 20 %, pie mitruma satura vismaz 20 %, kā arī nodrošinot barības vielas [62]. Temperatūru un skābekļa pieejamību lietošanas laikā ir relatīvi grūti ierobežot vai kontrolēt, lai novērstu koksnes priekšlaicīgu biodegradāciju, bet var ierobežot mitruma saturu, kā arī barības vielas veidu. Mitruma saturu koksne var nodrošināt drošās robežās, lietojot koksnes produktus atbilstošā veidā, tas ir, nodrošinot kokmateriāla nesamirkšanu vai arī nodrošinot, ka kokmateriāls var relatīvi ātri izzūt samirkšanas gadījumā. Āra apstākļos sausas koksnes mitrums ir 15–18 %, kas ir pietiekami zems, lai neuztrauktos par trupes sēņu attīstību, bet

atsevišķos gadījumos šādus apstākļus nav iespējams nodrošināt. Šādos gadījumos tiek pielietotas koksnes aizsardzības metodes, kā rezultātā tiek izmainītas koksnes ķīmiskais sastāvs, ievadītas mikroorganismiem kaitīgas vielas un/vai uzlabotas mitrumizturības īpašības [63, 64]. Koksnes aizsardzība ir ļoti svarīga, jo trupes sēņu ietekmē ievērojami tiek pasliktinātas mehāniskās īpašības, kā arī ietekmētas citas īpašības, kā, piemēram, samazinās masa, paaugstinās mitruma caurlaidība, palielinās līdzsvara mitrums, paaugstinās siltumvadītspēja, samazinās tilpums, izmainās krāsa un samazinās enerģētiskā vērtība. No visām materiāla izmaiņām visjutīgākie indikatori, pēc kuriem var spriest par koksnes degradāciju, ir stiprības izmaiņas un masas zudums. Masas zudums ir ļoti ērts indikators, bet ir noskaidrots, ka masas zudums sēņu ietekmē bieži neatpoguļo patieso degradācijas apmēru koksnes materiāliem, it īpaši trupes attīstības sākuma stadijā, līdz ar to labāk būtu balstīties uz stiprības izmaiņām [65, 66]. Atkarībā no degradēšanas veida trupes sēnes klasificē trīs grupās: brūnās, baltās un mīkstās trupes sēnes [59]. Brūnā trupe noārda celulozi un hemicelulozes, bet lignīnu tikai modificē vai noārda ierobežoti. Rezultātā tiek relatīvi strauji bojātas koksnes šūnu sienīgas, kas noved pie būtiskām mehānisko un fizikālo īpašību izmaiņām. Ar brūno trupi inficētu koksni var atpazīt pēc koksnes krāsas, jo tā atsevišķās vietās būs ievērojami brūnāka, kā arī šķiedras šajās vietās būs trauslas. Brūnās trupes sēnes izraisa apmēram 80 % no visiem celtniecības koksnes bojājumiem, kā rezultātā neatklātas sēņu infekcijas gadījumā pastāv liela iespēja, ka koka celtnes var sabrukt. Brūnā trupe lielākā mērā degradē skuju kokus. Baltā trupe noārda gan polisaharīdus, gan lignīnu, bet to noārdīšanas ātrums ir mazāks nekā brūnās trupes gadījumā. Inficēšanās rezultātā baltā trupe sākotnēji izmaina koksnes virsmu un padara to baltu vai balinātu. Tā kā process ir salīdzinoši lēns, tad sākuma stadijā degradētā zona joprojām ir cieta. Baltās trupes sēnes galvenokārt degradē lapu kokus un celtniecībā ir sastopamas retāk. Mīkstā trupe ietekmē koksni, ja tā ir ilglaicīgi bijusi mitros apstākļos. Tā, galvenokārt, noārda koksnes virskārtā esošos polisaharīdus, bet dažos gadījumos arī lignīnu. Inficētā koksnes virskārta paliek blāvi brūna vai zili pelēka un ir viegli noberzama. Mīksto trupi bieži vien var sajaukt ar brūno trupi, jo koksne atstātās vizuālās pēdas ir līdzīgas. Kopumā vislielākos bojājumus koksnei nodara tieši brūnā un baltā trupe [52, 61, 64]. Baktēriju ietekme uz koksnes īpašībām ir salīdzinoši maza, bet atsevišķos gadījumos tās var izraisīt koksnes pastiprinātu mitruma absorbciju un stiprības pasliktināšanos [53].

Biodegradēšanās nav vienīgais faktors, kas būtu jāapsver, izmantojot koksnes produktus. Lietošanas laikā tie ir pakļauti arī dažādiem abiotiskiem faktoriem, kas ir potenciāli mazāk bīstami, tomēr arī izraisa koksnes degradāciju. Tie ir saules starojums, nokrišņi, vides relatīvā mitruma svārstības, vējš, temperatūras svārstības, atmosfēras piesārņojums un cilvēka radītie bojājumi. Šo ietekmējošo faktoru kopums izraisa koksnes novecošanos, kas atšķirībā no biodegradēšanās rada izmaiņas tikai koksnes virskārtā. Turklāt degradācija ir salīdzinoši lēna, noārdot vien 5–6 mm simts gados [67]. Viens no galvenajiem faktoriem, kas izraisa koksnes novecošanos laikapstākļu ietekmē, ir saules starojums. Degradācija sākas, tiklīdz koksnes virsma nonāk tiešā saskarē ar saules starojumu. Bet ir jāatzīmē, ka ne visi saules starojuma spektra viļņu apgabali izraisa virsmas degradāciju. Visbūtiskākā ietekme uz novecošanas procesiem ir tieši UV starojumam, kam ir pietiekami liela enerģija, lai izraisītu koksnes pamatkomponentu fotooksidatīvu vai fotoķīmisku degradāciju [67]. Tā rezultātā izmainās

koksnes virsmas ķīmiskais sastāvs un struktūra, kas savukārt izraisa krāsas izmaiņas, palielina higroskopitāti, izraisa virsmas eroziju un rada labvēlīgākus apstākļus mikroorganismu attīstībai [68]. Visuzņēmīgākā koksnes komponente ir lignīns, kas absorbē 80–95 % no visa koksnes absorbētā UV starojuma [69]. Lignīna fotodegradācija notiek pēc dažādiem vēl līdz galam nenoskaidrotiem mehānismiem, un to rezultātā veidojas tādi mazmolekulāri savienojumi kā karbonskābes, hinoni un hidroperoksil radikāļi. Šie brīvie radikāļi tālāk izraisa hemicelulozes un celulozes fotooksidāciju, kas noved pie depolimerizācijas [70]. Turklāt ir noskaidrots, ka šīs brīvo radikāļu reakcijas var izraisīt degradāciju 500–2500 μm dziļumā no koksnes virsmas, kas ir ievērojami dziļāk, nekā starojums var koksni iekļūt [71, 72]. Starojuma iespiešanās spēja koksni ir atkarīga no viļņu garuma. UV starojums īso viļņu gadījumā var iespiesties līdz 66 μm dziļumam (starojums ar viļņu garumu 246 nm), bet garo viļņu gadījumā līdz pat 178 μm dziļumam (starojums ar viļņu garumu 372 nm). Savukārt redzamās gaismas gadījumā iespiešanās ir vēl dziļāka, sasniedzot 585 μm (starojums ar viļņu garumu 496 nm) [73, 74]. Bez UV starojuma arī redzamās gaismas īsākie viļņi (līdz 515 nm) rada virsmas izmaiņas, bet tās ir salīdzinoši mazas un neizmaina koksnes struktūru [75]. Tas ir tāpēc, ka redzamā gaisma nav spējīga degradēt lignīnu un ogļhidrātus tās relatīvi mazās enerģijas dēļ. Bet toties šī enerģija ir pietiekami liela, lai izraisītu koksnes ekstraktvielu degradāciju. Ekstraktvielas neatbild par koksnes struktūru, bet piešķir koksnei krāsu, smaržu, kā arī aizsargā to. Līdz ar to redzamās gaismas ietekmē mainīsies tieši šīs koksnes īpašības, un tāpēc koksnes virsmas izmaiņas ir aktuālas arī iekšējās [67]. Koksnei, nonākot ārā apstākļos, notiks relatīvi ātras krāsas izmaiņas, kuras ir atkarīgas gan no koka sugas, gan no laikapstākļiem. Bet pārsvarā gadījumu vizuāli labi redzamas krāsas izmaiņas būs novērojamas jau pēc 1 mēneša un pat agrāk [76]. Bez saules starojuma ārā apstākļos būtiski novecošanās procesu ietekmē arī nokrišņi un mitruma svārstības, kuri kombinācijā ar saules starojumu ievērojami pastiprina koksnes virsmas degradāciju. Lietus izraisa ūdenī šķīstošo degradācijas produktu aizskalošanu, kā rezultātā tiek pakāpeniski degradēti dziļāki koksnes slāņi un pati virsma kļūst pelēka, raupja un pārklāta ar delignificētām celulozes šķiedrām. Mitruma svārstības savukārt rada dimensionālās izmaiņas, kuras laika gaitā izraisa plaisu veidošanos un materiāla deformēšanos (izliekšanās, savērpanšanās u.c.). Arī temperatūras svārstībām ir ietekme uz novecināšanas procesiem, bet tikai kopā ar citiem ietekmējošiem faktoriem [67, 74].

Materiāla novecošanos var pētīt, veicot dabiskos un mākslīgos novecināšanas testus, kuri atšķiras gan pēc testa ilguma, gan pēc vides apstākļiem. Dabiskā novecināšana tiek veikta, pakļaujot materiālu ārā apstākļiem, kas ir laikietilpīgi, toties ietver visus uz novecošanos ietekmējošos faktorus, tādus kā saules starojums, temperatūra, nokrišņi, mitruma svārstības, vides piesārņojums, vējš, bioloģiskie noārdītāji, netīrumi, u.c. Jāņem vērā, ka laikapstākļi ir ļoti mainīgi, un līdz ar to rezultāti vienam un tam pašam materiālam var atšķirties, veicot vienāda ilguma testus atšķirīgos laika posmos. Mākslīgā novecināšana ietver tikai 4 faktorus, proti, UV starojumu, temperatūru, ūdens izsmidzināšanu un paaugstinātu mitrumu bez tiešas apsmidzināšanas, bet, kā tas iepriekš tika minēts, šie ir arī paši svarīgākie. Mākslīgajā novecināšanā materiāls tiek pakļauts relatīvi skarbiem apstākļiem, kas ļauj novecināt materiālu ievērojami ātrāk (2–4 h mākslīgā novecināšana = 24 h dabiskā novecināšana), turklāt šie apstākļi ir zināmi, konstanti un atkārtojami. Salīdzinot abas metodes, var saprast, ka mākslīgā

novecināšana atšķirsies no dabiskās, bet tendences būs līdzīgas. Tāpēc, pētot jaunus materiālus (kompozītu eksperimentālos sastāvus, krāsas, lakas utt.), sākotnējā stadijā ir izdevīgi izmantot mākslīgo novecināšanu, kura dod iespēju ātrāk veikt materiālu izpēti un optimizāciju. Tāpēc dabiskā novecināšana visbiežāk būs svarīga attīstības stadijā, kad materiāls jau ir optimizēts un gatavs ražošanai, lai pilnīgi garantētu tā atbilstību prasībām [77].

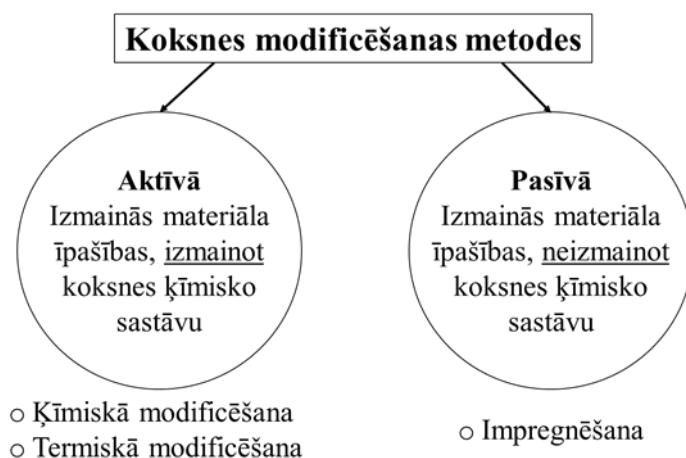
Ir skaidrs, ka koksnes virsmas īpašības būtiski izmainās laikapstākļu ietekmē, kas atstāj ietekmi arī uz koksnes mijiedarbību ar dažādiem citiem materiāliem, piemēram, adhezīviem, kas ir ļoti būtiski dažādu kompozītmateriālu izgatavošanā. Uz koksnes virsmas, kā arī tās struktūrā ir pieejamas pietiekami daudz un dažādas funkcionālās grupas, kas var potenciāli veidot fizikālas un ķīmiskas saites. Funkcionālo grupu veids un daudzums ir atkarīgs no koksnes ķīmiskā sastāva. Praktiski visos koksnes komponentos ir liels daudzums hidroksilgrupu, kā arī atsevišķos komponentos ir arī karbonilgrupas un estergrupas. Visbiežāk saistīšanās starp koksni un adhezīvu notiek caur ūdeņraža saitēm, jo koksne ir relatīvi daudz un viegli pieejamas hidroksilgrupas, bet savukārt biežāk lietotajos adhezīvos ir polāras funkcionālās grupas. Ūdeņraža saites ir relatīvi stipras fizikālas dabas saites, bet to negatīvā īpašība ir tā, ka tās tiek izjauktas ūdens klātbūtnē, kas ievērojami paslīdina adhēziju. Stipras jonu saites var izveidoties starp koksne esošajām karbonskābju grupām un amīniem. Tādas saites var veidoties ar amīna grupu saturošiem adhezīviem, kā melamīna-formaldehīda sveķi, proteīnu līmes un amīnu cietējošie epoksīdi. Jebkurā gadījumā labas adhēzijas nodrošināšanai svarīgi būtu izveidot ar koksnes pamatkomponentiem visdažādākās saites un to skaitam būtu jābūt liels [52, 78]. Saišu veidošanās adhezīvam ar koksni var notikt dažādos kontakta līmeņos. Lielmolekulāru savienojumu gadījumā saites var veidoties uz koksnes virsmas, mazāka izmēra adhezīviem tās var izveidoties koksnes struktūrā esošajos lumenos, bet polāru relatīvi mazmolekulāru savienojumu gadījumā tās var izveidoties koksnes šūnu sienīņā. Tā kā koksnes gadījumā adhēzija tiek nodrošināta gan ar izveidotajām saitēm (specifiskās adhēzijas), gan ar adhezīva iespiešanās dziļumu koksnes struktūrā (mehāniskā adhēzija), tad par adhezīvā savienojuma mehānisko izturību ir atbildīga abu šo faktoru kombinācija. Turklāt jāpiemin, ka arī šos procesus būtiski ietekmē koksnes īpašības: mitruma saturs, blīvums, ekstraktvielu daudzums, temperatūra, virsmas apstrāde utt. [78, 79].

Koksne tās dažādā ķīmiskā sastāva, struktūras un īpašību dēļ ir vienlaicīgi gan plaši izmantojams, gan arī relatīvi sarežģīts materiāls, kura izmantošanai ir jāzina un jāņem vērā vairāk būtiski faktori. Tas attiecas arī uz koksni saturošu kompozītmateriālu izgatavošanu

1.2. Koksnes modificēšana

Koksnei un koksni saturošiem produktiem konkrētos apstākļos piemīt vairākas nevēlamas īpašības, kas sagādā problēmas to ekspluatācijas laikā. Dažas no tām tika jau pieminētas iepriekš, kā ūdens absorbcija, biodegradabilitāte, dimensionālās izmaiņas mitruma ietekmē, novecošanās vides faktoru ietekmē un īpašību anizotropija, bet nevēlamas ir arī degamība, relatīvi maza virsmas cietība, kā arī atsevišķos gadījumos vāja adhēzijas spēja ar citiem komponentiem [10, 80]. Lai novērstu vai samazinātu šo nevēlamo īpašību ietekmi, var izmantot dažādus koksnes modificēšanas paņēmienus [81]. Pēc iedarbības uz koksni tos iedala aktīvajā

un pasīvajā modificēšanā (skat. 1.8. att.). Pie aktīvās modificēšanas grupas pieder ķīmiskā un termiskā modificēšana, kas izmaina koksnē ķīmisko sastāvu, bet pie pasīvās pieder impregnēšana, kas neietekmē koksnē komponentu sastāvu.



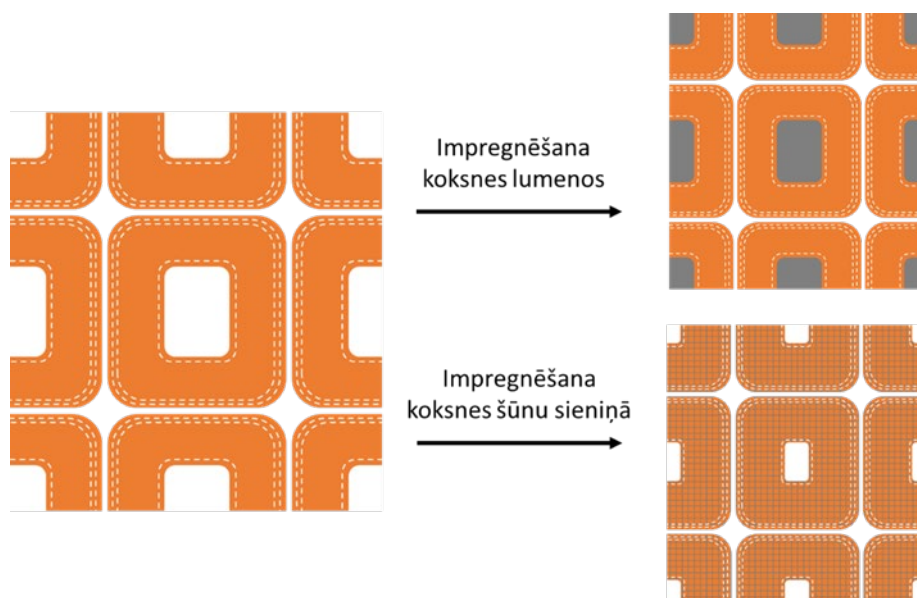
1.8. att. Koksnē modificēšanas metožu klasifikācija [10]

Koksnē modificēšana ir iespējama gan visā koksnē tilpumā, gan tikai koksnē virskārtā. Atkarībā no specifiskā produkta prasībām un modificēšanas procesa īpatnībām tiek izvēlēta piemērotākā apstrāde, nodrošinot vienu vai otru vēlamu rezultātu. Modificēšana visā koksnē tilpumā nodrošina vienādas īpašības visā materiālā, kas ļauj to mehāniski apstrādāt pēc modificēšanas, nezaudējot jauniegūtās īpašības, kā arī nerada papildus iekšējos spriegumus nemodificēta un modificēta slāņa robežvirsmā, jo tāda nav. Turklāt daļu no iepriekš minētajiem koksnē trūkumiem, piemēram, dimensionālās izmaiņas mitruma ietekmē, nemaz nav iespējams novērst, modificējot tikai koksnē virskārtu. Koksnē modificēšanai visā tilpumā ir arī negatīvās puses, piemēram, atsevišķos gadījumos ir grūti nodrošināt vienmērīgu aktīvās vielas disperģēšanos visā koksnē tilpumā, ir sarežģīti atbrīvoties no blakus produktiem, un šāda modificēšana parasti ietver arī lielākas izmaksas gan saistībā ar vielu patēriņu, gan ar komplikētākiem modificēšanas procesiem. Tāpēc ir svarīgi izvērtēt, vai ir nepieciešams modificēt visu koksnē tilpumu, vai pietiek ar virsmas modificēšanu, lai iegūtu vēlamu efektu. Šāda situācija būtu, piemēram, aizsargājot koksnē pret novecošanos. Konkrētajā gadījumā, lai samazinātu vai novērstu vides faktoru radītās izmaiņas, modificēšana visā tilpumā nebūtu racionāla, jo novecošanās rezultātā degradējas tikai koksnē virskārta [10].

1.2.1. PASĪVĀ MODIFICĒŠANA

Koksnē pasīvā modificēšana ir saistīta ar koksnē lumenu aizpildīšanu un/vai šūnu sienīņu piepildīšanu, neizmainot koksnē pamatkomponentu ķīmisko sastāvu. Shematisks salīdzinājums starp abiem pasīvas modificēšanas veidiem ir attēlots 1.9. att. Koksnē lumenu aizpildīšana parasti nav pasīvas modificēšanas galvenais mērķis, jo tādā veidā netiek uzlabota ne dimensionālā stabilitāte, ne bioloģiskā izturība [52]. Tomēr šāda tipa modificēšana tiek veikta, lai uzlabotu citas koksnē īpašības. Koksnē impregnējot nepolārus, kā arī savienojumus ar relatīvi lielu molekulmasu, tie nokļūst koksnē lumenos, kā rezultātā tiek ierobežota ūdens

uzsūcamība un transports, palielinās blīvums, tiek uzlabotas mehāniskās īpašības, kā arī uzlabojas cietība un nodilumizturība. Savienojumi, kuri visbiežāk tiek izmantoti šāda tipa modificēšanai, ir stirols un metilmetakrilāts. Vinil grupu saturošu monomēru nepolārās dabas dēļ tiem ir niecīga mijiedarbība ar koksni esošajām OH grupām, kā rezultātā tie nespēj iekļūt šūnu sieniņā, paliekot koksnes struktūrā esošajos tukšumos. Pēc šo monomēru impregnēšanas koksni tiek iniciēta polimerizācija, iegūstot modificētu koksni, kuras lumenos ir atbilstošais polimērs. Koksni impregnējot lielmolekulārus savienojumus (arī polārus), situācija būs līdzīga, jo arī tie procesa rezultātā aizpildīs tikai koksnes lumenus. Vienīgi šajā gadījumā ir ievērojami grūtāk nodrošināt vienmērīgu un dziļu šo savienojumu iekļūšanu koksnes struktūrā, galvenokārt, lielās viskozitātes un makromolekulu izmēru dēļ. Toties iegūtās īpašības būs līdzīgas un pārsvarā saistītas ar dažādu mehānisko īpašību uzlabošanu un ūdens iesūkšanās ātruma samazināšanu [52, 82]. Konkrētais modificēšanas veids ir novērojams arī KPK gadījumā, kad kompozīta izgatavošanas procesā koksnes skaidās esošajos lumenos iekļūst termoplastiskā polimēra makromolekulas [83]. Līdz ar to šīm modificētajām skaidām, apskatot tās individuāli, būtu jāpiemīt līdzīgiem uzlabojumiem un trūkumiem, kādi ir raksturīgi šādi modificētai koksnei.



1.9. att. Koksnes pasīvās modificēšanas veidi

Visbiežāk ar impregnēšanu tomēr tiek saistīta koksnes šūnu sienīņu piesūcināšana ar dažāda veida gan neorganiskiem, gan organiskiem savienojumiem, lai uzlabotu dimensionālo stabilitāti un/vai bioloģisko izturību, kas ar koksnes lumenu aizpildīšanu nav sasniedzama [10]. Neorganiskos savienojumus pamatā izmanto, lai aizsargātu koksni pret bioloģiskiem noārdītājiem, bet ir novērojami arī uzlabojumi izturībā pret UV starojumu, pret uguni, kā arī atsevišķos gadījumos uzlabojas mehāniskās īpašības un dimensionālā stabilitāte [84, 85]. Šie neorganiskie savienojumi ir dažādi ūdenī šķīstoši sāļi, kas ir toksiski mikroorganismiem un spēj iesūkties koksnes šūnu sieniņā, tajā vairāk vai mazāk fiksējoties, tas ir, mijiedarbībā ar koksnes komponentu funkcionālajām grupām veidojot ūdenī nešķīstošus savienojumus.

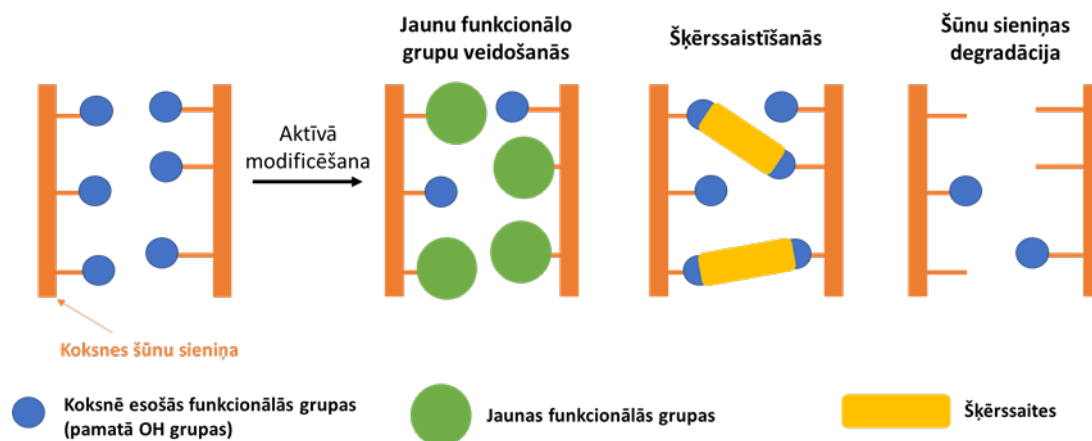
Vispiemērotākie bioloģiskās izturības nodrošināšanai ir dažādi As, Cr, B, Zn un Cu saturoši savienojumi, bet to toksiskās un kancerogēnās ietekmes dēļ As un Cr izmantošana impregnētas koksnes iegūšanai ir ierobežota. Savukārt efektīvi un tajā pašā laikā cilvēkam relatīvi nekaitīgi ir B savienojumi, bet to samērā sliktās fiksēšanās dēļ tie ir izmantojami tikai vietās, kurās modificētajai koksnei nav tieša saskare ar ūdeni [61]. Tāpēc šobrīd visbiežāk tiek izmantoti Cu saturoši biocīdi, kas koksnei tiek impregnēti šķīduma vai suspensijas veidā [86]. Pie neorganiskajiem pieder arī dažādi Si saturoši savienojumi, kuri spēj uzlabot koksnes ugunsizturību, mehānisko izturību un mazākā mērā arī izturību pret mikroorganismiem. Tomēr jāatzīmē, ka neorganisko savienojumu klātbūtne koksnei, kā arī dažādos kompozītmateriālos var ievērojami palielināt materiāla higrofilītāti, kas paātrina mitruma absorbciju un līdz ar to arī rada straujākas dimensionālas izmaiņas [87]. Otra lielā grupa ir polāri organiskie savienojumi (monomēri, oligomēri vai polimēru šķīdumi), kuri impregnēšanas procesā nonāk koksnes šūnu sienās, kur tie polimerizācijas un/vai šķērssaistīšanās reakciju rezultātā tiek ieslēgti. Šī iemesla dēļ modificētā koksne pēc apstrādes daļēji paliek uzbriedušā stāvoklī, kas arī ir viens no iemesliem, kas izskaidro uzlabojumus dimensionālajā stabilitātē. Ir trīs galvenie priekšnosacījumi, lai nodrošinātu efektīvu savienojumu impregnēšanos koksnei. Pirmkārt, savienojumu molekulām ir jābūt pietiekami mazām, lai tās vispār varētu iekļūt koksnei esošajās porās (šūnu sienas mikroporu izmērs ir līdz 2 nm, bet makroporu izmērs līdz 50 nm) [88]. Otrkārt, savienojumiem ir jābūt šķīstošiem polārā šķīdinātājā, kas var uzbriedināt šūnu sienas. Un treškārt, tiem ar koksnes pamatkomponentiem ir jāveido pietiekami stipras fizikālas dabas saites [89, 90]. Parasti impregnēšanas process ar organiskajiem savienojumiem tiek veikts koksnei, atrodoties uzbriedušā stāvoklī, jo tādā gadījumā piesūcināmajam savienojumam ir vieglāk iekļūt koksnes šūnu sienās [10]. Biežāk izmantotie organiskie savienojumi koksnes impregnēšanai ir dažādi formaldehīdu saturoši sveķi, furfurilspirts, polisaharīdi, izocianāti, organiskie silīciju saturoši savienojumi, eļļas u.c. [91, 92]. Procesā rezultātā koksnei uzlabojas dimensionālā stabilitāte, samazinās ūdens absorbcijas spēja, samazinās mitruma difūzijas ātrums, uzlabojas bioloģiskā izturība un mehāniskās īpašības [93-95].

No pasīvās modificēšanas procesiem komercializēt ir izdevies impregnēšanu ar dažādiem biocīdiem, ar vinil grupu saturošiem savienojumiem (metilmetakrilātu), ar furfurilspirtu, ar polisaharīdiem un ar fenola-formaldehīda sveķiem [10, 80, 96]. Ar vinilgrupu saturošiem savienojumiem, kā arī ar polisaharīdiem modificēti koksnes produkti pārsvarā tiek izmantoti tikai grīdas dēļu ražošanā, kā rezultātā šādu produktu saražotie apjomi ir salīdzinoši mazi. Ar fenola-formaldehīda sveķiem impregnētas koksnes ražošanas apjomi mūsdienās arī ir salīdzinoši nelieli, jo, attīstoties dažādiem kompozītmateriāliem, pieprasījums pēc šāda materiāla ievērojami samazinājās [10]. Ar furfurilspirtu impregnētai koksnei ir plašāks pielietojums, un tas pārsvarā saistīts ar dažādiem izmantošanas veidiem ārtelpā: ēku apdarei, dārza mēbelēm, jumtiem, terasēm, logiem, sētām u.c. Furfurilētas koksnes ražošanas apjomi 2016. gadā sasniedza 22 000 m³ gadā, un jau 2018. gadā, atverot jaunu ražotni, ražošanas apjomi tika divkārtoti, sasniedzot 45 000 m³ gadā. Turklāt tiek plānots, ka tuvāko gadu laikā apjomi tiks palielināti vēl ievērojamāk [96-98]. Palielinoties furfurilētas koksnes apjomiem, palielinās arī atbilstošie modificētās koksnes atlikumi, kurus tālāk var izmantot citu produktu ražošanā. Pēdējo gadu laikā zinātniskajās publikācijās parādās pētījumi, kas koncentrējas uz

modificētās koksnes atlikumu izmantošanu. Saistībā ar pasīvo modificēšanu pētījumi ir veikti par furfurilētas koksnes atlikumu izmantošanas iespējām KPK ražošanā, kuros noskaidrots, ka iegūtajam KPK piemīt uzlabota mitrumizturība, bioloģiskā izturība un lieces īpašības, bet ir pasliktināta triecienizturība [94, 99]. KPK izgatavošanai ir mēģināts izmantot arī koksnes skaidas, kas iegūtas no citiem pasīvās modificēšanas veidiem, kā, piemēram, skaidas no ar CCA (vara, hroma, arsēna savienojumi) impregnētas koksnes un ar fenola-formaldehīda sveķiem līmētu skaidu plātņu atkritumiem. Arī no šādiem koksnes atkritumiem iegūtās skaidas dod uzlabojumus KPK bioloģiskajā izturībā un lieces īpašībās, bet salīdzinoši nelielus uzlabojumus mitrumizturībā [100]

1.2.2. AKTĪVĀ MODIFICĒŠANA

Aktīvās modificēšanas rezultātā tiek izmainīts koksnes ķīmiskais sastāvs. Ir iespējamas trīs principiāli atšķirīgas izmaiņas: jaunu funkcionālo grupu izveidošanās, šķērssaistīšanās un šūnu sienas degradācija. Visas šīs ķīmiskās izmaiņas ir shematiski atspoguļotas 1.10. att. Jaunu funkcionālo grupu izveidošanās notiek, reaģējot koksnē esošajām funkcionālajām grupām ar konkrētu ievadīto savienojumu. Parasti jaunizveidotās funkcionālās grupas samazina koksnes higrofilītāti. Savukārt šķērssaistīšanās ir ievadītā savienojuma reakcija ar divām koksnē esošām funkcionālajām grupām, izveidojot "tiltiņu". Koksnes šūnu sienas degradēšanās ir saistīta ar koksnē esošo funkcionālo grupu mērķtiecīgu samazināšanu, ko var panākt, degradējot koksnes pamatkomponentus, kā rezultātā veidojas mazmolekulāri savienojumi, kuri vairs nav pieskaitāmi pie koksnes pamatkomponentiem. Modificēšanas virzieni, kas pieder pie aktīvās modificēšanas grupas, ir ķīmiskā un termiskā modificēšana. Līdzīgi, kā pasīvās modificēšanas gadījumā, galvenais mērķis ir uzlabot koksnes īpašības, lai paplašinātu tās pielietojamību, kā arī nodrošinātu ilgāku produkta kalpošanas laiku. Svarīgs faktors ir arī tas, ka modificēšanas procesā tiek saglabāts koksnes nekaitīgums gan lietošanas, gan utilizācijas laikā [10]. Ja pasīvās modificēšanas gadījumā pārsvarā tiek modificēta koksne visā tās tilpumā, tad aktīvās modificēšanas gadījumā atsevišķās situācijās var tikt modificēta tikai koksnes virskārta. Pētījumi saistībā ar koksnes modificēšanu ir veikti salīdzinoši daudz, bet komercializēt izdevies tikai dažus no šiem pētītajiem aktīvās modificēšanas procesiem.



1.10. att. Koksnē radīto izmaiņu veidi aktīvās modificēšanas rezultātā

Ķīmiskā modificēšana ietver kovalentas saites veidošanos starp koksnes funkcionālajām grupām un modificēšanā izmantoto ķīmiskos savienojumus. Pamatā modificēts tiek lignīns un hemicelulozes, jo šie koksnes pamatkomponenti amorfās struktūras dēļ ir vieglāk pieejami ievadītajiem savienojumiem [101]. Koksnes ķīmiskā modificēšana ir plaši pētīta, un tā ir veikta, izmantojot ļoti daudz un dažādus savienojumus, bet pārsvarā visi no tiem ietver reakciju ar koksnes pamatkomponentos esošajām OH grupām [92]. Neskatoties uz lielo zinātnieku interesi, lielākā daļa no ķīmiskās modificēšanas metodēm nav piemērotas industriālam mērogam, kas ierobežo to komercializāciju [10]. Pašlaik perspektīvākā koksnes ķīmiskās modificēšanas metode ir acetilēšana ar etiķskābes anhidrīdu, kura vienīgā ir komercializēta [80, 102]. Modificēšana ietver koksnes piesūcināšanu ar etiķskābes anhidrīdu un katalizatoru, tam sekojošu temperatūras paaugstināšanu, sasniedzot 120–140 °C, un izturēšanu pie šīs temperatūras vairākas stundas. Kā vienīgais blakusprodukts rodas etiķskābe [10]. Rezultātā tiek modificētas koksne esošās OH grupas, izveidojot acetilgrupas. Iegūtā koksne ir ar uzlabotu dimensionālo stabilitāti, samazinātu ūdens/mitruma absorbcijas spēju, uzlabotu bioloģisko izturību, kā arī netiek būtiski pasliktinātas koksnes mehāniskās īpašības [96, 102, 103]. Acetilēšana ir izrādījusies efektīva arī pret UV starojumu, bet pilnībā mehānisms nav izskaidrots. Pastāv pamatotas aizdomas, ka šis uzlabojums varētu būt saistīts ar hemiceluložu un lignīna aizsargāšanu, kā rezultātā tiek izjaukts radikāļu mehānisms un tiek samazināta karbonilgrupu veidošanās [104]. Ražošanas kapacitāte acetilētai koksnei 2019. gadā bija 60 000 m³ gadā, ko 2021. gadā ir plānots palielināt, sasniedzot 80 000 m³ gadā [96, 105]. Apjomu palielinoties, palielinās arī acetilētas koksnes atlikumi, kuru īpašības var būt piemērotas izmantošanai citu produktu izgatavošanā. Kā viens no potenciālajiem veidiem, kas parādās pētījumos, ir izmantošana KPK ražošanā. Aizvietojojam nemitētas skaidas ar acetilētām skaidām, būtiski uzlabojas vairākas KPK īpašības: palielinās izturība pret mikroorganismiem, palielinās dimensionālā stabilitāte, samazinās mitruma absorbcija, uzlabojas lieces īpašības, bet pasliktinās triecienizturība [106]. Tomēr jāņem vērā, ka konkrētā koksnes ķīmiskās modificēšanas metode ir salīdzinoši dārga, nav dabai draudzīga un šobrīd nav tik plaši izmantota, kā koksnes termiskā modificēšana [92].

Ņemot vērā, ka acetilēšana nav videi draudzīga modificēšanas metode un tajā pašā laikā vides aizsardzības loma mūsdienās tikai pieaug, pēdējo gadu laikā sāk parādīties dažādas videi draudzīgākas ķīmiskās modificēšanas metodes, kas, atšķirībā no acetilēšanas procesa, arī ražošanas posmā izmanto tikai atjaunojamās un videi nekaitīgas ķīmiskās vielas [96]. Viena no šādām modificēšanas metodēm ir modificēšana ar citronskābi. Citronskābe ir ūdenī šķīstoša viela, tā nav kaitīga un tiek ražota lielā apjomā fermentācijas procesā, izmantojot tikai atjaunojamās izejvielas. Ievadot citronskābi koksne, tā katalizatoru klātbūtnē un paaugstinātā temperatūrā šķērssaistās ar koksnes pamatkomponentos esošajām OH grupām, veidojot esteri "tiltņus". Šādi modificētai koksnei ir uzlabota dimensionālā stabilitāte un izturība pret trapes sēnēm, bet ievērojami pasliktināta lieces stiprība, kas varētu būt saistīta ar skābes katalizētu koksnes hidrolīzi [92, 107].

Bez iepriekš minētajām koksnes ķīmiskās modificēšanas metodēm ir vēl citas, kuras šobrīd dažādu iemeslu dēļ ir attīstītas tikai laboratorijas līmenī. Tās visas ietver koksnes modificēšanu ar dažādiem ķīmiskiem savienojumiem [103]. Viena no savienojumu grupām ir modificēšana

ar anhidrīdiem, izņemot iepriekš minēto etiķskābes anhidrīdu. Kaut arī koksnes modificēšana ar etiķskābes anhidrīdu ļauj iegūt ļoti labas īpašības, kā arī process ir sasniedzis industriālus mērogus, joprojām tiek pētīti arī citi anhidrīdi. Tas ir saistīts ar to, ka acetilēšanas procesā veidojas etiķskābe, kura laika gaitā var izraisīt celulozes hidrolīzi, kas savukārt var pasliktināt koksnes mehāniskās īpašības. Turklāt, montējot šo koksni, ir jāizmanto nerūsējoši stiprinājumi, jo pretējā gadījumā notiks to korozija. Propānskābes anhidrīda, butānskābes anhidrīda un citu anhidrīdu gadījumā, modificēšanas rezultātā izveidotās skābes ir ievērojami vājākas, kas samazina šo blakusproduktu negatīvo ietekmi uz modificētās koksnes īpašībām [108]. Bet iemesli, kāpēc to tālāka attīstība stagnē, ir saistīti gan ar ievērojami mazāku savienojumu reaģētspēju, kas prasa augstākas modificēšanas temperatūras, ilgāku reakcijas laiku un jaunas katalizatoru sistēmas, gan ar lielākām savienojumu molekulām, kas ievērojami pasliktina to iesūkšanās spēju. Jebkurā gadījumā arī šāda modificēšana uzlabo koksnes īpašības, bet ievērojami mazāk, nekā izmantojot etiķskābes anhidrīdu [10]. Koksnes modificēšana ir veikta arī ar izocianātiem. Šādu savienojumu izmantošanas priekšrocības ir tādas, ka neveidojas nekādi blakusprodukti un modificēšanas procesā izveidotās saites starp koksnes OH grupām un izocianātiem ir izturīgas pret hidrolīzi. Turklāt modificētā koksne ir ar uzlabotu dimensionālo stabilitāti, samazinātu mitruma absorbcijas spēju, uzlabotu bioloģisko izturību un pie ievadītajiem daudzumiem līdz 30 m.% arī ar neizmainītām mehāniskajām īpašībām [10, 52, 109]. Tomēr šādas koksnes komercializācija nav izdevusies, jo industriālā mērogā ir sarežģīta izocianātu īpašību dēļ [10]. Ir pētīta koksnes modificēšana arī ar dažādiem epoksīdiem, kuri terciāro amīnu klātbūtnē veido ētera saites ar koksne esošajām OH grupām. Šāda apstrāde diemžēl nenodrošina uzlabotu mitrumizturību, jo reakcijas rezultātā veidojas jauna OH grupa, kura, savukārt, iesaistoties reakcijā ar citu epoksi grupu, veido šūnu sienīnā oligomērus. Komercializāciju modificēšanas metode nav sasniegusi, jo uzlabojumi koksnes dimensionālajā stabilitātes un bioloģiskajā izturībā nav tik ievērojami, kā arī modificēšanas process industriālā mērogā būtu ļoti complicēts [10, 110]. Lai gan pētījumi koksnes ķīmiskās modificēšanas jomā ir bijuši relatīvi daudz, tomēr ir novērojama salīdzinoši vāja procesu komercializācija

No visām koksnes modificēšanas metodēm **termiskā modificēšana** komerciālā ziņā ir visizplatītākā. Šāda veida panākumi ir skaidrojami ar to, ka process ir videi draudzīgs, tas neietver toksiskas un bīstamas ķīmikālijas, ir relatīvi vienkāršs, kā arī iegūtais produkts ir videi nekaitīgs un ar pietiekami labām īpašībām [10, 98]. Modificēšanas tehnoloģija ietver koksnes kontrolētu termisku apstrādi bezskābekļa atmosfērā (ūdens tvaikā, vakuumā, eļļā, slāpekļī vai pat izkausētā metālā). Pārsvārā visi termiskās modificēšanas procesi ietver sekojošas stadijas: sildīšanu līdz procesa maksimālajai temperatūrai jeb modificēšanas temperatūrai, izturēšanu pie maksimālās temperatūras noteiktu laiku un pakāpenisku dzesēšanu līdz istabas temperatūrai. Kopējais modificēšanas process var ilgt 1–2 dienas. Modificēšanas temperatūra atkarībā no procesa veida, no vēlamajām iegūtās koksnes īpašībām, kā arī no koka sugas var būt plašā intervālā, sākot no 140–260 °C. Izmaiņas koksne notiek arī zemākās temperatūrās, bet tās ir vairāk saistītas ar mitruma samazināšanos, kā arī ar koksnes gaistošo ekstraktvielu aizvadīšanu un mazāk gaistošo ekstraktvielu migrāciju koksnes virsmas virzienā. Šādas temperatūras būtiski neizmaina koksnes pamatkomponentus, kas ir termiskās modificēšanas mērķis, lai iegūtu koksni ar uzlabotām īpašībām [10, 98]. Līdzīgi kā modificēšanas temperatūra arī izturēšanas

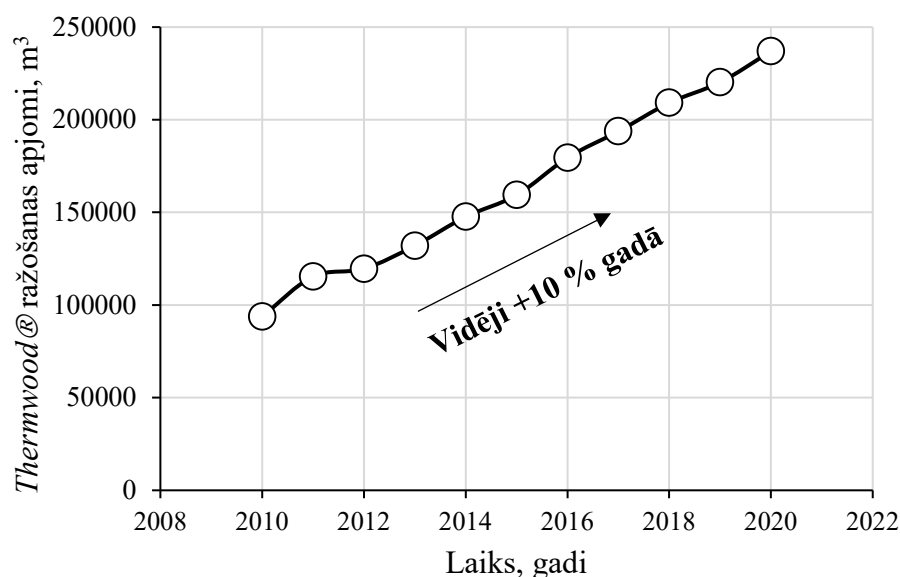
laiks pie maksimālās temperatūras ir atkarīgs no procesa veida, vēlamajām īpašībām un koka sugas, bet parasti tas ir 1–5 stundas [10, 93, 111, 112].

Ir pietiekami daudz un dažādu termiskās modificēšanas procesu, bet, neatkarīgi no tiem, visos gadījumos var iegūt produktus ar līdzīgu pamatkomponentu ķīmisko sastāvu un, līdz ar to, ar vairāk vai mazāk līdzīgām īpašībām. Tāpēc termiskās modificēšanas rezultātā iegūto produktu visos gadījumos var saukt par termiski modificētu (TM) koksnī, īpaši neakcentējot konkrētu procesu, bet drīzāk akcentējot procesa intensitāti un tā atbilstību konkrētām prasībām. Termiskās modificēšanas procesā sākotnēji pie zemākām modificēšanas temperatūrām notiek sānu grupu atšķelšanās no koksnes šūnu sienīnā esošajiem polimēriem, galvenokārt hemicelulozēm, veidojot mazmolekulārus savienojumus. Pamatā veidojas etiķskābe, bet rodas arī skudrskābe, metanols un CO₂. No šiem savienojumiem skābes, ja tās netiek modificēšanas procesā aizvadītas, iesaistās tālākās termiskajās reakcijās, katalizējot hemiceluložu un, gan mazākā mērā, amorfās celulozes hidrolīzi [113]. Starp koksnes pamatkomponentēm hemicelulozes ir termiski visnestabilākās, kuru relatīvais daudzums (pēc masas) modificēšanas procesā var samazināties pat vairāk nekā 3 reizes [10, 114]. Turklāt lapu koku hemicelulozes ir mazāk termiski stabilas, nekā skuju koku hemicelulozes, gan lielāka pentožu īpatsvara, gan lielāka acetilgrupu skaita dēļ [115, 116]. Hemiceluložu degradācijas rezultātā bez jau pieminētās etiķskābes un metanola veidojas arī dažādi radikāļi, kuri var būt relatīvi stabili, jo to klātbūtne ir novērojama TM koksnē arī pēc vairākiem mēnešiem [10]. Tie pakāpeniski izveido dažādus savienojumus, kā furfurolu, hidroksimetilfurfurolu, furānu un dažādas cukurskābes. Šie mazmolekulārie savienojumi ir daļa no TM koksnes ekstraktvielām. Turklāt izejas koksnes ekstraktvielas modificēšanas temperatūrā iztvaiko vai sadalās, tā kā to klātbūtne TM koksnē ir minimāla [117-119]. Celuloze ir termiski izturīgāka, bet jebkurā gadījumā tās degradācija modificēšanas laikā notiek, un tā ir saistīta ar celulozes amorfiem reģioniem, jo kristāliskā celuloze termiski sadalās temperatūrās, kas ir augstākas par 300 °C [10, 118, 120]. Amorfās celulozes degradācija notiek arī pie zemākām modificēšanas temperatūrām, bet, salīdzinājumā ar hemicelulozēm, šie procesi ir salīdzinoši lēni. Tiek uzskatīts, ka termiskā stabilitāte amorfajai celulozei ir pielīdzināma hemiceluložu heksožu termiskajai stabilitātei, un tā samazinās ūdens klātbūtnē. Paaugstinoties temperatūrai, notiek amorfās celulozes ķēžu šķelšanās, veidojot sārmā šķīstošus oligosaharīdus, kā rezultātā samazinās arī celulozes vidējā polimerizācijas pakāpe [118]. Termiski izturīgākā koksnes sastāvdaļa ir lignīns, kura relatīvais daudzums modificēšanas rezultātā palielinās uz hemiceluložu samazinājuma rēķina, kā arī šķērssaistoties pašam lignīnam ar degradācijas produktiem [114]. Ievērojama lignīna degradācija notiek temperatūrās, kuras pārsniedz 280 °C. Tomēr, neskatoties uz to, lignīns var daļēji degradēties arī pie relatīvi zemām modificēšanas temperatūrām, veidojot fenola tipa savienojumus, kuri savukārt jau pie augstākām temperatūrām var piesaistīties pie izmainītās lignīna struktūras, veidojot šķērssaites [10]. Lai arī visas ķīmiskās reakcijas un izmaiņas vēl joprojām nav izzinātas, ir skaidrs, ka tās rada arī būtiskas izmaiņas koksnes īpašībās.

Termiskās modificēšanas rezultātā koksnī uzlabojas dimensionālā stabilitāte, samazinātās ūdens absorbcijas spēja, uzlabojas bioloģiskā izturība, izmainās krāsa, bet pasliktinās mehāniskās īpašības. Iegūtās koksnes īpašības zināmā mērā var kontrolēt, mainot procesa parametrus (temperatūru, laiku), bet vispārīgās izmaiņu tendences ir nemainīgas [116]. Turklāt

termiskā modificēšana ļauj iegūt arī uzlabotu krāsas stabilitāti pret UV starojumu, bet padara to jutīgāku pret redzamo gaismu [121]. Jebkurā gadījumā šāda apstrāde nenodrošina izturību pret novecošanos dabiskos apstākļos, kas ietver gan UV starojumu, gan ūdens klātbūtni nokrišņu un kondensātu veidā. Ņemot vērā, ka termiskās apstrādes rezultātā veidojas relatīvi daudz gaistošu degradācijas produktu, koksnes masa termiskās modificēšanas procesā samazinās. Masas zudums ir sava veida kvalitātes rādītājs, kas norāda uz modificēšanas intensitāti un ļauj spriest par produkta īpašībām. Masas zudums var būt relatīvi plašās robežās, bet, lai nodrošinātu pietiekami būtiskas izmaiņas, tā lielums parasti ir lielāks par 3 % [10, 116]. Koksnes blīvums arī tiek izmainīts modificēšanas procesā, kā rezultātā tas samazinās par 5–15 % atkarībā no modificēšanas intensitātes un citiem faktoriem. Ir noskaidrots, ka izmainīta tiek arī koksnes mikrostruktūra, veidojoties plaisām šūnu sienīnā, kā arī palielinoties poru izmēriem [116, 118]. Konkrētās izmaiņas mikrostruktūrā, kā arī ķīmiskās izmaiņas ir iemesls tam, ka mehāniskās īpašības TM koksnei ir ievērojami sliktākas. Vislielākā ietekme ir uz triecienizturību, bet pasliktināta arī cietība un lieces īpašības [116]. Modificēšanas rezultātā, degradējoties hemicelulozēm un līdz ar to samazinoties OH grupām, tiek izmainīta arī koksnes virsmas enerģija, kas būtiski ietekmē koksnes līmēšanu ar polāriem adhezīviem. Ir noskaidrots, ka, līmējot TM koksni ar biežāk izmantotajiem koksnes adhezīviem, iegūtā līmējuma kvalitāte ir ievērojami sliktāka nekā nemodificētas koksnes gadījumā, kas ir skaidrojams gan ar sliktāku koksnes slapēšanu, gan ar mazāku iespēju veidot kovalentas vai ūdeņraža saites [10, 122]. Bet, lai arī šāda veida koksnes ķīmiskās izmaiņas ir negatīvas līmēšanai ar polāriem adhezīviem, tās var radīt pretēju efektu līmēšanai ar nepolāriem adhezīviem. Pozitīvs efekts varētu tikt novērots arī attiecībā uz TM koksnes un dažādu polimēru kausējumu mijiedarbību, kāda pamatā ir KPK.

Koksni var modificēt, izmantojot dažādus procesus, bet komerciālā ziņā viennozīmīgi pats veiksmīgākais ir *ThermoWood®* process, kas ietver koksnes modificēšanu temperatūrās virs 190 °C ūdens tvaika vidē. Modificēšanas process ir atvērtā tipa, līdz ar to neveidojas paaugstināts spiediens, kā arī skābie degradācijas produkti procesa laikā tiek aizvadīti. Pārsvarā, izmantojot šo metodi, tiek modificēta priede un egle. Lapu koku modificēšanas bija izplatīta agrāk, un pārsvarā tika modificēts bērzs, bet šobrīd apjomi ir ievērojami samazinājušies. Jāatzīmē, ka kopumā, izmantojot šo modificēšanas procesu, 2020. gadā tika saražoti aptuveni 237 000 m³ TM koksnes. Turklāt ražošanas apjomi pēdējo desmit gadu laikā stabili palielinās, ko var redzēt 1.11. att., un tie šobrīd salīdzinājumā ar 2011. gadu ir divkārtšāvušies [3].



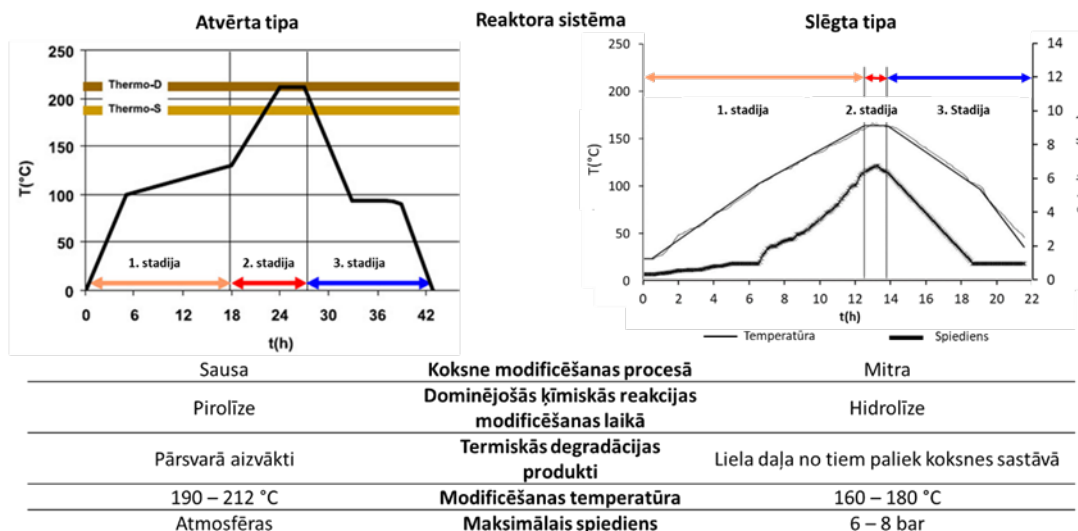
1.11. att. *ThermoWood*® termiski modificētas koksnes ražošanas apjomi pēdējo 10 gadu laikā [3]

Salīdzinoši jauna termiskās modificēšanas metode ir higrtermiska modificēšana (WTT (*Wood Treatment Technology*) iekārtu ražotāja izstrādāta tehnoloģija), kurā koksne, līdzīgi kā *ThermoWood*® gadījumā, termiski tiek apstrādāta paaugstinātā temperatūrā un ūdens tvaika vidē. Bet atšķirība ir tā, ka šajā gadījumā tiek izmantots slēgta tipa process, kā rezultātā modificēšanas laikā veidojas paaugstināts spiediens un visi degradācijas produkti paliek sistēmā. Turklāt ļoti svarīgs aspekts ir tas, ka modificēšanas laikā koksne saglabājas mitrums, kas paaugstinātās temperatūrās izraisa dažādas hidrolīzes reakcijas. Šo iemeslu dēļ modificēšanas procesu var veikt pie ievērojami zemākām modificēšanas temperatūrām (160–180 °C), kā arī īsākiem izturēšanas laikiem nekā *ThermoWood*® procesa gadījumā, bet iegūtie produkti ir līdzīgi. Abu procesu salīdzinājums ir apkopots 1.12. att.

Kas ir līdzīgs?

- Zema skābekļa koncentrācijas apstākļi (H_2O tvaiks)
- Augsta temperatūra
- Process iedalās 3 stadijās

Kas ir atšķirīgs?



1.12. att. *ThermoWood*® un WTT metožu salīdzinājums pēc galvenajiem procesa parametriem

Higrotermiskā modificēšana ir vienkāršs vienpakāpes process, kas ietver 3 stadijas:

1. temperatūras celšana līdz maksimālai temperatūrai (sildīšana);
2. izturēšana pie maksimālās temperatūras (izturēšana);
3. temperatūras samazināšana (dzesēšana) [93, 118, 123].

Bez šiem diviem procesiem ir vēl citi, bet tajos iegūtie produkti ir ar kopumā līdzīgām īpašībām. Ņemot vērā visus termiskās modificēšanas procesus, tiek lēsts, ka kopējais TM koksnes ražošanas apjoms Eiropā sasniedz 695 000 m³ gadā, bet ražošana notiek arī citur pasaulē, sasniedzot 415 000 m³ gadā, kas nešaubāmi apliecina, ka konkrētā koksnes modificēšanas metode ir vispieprasītākā un attīstītākā visā pasaulē [98]. Ņemot vērā, ka TM koksnes apjomi ir ļoti lieli un tie katru gadu ievērojami palielinās, palielinās arī TM koksnes atlikumi, kas liek domāt par šāda veida atlikumu produktu racionālu izmantošanu. Arī Latvijā ir vairākas TM koksnes ražotnes, no kurām lielākās pieder AS *Stora Enso Latvija* (~10 000 m³ gadā) un SIA *Ošukalns* (~3 000 m³ gadā) [124, 125]. Tāpēc arī Latvijas mērogā TM koksnes atlikumu racionāla izmantošana ir ļoti aktuāla. Kā viens no potenciālajiem izmantošanas veidiem ir izmantošana KPK ražošanā. Segerholms bez jau pieminētajām acetilētām koksnes skaidām ir apskatījis arī no TM koksnes iegūtu skaidu izmantošanu KPK ražošanā. Tomēr veiktie pētījumi ir salīdzinoši skopī, kas varētu būt skaidrojams ar to, ka sākotnējos pētījumos lielāki uzlabojumi tika konstatēti, izmantojot acetilētas koksnes skaidas, kurām galu galā tika pievērsta galvenā uzmanība turpmākajos pētījumos, neiedziļinoties TM skaidu potenciālā šādu kompozītu izgatavošanā. Neskatoties uz to, iegūtie rezultāti liecina, ka, izmantojot TM koksnes skaidas KPK ražošanā, uzlabojas gan tā mitrumizturība, gan bioloģiskā izturība [106]

1.3. Termoplastiski polimēri

Termoplastiski polimēri jeb termoplasti ir polimēri, kurus var vairākkārtīgi uzsildīt virs mīksttapšanas temperatūras un pēc tam atdzesēt līdz cietam stāvoklim, tiem nemainot sākotnējās īpašības. Šāda veida polimēri lielos daudzumos tiek izmantoti dažādu iepakojumu, cauruļu un citu priekšmetu ražošanā, un rezultātā liels daudzums no tiem nonāk atkritumu plūsmās [126, 127]. Tā kā šāda veida materiāli ir otrreiz pārstrādājami, tad tos var izmantot atkārtoti dažādu materiālu, tai skaitā KPK, ražošanā. Turklāt, ja termoplastisks polimērs tiek izmantots kompozītā par matricu, tad arī šādus kompozītmateriālus var vairākkārtīgi kausēt, kas līdz ar to ļauj arī tos reciklēt [128].

Tirgū ir pieejami dažādi termoplastiski polimēri, kurus var izmantot kompozītu ražošanai, bet tādos gadījumos, kad kā pildviela tiek izmantotas dabas šķiedras, šo polimēru klāsts būtiski samazinās. Kā galvenais faktors, kas ir jāievēro, izvēloties termoplastisku polimēru KPK ražošanai, ir polimēra kušanas temperatūra, kurai ir jābūt zemākai nekā koksnes termiskās degradācijas temperatūrai (~210 °C). Šādam nosacījumam labi atbilst poliolefīnu grupa, kurā ietilpst no olefīniem (C_nH_{2n} – nepiesātināti ogļūdeņraži) iegūti polimēri [129]. Visbiežāk KPK ražošanā lietotie poliolefīni ir polipropilēns (PP), zema blīvuma polietilēns (ZBPE) un augsta blīvuma polietilēns (ABPE), bet lielos daudzumos tiek izmantoti arī tādi rūpnieciskie masveidā ražoti termoplasti kā polivinilhlorīds (PVH) un polistirols (PS). ABPE ir visbiežāk lietotais polimērs KPK ražošanā, kas sastāda 83 % no visiem izmantotajiem termoplastiem. Tas galvenokārt skaidrojams ar to, ka ABPE ir lēts, viegli pieejams un tas ir relatīvi izturīgs pret ultravioleto (UV) starojumu [127, 129]. PP ir otrs izmantotākais termoplastiskais polimērs KPK ražošanā, un tam piemīt salīdzinoši labas fizikāli mehāniskās īpašības, liela kausējuma plūstamība, bet tas ir jutīgs pret UV starojumu [130]. KPK ražošanā Eiropā vairāk izplatīta ir PP izmantošana, bet citur pasaulē ABPE un PVH. Tomēr jāsaprot, ka izmantoto polimēru veids ir atkarīgs ne tikai no to īpašībām, bet lielā mērā arī no konkrēto polimēru reciklēšanas iespējām un apjomiem konkrētajā reģionā [131].

1.3.1. VEIDI UN ĪPAŠĪBAS

Termoplastiskos polimērus, kurus izmanto KPK ražošanā, var iedalīt amorfajos un daļēji kristāliskajos, no kuriem PS un PVH ir amorfie un PP, ABPE un ZBPE ir daļēji kristāliski polimēri. Daļēji kristāliskajiem polimēriem piemīt amorfa struktūra ar kristāliskas fāzes ieslēgumiem, kuros makromolekulām ir trīsdimensionāls tālais sakārtojums. Šāda struktūra padara polimērus necaurspīdīgus vai daļēji caurspīdīgus. Savukārt amorfie polimēri ir caurspīdīgi. Daļēji kristāliskajiem polimēriem ir ievērojami zemāka stiklošanās temperatūra nekā amorfajiem, kas padara tos stingri elastīgus normālos lietošanas apstākļos. Savukārt amorfie polimēri šādos apstākļos ir trausli [128, 132]. Dažas šo polimēru īpašības ir apkopotas 1.1. tabulā.

Dažu koksnes polimēra kompozītos izmantoto termoplastu īpašības [128, 133]

Polimērs	Lietošanas temperatūra, °C	Stiklošanās temperatūra, °C	Blīvums, g/cm ³	Stiepes stiprība, MPa	Triecienizturība, kJ/m ²
PVH	-15 – 60	80	1,31	40 – 60	3,5
PS	-20 – 70	97	1,05	40 – 65	1,7
ABPE	-50 – 90	-95	0,96	19 – 39	16,7
ZBPE	-50 – 90	-70	0,94	7 – 16	40,0
PP	-5 – 100	-18	0,90	21 – 37	8,8

PVH piemīt ļoti laba gaismas caurlaidība, laba izturība pret novecināšanās procesiem, ķīmiskā izturība, liela stiprība, izturība pret mikroorganismiem un korozijizturība. Šo polimēru izmanto dažādu cauruļu, loga rāmju, paneļu un citu produktu izgatavošanā. Lai arī PVH piemīt vairākas labas īpašības, kā arī tas tiek ļoti plaši pielietots, tomēr tā izmantošana KPK ražošanā nav pats perspektīvākais variants, ņemot vērā vides aizsardzības aspektus, jo PVH degšanas procesā veidojas toksiskas gāzes [134]. PS pārsvarā tiek izmantots dažādu sadzīves priekšmetu izgatavošanā, iepakojumos, rotaļlietās, vienreizlietojamo trauku izgatavošanā, gaismas elementos un citur. Tam ir laba gaismas caurlaidība un izcilas dielektriskās īpašības, bet tas ir ļoti trausls, kas būtiski ierobežo tā pielietojamību dažādu mehāniski izturīgu produktu izgatavošanā [132]. ABPE ļoti plaši pielieto dažādu iepakojumu izgatavošanā, jo tam ir laba mitruma un ķīmiskā izturība. Tas ir arī relatīvi izturīgs pret UV starojumu, un tam ir maza gaismas caurlaidība. ZBPE, kas ir ar sazarotāku struktūru, ir mazāk kristālisks, tādēļ tas ir vairāk caurspīdīgs. Šī iemesla dēļ, kā arī labās triecienizturības un elastības dēļ, to plaši izmanto dažādu plēvju, maisu un elastīgu pudeļu ražošanā. PP savukārt ir ļoti laba ķīmiskā izturība un augsta kušanas temperatūra, kas ļauj to plaši pielietot visdažādāko iepakojumu ražošanā. Tam ir arī maza gaismas caurlaidība un salīdzinoši augsts stingums. Tā kā PP ir ļoti maza kausējuma viskozitāte, tad to plaši izmanto arī automašīnu paneļu ražošanā [133, 135].

Polimēra kausējuma viskozitāte, ko raksturo ar kausējuma indeksu (kausējuma tecēšanas ātrums caur noteikta izmēra sprauslu: g/10 min), ir svarīga īpašība termoplastiskiem polimēriem, kas sniedz informāciju par polimēra un tā kompozītu pārstrādes procesa izvēles iespējām. Maza kausējuma indeksa gadījumā tam ir liela viskozitāte, kā rezultātā konkrētais materiāls ir vairāk piemērots produktu izgatavošanai ar ekstrūzijas metodi, bet liela kausējuma indeksa gadījumā var izmantot arī spiedlīšanas procesu [128]. Lai palielinātu termoplastisku polimēru kausējuma tecētspēju un līdz ar to paplašinātu tā pārstrādes iespējas, var izmantot dažādas šim nolūkam paredzētas piedevas, bet to pievienošana rada ietekmi uz citām polimēra īpašībām. Šādu piedevu pievienošana var pasliktināt materiāla mehāniskās īpašības un veicināt polimēra fotodegradāciju UV starojuma ietekmē [136].

Teorētiski poliolefīniem būtu jābūt izturīgiem pret fotodegradāciju, ņemot vērā, ka tie nesatur polāras funkcionālās grupas, kuras labi absorbē saules starojumu. Bet, neskatoties uz to, fotodegradācija šajos materiālos tomēr notiek. To izraisa dažādi polimērā esoši piemaisījumi. Tie var būt iekšējie makromolekulas piemaisījumi, kā hidroperoksīdi un karbonili, kas veidojas termiskās oksidācijas rezultātā pārstrādes procesā. Un tie var būt arī ārējie piemaisījumi, kā polimerizācijas reakcijas katalizatora atlikumi, dažādas piedevas,

monomēra atlikumi, metālu daļiņas no pārstrādes iekārtām un piesārņojums no apkārtējās vides [137, 138]. Fotodegradācija poliolefinos balstās uz radikāļu izraisītu autooksidāciju, kuru izraisa šie polimēra piemaisījumi. Sākotnēji UV starojuma rezultātā polimērā veidojas radikāļi, kuri tālāk jau iesaistās reakcijā ar polimēra makromolekulām, veidojot starp tām šķērssaites vai, tieši pretēji, tās sašķeļot, veidojot jaunus radikāļus vai mazmolekulārus savienojumus. Makromolekulu šķelšanās samazina polimēra molekulmasu un palielina tā kristāliskuma pakāpi, bet šķērsaistīšanās ir galvenais faktors, kas izraisa materiāla trausluma pieaugumu un plaisāšanu [137, 139]. Šādas izmaiņas var atstāt būtisku ietekmi arī uz gaismas caurlaidību, par ko liecina Baum (1974) publicētie polipropilēna attēli pirms un pēc novecināšanas āra apstākļos [140]. UV starojuma ietekme parasti neizraisa izmaiņas visā materiāla tilpumā, bet noris galvenokārt virsējos slāņos. Ir noskaidrots, ka, piemēram, 0,3 mm biezai PP plēvei pēc 280 h UV apstarošanas mehāniskā stiprība pasliktinājās par 80 %, bet biezāku plēvju (4 mm) gadījumā izmaiņas šādā laika periodā netika novērotas [141, 142]. Ņemot vērā, ka KPK pārsvarā ir paredzēti izmantošanai āra apstākļos, tad šie aspekti ir īpaši svarīgi un tiem būtu jāpievērš liela uzmanība, lai nodrošinātu kompozītmateriāla kvalitāti ilgtermiņā.

Lai novērstu šos un citus termoplastisku polimēru trūkumus, kā arī saglabātu to īpašības un pagarinātu kalpošanas laiku, ražošanas procesā pārsvarā gadījumu tiek pievienotas dažādas piedevas (antioksidanti, gaismas stabilizatori, antipirēni u.c.), kas atkarībā no materiāla pamatfunkcijas nodrošina tam ķīmisko un termisko stabilitāti. Antioksidanti ir visbiežāk lietotās termoplastisku polimēru piedevas. Tie satur komponentes, kuras darbojas kā inhibitori, kas kavē autooksidatīvu ķēdes reakciju veidošanos termiskās apstrādes procesos. Kā stabilizatorus parasti izmanto fosfītus, fenola tipa savienojumus, amīnus, sēra un halogēnu savienojumus u.c. [143, 144]. Polimēru stabilizēšanā no kopējā antioksidantu izmantošanas daudzuma vairāk nekā 80 % tiek izmantoti tikai trīs tipu polimēros: PP, PE un PS kopolimēros [143]. Tā kā termoplastiskos polimēros ļoti bieži tiek izmantotas dažādas piedevas, tad arī šo polimēru atkritumos, kas tiek izmantoti reciklēta polimēra iegūšanai, būs novērojama šo piedevu klātbūtne, ko ir nepieciešams ņemt vērā [145]. Šis aspekts var būt, no vienas puses, pozitīvs, jo reciklēta plastmasa jau satur daļu nepieciešamo piedevu, kas ļauj ietaupīt resursus, bet, no otras puses, problēmas var rasties jaunā produkta ražošanas procesā, jo reciklētai plastmasai bieži ir nezināms sastāvs un atšķirīga ir arī tās izmantošanas priekšvēsture, kā rezultātā var mainīties reciklēta materiāla īpašības. Bet jebkurā gadījumā reciklētas plastmasas izmantošana KPK ražošanā ir ļoti perspektīva un svarīga, jo tā ievērojami palielina šo materiālu konkurētspēju, un uz to pēdējā laikā arī tiecas.

1.3.2. PLASTMASAS ATLIKUMU PLŪSMAS UN RECIKLĒŠANA

Plašais plastmasu pielietojums ir radījis ļoti lielus ražošanas apjomus, kas savukārt ir izraisījis nopietnas problēmas šo materiālu utilizēšanā, kā rezultātā liels daudzums plastmasas atkritumu akumulējas vidē, negatīvi ietekmējot gan augu, gan dzīvnieku valsts pārstāvjus. Lielākā problēma ir tā, ka, plastmasām nonākot vidē, mikroorganismi nespēj tik viegli šos materiālus sadalīt vairāku iemeslu dēļ: polimēru hidrofobitāte, liela molekulmasa, daļēji kristāliska struktūra un pievienotās piedevas, kuras mikroorganismiem var būt kaitīgas. Līdz ar to plastmasu sadalīšanās dabā notiek vairāku simtu gadu laikā, kas liek plastmasas atkritumus

savākt ar mērķi tos utilizēt vai, vēl labāk, mehāniski reciklēt, daļēji samazinot nepieciešamību ražot pirmējos polimērus [126].

No kopējā plastmasas atkritumu apjoma apmēram divas trešdaļas veido dažādi iepakojumi. Tas arī atspoguļojas plastmasas atkritumu plūsmā, kurā lielāko daļu veido tikai 6 polimēri, kas arī visbiežāk tiek izmantoti iepakojumu izgatavošanā. Tipisks plastmasas atkritumu sastāvs ir apkopots 1.2. tabulā.

1.2. tabula

Polimēru īpatsvars plastmasas sadzīves atkritumos [145]							
Polimērs	ZBPE	ABPE	PP	PET	PS	PVH	Citi
Īpatsvars, %	23	19	14	10	9	6	19

Pusi no visiem plastmasas atkritumos esošajiem polimēriem veido tikai poliolefīni, proti, ZBPE (23 %), ABPE (19 %) un PP (14 %) [145]. Ja, piemēram, visi savāktie plastmasas atkritumi Eiropā tiktu reciklēti, tad šo trīs reciklēto polimēru pieejamais apjoms citu produktu izgatavošanai būtu aptuveni 13 milj. tonnu gadā [146]. Protams, realitātē tas tā nav, jo Eiropā tikai 30 % no visiem savāktajiem plastmasas atkritumiem (27 milj. tonnu) tiek reciklēti. Pārējie savāktie atkritumi tiek sadedzināti (39 %) vai tie nonāk atkritumu poligonos (31 %) [147]. Ņemot vērā, ka šādā veidā tiek zaudēti vērtīgi resursi, viens no Eiropas Savienības (ES) nospraustajiem mērķiem ir panākt, ka līdz 2025. gadam ES tiek pārdoti 10 milj. tonnu reciklētas plastmasas gadā. Mērķis ir relatīvi liels, jo 2016. gadā šis apjoms bija tikai 4 milj. tonnu gadā [147, 148]. Līdz ar to reciklētas plastmasas izmantošana dažādu produktu izgatavošanā ir īpaši atbalstāma ES. Viens no produktiem, kuros reciklētu polimēru var plaši izmantot, ir KPK. Turklāt izmantošana vēl vairāk palielināsies, ja tiks paplašināts KPK pielietojums, attīstot jaunus šāda veida materiālus.

Izmantojot reciklētos polimērus, ir jāņem vērā, ka tie būtiski atšķiras no pirmējiem polimēriem. Tas galvenokārt ir saistīts ar tajos esošajiem piemaisījumiem, kas var būt gan citi polimēri, gan dažādas citas piedevas. Tieši citu polimēru piemaisījumi ir viens no svarīgākajiem faktoriem reciklētos polimēros, jo šādi piemaisījumi būtiski pasliktina īpašības. Tas ir saistīts ar to, ka tīriem polimēriem to makromolekulu haotiskā izvietojuma dēļ piemīt ļoti liela entropija (nesakārtotības mērs), kā rezultātā, veidojot maisījumu ar citiem polimēriem, netiek sasniegta lielāka entropija, kas būtu termodinamiski izdevīgāk. Tā rezultātā polimēru maisījumos veidojas nevienmērīgas un vāji saistītas struktūras, kas atstāj ļoti būtisku ietekmi, īpaši uz materiāla mehāniskajām īpašībām [145, 149]. Pārsvārā lielākā daļa polimēru kausējumu ir nesavietojami, tai skaitā, arī ABPE un PP, kaut gan tie abi ir ļoti nepolāri polimēri ar līdzīgu struktūru. Polimēru maisījumu savietojamību var uzlabot, pievienojot savietošanas aģentus, kuri veicina labāku jaukšanos, kā arī palielina adhēziju starp nesavietojamo komponentu robežvirsmām. Savietošanas aģenti parasti ir blokkopolimēri, piepotētie kopolimēri vai polimēri, kas ir ķīmiski modificēti, lai tie saturētu dažādas funkcionālās grupas [150].

Reciklēti polimēri satur arī citus piemaisījumus, kas pirmējiem polimēriem tiek mērķtiecīgi pievienoti to ražošanas brīdī. Šie piemaisījumi ir dažādas polimēra piedevas, kā antioksidanti,

termiskie stabilizatori, antipirēni, gaismas stabilizatori, pigmenti, plastifikatori, lubrikanti, dažādas šķiedras, neorganiskas pildvielas u.c. [145]. Jāņem vērā, ka jebkura piedevu vai piemaisījumu klātbūtne ietekmē konkrētā polimēra raksturīgās īpašības, kas ir īpaši aktuāli reciklētiem polimēriem. Turklāt šo polimēru gadījumā piemaisījumu veids un daudzums bieži vien ir ļoti mainīgs, kas rada zināmas problēmas to izmantošanā. Bet, neskatoties uz to, reciklēti polimēri lielākā vai mazākā mērā tiek izmantoti KPK ražošanā, kur šīs nepilnības tiek daļēji novērstas, izmantojot starpfāžu modifikatorus un pielāgojot pārstrādes procesa apstākļus [149, 151]. Ņemot vērā, ka vides aizsardzības politika virzās prom no fosilo resursu izmantošanas, KPK tirgus potenciāls un turpmāka attīstība nākotnē nebūs iespējama, ja šo materiālu ražošanā netiks izmantoti reciklēti polimēri. Bet, pētot jaunus KPK materiālus, tomēr nebūtu vēlams izmantot reciklētu polimēru, jo šī polimēra īpašību mainība var atstāt būtisku ietekmi uz jaunizveidotā pētāmā materiāla īpašībām, tādējādi apgrūtinot tā izpēti.

1.4. Koksnes polimēra kompozīti

KPK ir ar koksnes daļiņām pildīti termoplastiski polimēri. Parasti bez šīm divām pamatkomponentēm īpašību uzlabošanai tiek pievienotas arī dažādas piedevas. Pēdējo gadu laikā KPK ir ieņēmuši būtisku vietu būvmateriālu, automašīnu detaļu un mēbeļu ražošanas tirgū. Šie panākumi ir balstīti uz KPK spēju konkurēt ar monolītiem tropu lapu kokiem to teicamās ilgzinātības un minimālās periodiskās apkopes dēļ. KPK uzskata par videi draudzīgiem eko-materiāliem, jo to produkti ir vairākas reizes pārstrādājami, un pārstrādes procesā to zudumi ir minimāli. Kā svarīga priekšrocība tiek minēta arī spēja veidot sarežģītas formas izstrādājumus, kas paver plašas iespējas šo materiālu daudzveidīgai izmantošanai [94, 152, 153]. Turklāt KPK izstrādājumu, piemēram, grīdas un fasādes dēļu, apstrādi var veikt ar tām pašām iekārtām un instrumentiem, kas tiek izmantoti koksnes gadījumā, līdz ar to KPK ražošanas ieviešana kokapstrādes rūpnīcās neprasa lielas investīcijas, un šo produktu ražošana kopumā ir salīdzinoši lēts process [152, 153]. Īpaši svarīgs faktors ir arī tas, ka šo kompozītu ražošanā izmanto gan kokapstrādes atlikumus, kas ļauj ietaupīt monolītās koksnes resursus un radīt produktus ar augstu pievienoto vērtību, gan reciklētas plastmasas, kas iegūtas no sadzīves atkritumu plūsmās esošajām plastmasām. Reciklētas plastmasas izmantošana ne tikai samazina nepieciešamību ražot papildus pirmējo polimēru no naftas produktiem, bet arī vecina sadzīves atkritumu šķirošanu un pārstrādi. Kokapstrādes atlikumu izmantošana KPK ražošanā ir ļoti plaši izplatīta, jo tie ir lēti, viegli pieejami, atjaunojami un to apjomi ir lieli. Reģionos, kuros koksnes resursi nav tik plaši pieejami, tiek izmantoti dažādi citi lignocelulozes atlikumi, piemēram, sizals, lini, kaņepes, salmi, bambuss u.c. [154, 155]. Reciklētas plastmasa izmantošana arī ir izplatīta KPK ražošanā, bet bieži to lieto kopā ar svaigu polimēru, jo reciklētā plastmasa parasti satur dažāda veida piemaisījumus (stabilizatorus, pigmentus, lubrikantus utt.), kas, no vienas puses, ļauj samazināt papildus pievienoto piedevu daudzumu, bet, no otras puses, ir problemātiski iegūt KPK ar nemainīgu sastāvu un īpašībām, plastmasas atkritumu dažādā sastāva un ekspluatācijas priekšvēstures dēļ [151].

Kopumā ir prognozēts, ka KPK izmantošanas apjomi ik gadu palielināsies un pielietojuma iespējas paplašināsies [1]. Balstoties uz pasaules KPK tirgus analīzes datiem, ir aplēsts, ka

saliktais gada pieauguma temps laika periodā no 2018. līdz 2025. gadam būs 9,3 %. Turklāt Eiropā šis pieaugums būs vēl lielāks, sasniedzot 10,2 % [156, 157]. Galvenie iemesli, kas ļauj prognozēt šādus pozitīvus scenārijus, ir saistīti ar vides aizsardzības problēmu risināšanu un izmaiņām patērētāju vēlmēs, pieprasot produktus ar lielāku estētisko pievilcību un ilgāku kalpošanas laiku [158]. KPK attīstība ir ļoti atkarīga arī no likumdošanas, bet, ņemot vērā, ka Eiropas vides politika ir uzņēmusi dabas aizsardzības un ilgtspējīgas attīstības kursu, tad šo materiālu nākotne izskatās pietiekami daudzsolīša. Piemēram, labvēlīga ir Eiropas Parlamenta direktīva 2000/53/EC, kura nosaka, ka no 2015. gada 1. janvāra 85 m.% no nolietotajiem transportlīdzekļiem ir jābūt reciklējamiem un materiāliem atkārtoti izmantojamiem [2, 127]. Tā kā ar dabas šķiedru kompozītmateriāli ir reciklējami, ar salīdzinoši mazu blīvumu, labām mehāniskajām īpašībām un no tiem var izgatavot produktus ar sarežģītām ģeometriskām formām, to pielietošana automašīnu ražošanā strauji palielinās, īpaši PP matricas izmantošanas gadījumā [1]. Šajā kontekstā jāpiemin arī jau iepriekš minētie ES stratēģiskie mērķi plastmasas reciklēšanas jomā, kas veicina dažādu produktu attīstību un ražošanu, kuros izmanto reciklētu plastmasu [146].

1.4.1. VISPĀRĪGĀS ĪPAŠĪBAS

Lai arī pēdējo gadu laikā KPK izmantošanas iespējas ir paplašinājušās, jo to īpašības ir uzlabojušās, tomēr šīs industrijas attīstību joprojām kavē daži būtiski šo materiālu trūkumi. Kā trīs galvenos trūkumus var minēt slikto komponentu savietojamību (adhēziju) starp hidrofilo (nepolāro) polimēra matricu un hidrofilajām (polārajām) koksnes daļiņām, zemo koksnes termisko stabilitāti un lielo koksnes mitruma absorbciju [153, 159]. Tā kā KPK sastāvā ietilpst gan koksnes daļiņas, gan termoplastisks polimērs, šo materiālu īpašības ir lietderīgi salīdzināt gan ar monolīto koksni, gan termoplastisko polimēru.

Salīdzinājumā ar koksni:

- Lielāks blīvums ($1,0\text{--}1,5\text{ g/cm}^3$), kas ir atkarīgs no koksnes daļiņu satura kompozītā, daļiņu izmēriem, koka sugas, izmantotā polimēra un piedevām. Koksne ir porains materiāls, un tās blīvums parasti ir $< 1,0\text{ g/cm}^3$, bet koksnes vielai tas ir ap $1,54\text{ g/cm}^3$. KPK blīvumu teorētiski var aprēķināt, izmantojot maisījuma aditivitātes likumu, ja ir zināmi abu sastāvdaļu individuālie blīvumi un to īpatsvars. Piemēram, PP blīvums ir $0,90\text{ g/cm}^3$ un koksnes vielas blīvums ir $1,54\text{ g/cm}^3$, kas attiecībā 50:50 dod KPK blīvumu $1,22\text{ g/cm}^3$. Tas ir tādā gadījumā, ja PP ir aizpildījis visas koksnes daļiņās esošās poras, kas, protams, ir praktiski neiespējami [28, 129]. KPK blīvumu ir iespējams arī būtiski samazināt, to uzputojot. Uzputošanu var realizēt ķīmiski, izmantojot dažādas piedevas, kuras, paaugstinātā temperatūrā sadaloties, veido gāzes, vai arī fizikāli, ievadot polimēra kausējumā gāzi tiešā veidā [160]. Uzputotā KPK blīvums atkarībā no dažādiem faktoriem var būt par 10–50 % mazāks nekā neuzputota KPK blīvums. Šo materiālu uzputošana ļauj sasniegt tādu blīvumu ($0,5\text{--}0,8\text{ g/cm}^3$), kas ir līdzīgs koksnes blīvumam [161].

- Kopumā KPK ir vājākas mehāniskās īpašības, bet tās ir stabilākas, izotropas un vairāk paredzamas, jo ir ievērojami mazāk atkarīgas no koksnes struktūras īpatnībām (vainas, zaru vietas, juvenilā koksne u.c.). KPK un monolītās koksnes salīdzinājums ir apkopots 1.3. tabulā.

Koksnes un koksnes polimēra kompozītu (KPK) mehānisko īpašību salīdzinājums [57]

Mehānisko īpašību veids	Mērvienība	Materiāls		
		Koksne	KPK (industriāli)	KPK (eksperimentāli)
Lieces stiprība	MPa	40 - 200	10 - 45	10 - 120
Lieces elastības modulis	GPa	5 - 18	1 - 6	1 - 9
Stiepes stiprība (paralēli šķiedrai)	MPa	50 - 160	10 - 65	10 - 75
Stiepes stiprība (perpendikulāri šķiedrai)	MPa	1 - 15	10 - 65	10 - 75
Spiedes stiprība (paralēli šķiedrai)	MPa	25 - 95	10 - 45	75 - 195
Spiedes stiprība (perpendikulāri šķiedrai)	MPa	5 - 20	10 - 45	75 - 195
Bīdes stiprība	MPa	5 - 24	5 - 18	-

Galvenais cēlonis sliktākām mehāniskajām īpašībām ir tas, ka koksnes daļiņas tiek iepildītas polimēra matricā, kura ir salīdzinoši vājāka un nav piemērota izmantošanai slodzi nesošās konstrukcijās. Turklāt saistīšanās starp polimēra matricu un koksnes pildvielu ir tikai fizikālas dabas, ņemot vērā, ka šajos polimēros nav funkcionālo grupu, ar kurām koksnes daļiņas var veidot stipras saites. Bet pozitīvais ir tas, ka KPK materiāliem parasti visos virzienos ir vienādas īpašības (izotropi materiāli), kas ļauj šiem materiāliem konkurēt ar koksni pielietojuma veidos, kuros svarīga ir to funkcionalitāte visos virzienos. KPK materiāliem piemīt potenciāls to izmantošanai arī dažādos konstrukcijas elementos, kuros galvenais slodzes veids ir spiede, kā arī visur citur, kur to īpašības atbilst prasībām konkrētiem produktiem. Bet kopumā, ņemot vērā materiālu atšķirīgos blīvumus, koksne ir pievilcīgāks materiāls no mehānisko īpašību skatupunkta [28, 57].

- Lielāks termiskās izplešanās koeficients, kas ir nevēlama īpašība šāda veida materiāliem. Lietotāju skatījumā tas tiek uzskatīts par vienu no galvenajiem šo materiālu trūkumiem, jo, piemēram, var izraisīt blakus esošu dēļu deformēšanos [162]. Termiskās izplešanās koeficienta lielumu KPK materiālos var kontrolēt, jo tas ir atkarīgs no vairākiem faktoriem: koksnes daļiņu satura, piedevām, izmantotās tehnoloģijas u.c. Komerciāliem KPK termiskās izplešanās koeficients ir robežās starp $3,6 \cdot 10^{-5}$ un $9,0 \cdot 10^{-5}$ $1/^{\circ}\text{C}$, bet koksnei tas atšķiras atkarībā no virziena: tangenciālajā virzienā no $3,0 \cdot 10^{-5}$ līdz $4,0 \cdot 10^{-5}$ $1/^{\circ}\text{C}$, radiālajā virzienā no $2,0 \cdot 10^{-5}$ – $3,0 \cdot 10^{-5}$ $1/^{\circ}\text{C}$ un šķiedru virzienā no $0,3 \cdot 10^{-5}$ – $0,5 \cdot 10^{-5}$ $1/^{\circ}\text{C}$ [28, 163].

- Ūdens absorbcija ir būtiski mazāka KPK, jo polimēra matrica praktiski neabsorbē mitrumu. Turklāt arī koksnes daļiņas mitrumam nav tik viegli pieejamas, jo ir daļēji iekapsulētas polimēra matricā [164]. Šiem materiāliem nav arī koksnei raksturīgās kapilārās struktūras, kura nodrošina efektīvu ūdens transportu. Visi šie aspekti būtiski ietekmē KPK ūdens absorbcijas ātrumu, ko labi atspoguļo ūdens absorbcijas eksperimentu rezultāti, kuros pēc 24 h izturēšanas ūdenī, KPK masa pieauga robežās no 0,7–3,0 %, blīvinātai koksnei par aptuveni 24 %, bet parastai koksnei pat par 100 % [28, 165]. Kā redzams, ūdens absorbcija KPK notiek salīdzinoši lēni, un tikai pēc ilgāka laika (vairākiem mēnešiem) ir iespējams sasniegt maksimālo uzņemto ūdens daudzumu. Kompozītam, kas satur 50 m.% koksnes daļiņu,

maksimāli uzņemtais ūdens daudzums tika sasniegts tikai pēc 100 dienu mērcēšanas ūdenī, un tas bija ap 14 %. Tā kā mitrumu absorbē tikai koksne, tad šajā gadījumā tās mitruma saturs bija ap 28 %, bet, tā kā kompozītā var būt arī dažādas poras, tad tas, visticamāk, bija nedaudz mazāks [166]. Attiecīgi koksnes šūnu sieniņa maksimāli var uzņemt ap 30 % mitruma, līdz notiek mitruma kondensēšanās koksnē esošajos tukšumos [165]. Tas liecina par to, ka koksnes daļiņas iepildītas polimēra matricā joprojām var sasniegt pietiekami lielu mitruma saturu, kas var izraisīt tādas pašas problēmas, kādas tās ir koksnei. KPK absorbētā ūdens daudzums ir atkarīgs no vairākiem faktoriem: paraugu sagatavošanas metodes, skaidu īpašībām, skaidu īpatsvara kompozītā, piedevām un polimēra veida. Ūdens rezistence ir viena no svarīgākajām īpašībām, gan koksnei, gan arī KPK, jo, absorbējot ūdeni, būtiski izmainās vairākas materiāla īpašības, piemēram, pasliktinās mehāniskās īpašības, notiek dimensionālās izmaiņas (briešana) un veidojas labvēlīga vide bioloģiskiem noārdītājiem [28, 127, 166]. Ir konstatēts, ka tieši ūdens sorbcijas radītās dimensionālās svārstības ir galvenais iemesls, kas izraisa visbūtiskāko mehānisko īpašību pasliktināšanos ekspluatācijas laikā. Un tas ir saistīts ar koksnes daļiņu un polimēra matricas robežvirsmas degradāciju, ar to konkrētajā gadījumā saprotot abu komponentu atslāņošanas atšķirīgo briešanas/rukšanas īpašību dēļ [167].

- Labāka bioizturība. Tā, protams, ir cieši saistīta ar iepriekš minēto ūdens absorbcijas spēju, bet tomēr to ir vērts pieminēt atsevišķi tās nozīmīguma dēļ. Viens no lielākajiem koksnes materiālu trūkumiem ir to priekšlaicīga bionoārdīšanās, ko izraisa koksnes sēnes: brūnā, baltā un mīkstā trupe. Bionoārdīšanās rezultāts ir materiāla masas zudums, kas ir viens no biežāk izmantotajiem indikatoriem biodegradēšanās apmēra novērtēšanai. Bez masas samazinājuma koksnei paaugstinās arī ūdens absorbcija un pasliktinās mehāniskās īpašības, kas tiek uzskatīts par visprecīzāko biodegradēšanas apmēra indikatoru, jo ir konstatēts, ka būtiskas izmaiņas mehāniskajās īpašībās notiek ātrāk, nekā parādās masas zudums [65, 66]. Koksnes gadījumā bionoārdītāju ietekme ir ļoti būtiska, un līdz ar to neapstrādātus koksnes materiālus nevar izmantot tiešā saskarē ar augsni, kā arī citās siltās un mitrās vietās, kur koksnes mitrums var pārsniegt 20 % un temperatūra ir 4–41 °C robežās, kas ir optimāli apstākļi sēņu attīstībai [62]. Tā kā KPK ir ierobežota ūdens absorbcija, tad šāda problēma ir būtiski mazāka, bet joprojām nav novērsta. Sākotnēji, attīstoties KPK ražošanai, tika uzskatīts, ka šie materiāli ir izturīgi pret biodegradēšanos, jo koksnes daļiņas ir iekapsulētas polimēra matricā [168]. Tikai vēlāk, 1998. gadā, Morris un Coopers konstatēja, ka tā nav taisnība, publicējot datus, kas pierādīja, ka uz KPK dēļu terases Floridā jau pēc 4 gadiem bija novērojama brūnās un baltās trupes, kā arī zilējuma sēņu invāzija [169]. Tas izraisīja lielu interesi un pastiprinātu uzmanību KPK bioizturības un ūdens rezistences īpašību izpētē un uzlabošanā. Lai arī var šķist, ka koksnes daļiņām vajadzētu būt pasargātām, jo tās no visām pusēm ir pārklātas ar polimēru, tomēr KPK virsējais slānis var relatīvi viegli sasniegt sēņu attīstībai nepieciešamo mitruma saturu arī īsā laika periodā [170]. Un pilnīgi iespējama ir arī situācija, kurā KPK var sasniegt atbilstošu mitrumu sēņu attīstībai visā tā tilpumā, uz ko norāda arī šo materiālu apsekošanas rezultāti pēc vairākiem ekspluatācijas gadiem [165]. Arī laboratorijas sēņu testi ļauj secināt, ka, lai nodrošinātu ilgāku ekspluatācijas laiku, materiāli papildus ir jāaizsargā no bioloģiskiem uzbrukumiem, jo pēc 12 nedēļu sēņu testa, kurā KPK ar 50 m.% koksnes daļiņām tika pakļauts brūnajai trupeī, novēroja 13 % lielu masas zudumu [166].

- Novecošanās vides ietekmē ir nopietna problēma gan koksnei, gan arī KPK materiāliem, kuri pārsvarā ir paredzēti lietošanai ārtelpā. Novecošanās ir materiāla degradācija dažādu abiotisku faktoru ietekmē, kā mitruma izmaiņas, saules starojums, temperatūras izmaiņas, vides piesārņojums, skābekļa koncentrācija gaisā, vējš un cilvēku aktivitāšu izraisītas ietekmes. Primārais novecošanās izraisītājs ir saules starojums, galvenokārt, starojuma UV daļa, kas izraisa pārsvarā virsmas un dažos gadījumos arī dziļāku slāņu fotooksidatīvo un fotoķīmisko degradāciju. Koksnes gadījumā novecošanās rezultātā izmaiņas notiek tikai tās virsmā (dziļumā maksimāli līdz 0,25 mm). Ir noskaidrots, ka, tiklīdz koksne nonāk saskarē ar saules starojumu, sākas fotodegradācija [71, 72]. Novecināšanas procesi izraisa koksnes krāsas izmaiņas, degradē koksnes pamatkomponentes, izraisa virsmas eroziju, veicina plaisu veidošanos, palielina higrofilītāti un atstāj ietekmi arī uz citām koksnes īpašībām. Tā kā koksnes fotodegradācija notiek tikai plānā virsmas slānī, tad tās ietekme uz mehāniskajām īpašībām ir minimāla [67]. KPK novecināšanās ir salīdzinoši kompleksa, jo ietver gan koksnes skaidu, gan paša polimēra degradāciju. Novecināšanās rezultātā būtiski mainās krāsa, proti, KPK virsma kļūst gaišāka, notiek virsmas plaisāšana, samazinās mitrumizturība, notiek virsmas erozija, kā arī samazinās virsmā esošais koksnes daudzums [70, 171, 172]. Dabiskās novecināšanas eksperimentos tika noskaidrots, ka šo abiotisko faktoru radītās izmaiņas parādās relatīvi ātri, jo KPK būtiska virsmas degradācija tika novērota jau pēc pirmajiem 3 mēnešiem, bet šīs izmaiņas, visticamāk, bija jau notikušas pat agrāk [72]. Fotodegradācijas radītās izmaiņas KPK ir konstatētas tikai dziļumā, kas nepārsniedz 0,5 mm, līdz ar to tām ir salīdzinoši maza ietekme uz tipisku KPK produktu, piemēram, dēļu, mehāniskajām īpašībām [173]. Bet, ja runa ir par plēvveida KPK produktiem, tad to mehāniskās īpašības tiek būtiski pasliktinātas, un to radīto ietekmju apmērs ir cieši saistīts ar plēvju biezumu [174, 175]. Tā kā KPK var izgatavot, izmantojot dažādus termoplastiskus polimērus, tad to novecināšanās īpašības lielā mērā ir atkarīgas no polimēra matricas īpašībām. Piemēram, KPK, kurā par polimēra matricu tiek izmantots ABPE, ir izturīgāks pret UV starojumu salīdzinājumā ar KPK, kuros ir izmantots PP. Tomēr arī šādiem kompozītmateriāliem ir nepieciešami UV absorberi, stabilizatori vai radikāļu deaktivētāji [70, 174].

Salīdzinājumā ar termoplastiskiem polimēriem:

- Lielāks blīvums ($1,0\text{--}1,5\text{ g/cm}^3$). PP ar kristalizācijas pakāpi 55–70 % un ABPE ar kristalizācijas pakāpi 65–80 % blīvums attiecīgi ir $0,90\text{--}0,91\text{ g/cm}^3$ un $0,95\text{--}0,97\text{ g/cm}^3$. Palielinoties kristalizācijas pakāpei, polimēra blīvums palielinās. Polimērs ar vislielāko blīvumu, kurš bieži tiek izmantots KPK izgatavošanā, ir PVH, un tā blīvums ir ap $1,31\text{ g/cm}^3$. Bet jebkurā gadījumā KPK blīvums būs lielāks par attiecīgās polimēra matricas blīvumu, jo koksnes vielas blīvums ir ap $1,54\text{ g/cm}^3$. Izņēmums ir vienīgi tie gadījumi, kuros KPK tiek izgatavoti, izmantojot uzpuļojošas piedevas [176].

- Izmainītas mehāniskās īpašības. Pēc literatūras datiem droši var teikt, ka lieces un stiepes modulis palielinās, bet triecienizturība samazinās, ievadot PP matricā koksnes skaidas. Bet attiecībā par lieces un stiepes stiprību dažādos literatūras avotos ir uzrādītas pretējas tendences [129, 144]. Līdzīga situācija ir arī ABPE gadījumā. Viens no literatūrā minētajiem variantiem ir attēlots 1.4. tabulā, kurā redzams, ka, PP ievadot koksnes skaidas, uzlabojas stiepes un lieces īpašības, bet pasliktinās triecienizturība [144]. Iegūto KPK mehāniskās

īpašības ir atkarīgas no vairākiem faktoriem, tādiem kā izgatavošanas metodes, sastāva, mitruma u.c.

1.4. tabula

Polipropilēna (PP) un koksnes polimēra kompozīta (KPK) mehānisko īpašību salīdzinājums [144]

Mehānisko īpašību veids	Mērvienība	Materiāls	
		PP	KPK (50 m.% koksnes skaidas + 50 m.% PP)
Lieces stiprība	MPa	28	50
Lieces elastības modulis	GPa	1,3	5,5
Stiepes stiprība	MPa	26	28
Stiepes modulis	GPa	1,7	5,8
Triecienizturība (Izod)	J/m	700	60

- Mazāks termiskās izplešanās koeficients. Komerciāliem KPK termiskās izplešanās koeficients ir robežās starp $3,6 \cdot 10^{-5}$ un $9,0 \cdot 10^{-5}$ $1/^{\circ}\text{C}$, bet PP gadījumā starp $14,6 \cdot 10^{-5}$ un $18,1 \cdot 10^{-5}$ $1/^{\circ}\text{C}$, kas ir aptuveni 2–3 reizes lielāks [177].

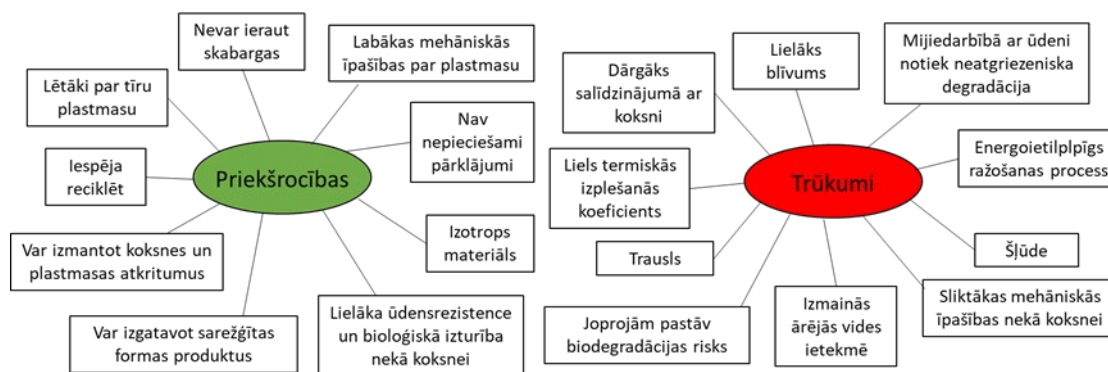
- Lielāka ūdens absorbcijas spēja. Termoplastiski polimēri, kurus izmanto KPK ražošanā, ir nepolāri lielmolekulāri savienojumi, kas absorbē tikai ļoti niecīgu ūdens daudzumu. Piemēram, PP pēc 24 h ūdenī absorbē vien 0,01–0,03 % no sākotnējās masas. Šādi nelieli ūdens daudzumi nerada nekādas būtiskas izmaiņas materiāla īpašībās, kas produktiem izmantošanai ārtelpās ir īpaši vēlams [177]. Savukārt, kā iepriekš jau tika minēts, KPK atbilstošos apstākļos ir spējīgi absorbēt pietiekami lielu ūdens daudzumu, kas var radīt dažādas problēmas ārtelpā izmantotiem KPK produktiem.

- Atbilstošos apkārtējās vides apstākļos KPK materiālos notiek bionoārdīšanās process, turpretī poliolefīnu gadījumā šāds process nenotiek. Lai mikroorganismi varētu uzsākt materiāla degradāciju, tiem sākotnēji ir jāpiesaistās pie materiāla virsmas. To mikroorganismiem ir vieglāk izdarīt, ja virsma ir hidrofila, bet poliolefīnu gadījumā tas tā nav. Bet, tā kā poliolefīni, īpaši PP, ir jutīgi pret UV starojumu, tad fotooksidācijas rezultātā uz polimēra virsmas veidojas polāras grupas, kas veicina mikroorganismu piesaistīšanos un attīstību. Jebkurā gadījumā sintētisko polimēru pilnīga degradācija var ilgt vairākus simtu gadu, bet, tā kā plastmasu izgatavošanas procesā tiek pievienoti stabilizatori, antioksidanti u.c. piedevas, kas mikroorganismiem var būt kaitīgas, tad biodegradācijas ilgums var vēl būtiskāk palielināties [126].

- Poliolefīni, tāpat kā KPK, ir jutīgi pret ārējās vides ietekmi. Fotodegradācija poliolefīnos notiek iekšējo (makromolekulas ķēžu) un ārējo piemaisījumu dēļ, jo pati polimēra makromolekula nesatur hromoforās grupas, kas absorbē saules starojumu. Fotodegradācijas rezultātā veidojas brīvie radikāļi, kuri tālāk piedalās polimēra makromolekulu sašķelšanā, kā arī dažādās šķērssaistīšanās reakcijās. Tā rezultātā polimēram samazinās vidējā molekulmasa, palielinās kristalizācijas pakāpe, tas kļūst trausls un virsma saplaisā [137]. La Mantia un Morreale pētījuma rezultāti parādīja, ka PP plēve ar biezumu 0,3 mm bija praktiski zaudējusi

savu stiprību jau pēc 280 h ilga mākslīgās novecināšanas testa [141]. Bet analogā eksperimentā, kurā PP tika iemaisītas koksnes skaidas, mehāniskā izturība pasliktinājās tikai par 20 %. Līdz ar to pētījumā tika secināts, ka koksnes daļiņas, iespējams, strādā kā vairogs, kas neļauj starojumam nonākt dziļāk materiālā [141]. Pie līdzīgiem secinājumiem ir nonākuši arī citi [178]. KPK novecināšanas eksperimentu kontekstā ir novērojami arī vairāki pretrunīgi secinājumi, kuros vienā gadījumā tiek secināts, ka koksnes daļiņas palēnina fotodegradācijas procesus KPK, bet citā gadījumā, tieši pretēji, veicina polimēra matricas fotodegradāciju [141, 172, 179]. Līdzīgas pretrunas ir arī saistībā ar KPK krāsas izmaiņām (izbalēšanu) [141, 179, 180]. Tā kā šie aspekti ir vēl salīdzinoši neskaidri, bet to izpratne ir būtiska materiāla estētisko īpašību nodrošināšanā, tas rada nepieciešamību veikt detalizētākus pētījumus tieši šajā jomā.

Kā redzams, abas pamatkomponentes, kas ietilpst KPK sastāvā, piešķir gan pozitīvās, gan arī negatīvās īpašības, kā rezultātā KPK īpašības veido šo divu materiālu īpašību sinerģiju. Līdz ar to tās ir unikālas un būtiski atšķirīgas salīdzinājumā gan ar koksni, gan ar termoplastisku polimēru. Galvenās KPK priekšrocības un trūkumi ir apkopoti 1.13 att.



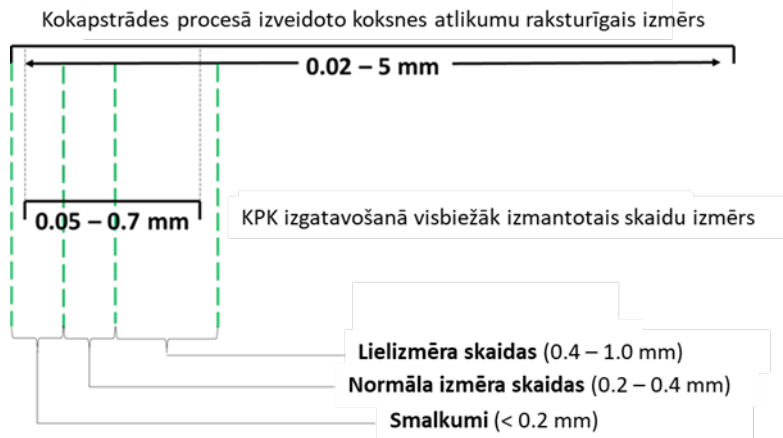
1.13. att. KPK galveno priekšrocību un trūkumu apkopojums

1.4.2. SASTĀVA UN MODIFIKĀCIJU IETEKME

KPK īpašības ir ļoti atkarīgas no pamatkomponentu un pievienoto piedevu īpašībām, kā arī no katras komponentes proporcionālā daudzuma kompozītā. Kopumā, mainot sastāvu, var iegūt attiecīgajai situācijai atbilstošas produkta īpašības. Piemēram, izgatavojot terases dēli, būtu jānodrošina, lai produkts būtu ar labām mehāniskajām īpašībām, ar labu ūdensizturību, ar mazām dimensionālajām svārstībām, kā arī izturīgs pret UV starojumu un mikroorganismiem.

Koksnes daļiņu un to īpašību ietekme uz KPK īpašībām ir ļoti būtiska, kā arī komplicēta, jo ietver vairākus faktorus. Pirmkārt, svarīgs ir koksnes daļiņu saturs kompozītā. Optimālais koksnes daļiņu saturs dažādiem produktu veidiem ir atšķirīgs, bet pārsvarā gadījumu tas ir robežās no 40–60 m.% [28, 181]. Palielinot koksnes daudzumu, samazinās produkta pašizmaksa, palielinās stingums, samazinās triecienizturība, samazinās kausējuma tecētspēja, palielinās ūdens absorbcija, kā arī palielinās biodegradēšanās risks [28, 129, 182]. Otrkārt, svarīgas ir arī koksnes daļiņu raksturīgās īpašības, kas ietver šādus faktorus: koka suga, daļiņu forma, izmērs, blīvums, ķīmiskais sastāvs, virsmas laukums, garuma/diametra (L/D) attiecība un iepriekšējā apstrāde. Katram no šiem raksturlielumiem ir sava ietekme uz kopējām KPK īpašībām. Koksnes daļiņu L/D attiecībai galvenā ietekme ir tieši uz mehāniskajām īpašībām, un

ar lielāku L/D attiecību kompozītam piemīt labākas lieces īpašības. L/D attiecības vērtība ir atkarīga no vairākiem faktoriem (koka sugas, daļiņu iegūšanas veida, smalcināmās koksnes mitruma u.c.), bet parasti koksnes skaidām tā ir 3–4. Koksnes daļiņu izmērs arī ir vērā ņemams raksturlielums, un KPK izgatavošanā ir izmantojamas tikai konkrēta izmēra skaidu frakcijas (skatīt. 1.14. att.). Tomēr kokapstrādes procesos veidojas dažāda izmēra skaidas, piemēram, zāģējot tiek iegūti koksnes atlikumi, kuru izmērs svārstās robežās no 0,02–5 mm [183]. Parasti KPK izgatavošanā tiek izmantotas skaidas, kuru diametrs ir mazāks par 1 mm, līdz ar to, lai iegūtu šādas skaidas, bieži ir nepieciešama papildus koksnes atlikumu smalcināšana [28]. Turklāt jāņem vērā, ka iegūto skaidu izmēru sadalījums ir ļoti plašs, līdz ar to atsevišķos gadījumos ir nepieciešama arī skaidu sadalīšana frakcijās, lai iegūtu piemērotāko koksnes pildvielu. Koksnes skaidas, kuras paredzētas KPK izgatavošanā, pēc to izmēra var iedalīt trīs lielās grupās: smalkumi ($< 0,2$ mm), normāla izmēra skaidas (0,2–0,4 mm) un lielizmēra skaidas (0,4–1,0 mm). Palielinoties skaidu izmēram, samazinās kausējuma indekss, kas raksturo kompozīta pārstrādes iespējas, samazinās ūdens absorbcija ātrums, palielinās triecienizturība, samazinās lieces stiprība un modulis [28, 184–186]. Salīdzinot koksnes daļiņu L/D attiecības un izmēra ietekmi uz KPK īpašībām, ir noskaidrots, ka lielāku ietekmi tomēr atstāj tieši L/D attiecība, kuru būtu pat svarīgāk noteikt, nekā skaidu frakcijas izmēru [184]. Visticamāk, šī aspekta dēļ, proti, L/D attiecības neņemšanas vērā, ir novērojamas pretrunīgas tendences dažādu autoru publicētajos eksperimentos. Atšķirības tendencēs ir saistītas ar rezultātiem, kas raksturo KPK mehāniskās īpašības un ūdens absorbciju [186–188].



1.14. att. KPK izgatavošanā izmantotie skaidu izmēri un to iedalījums [28, 183]

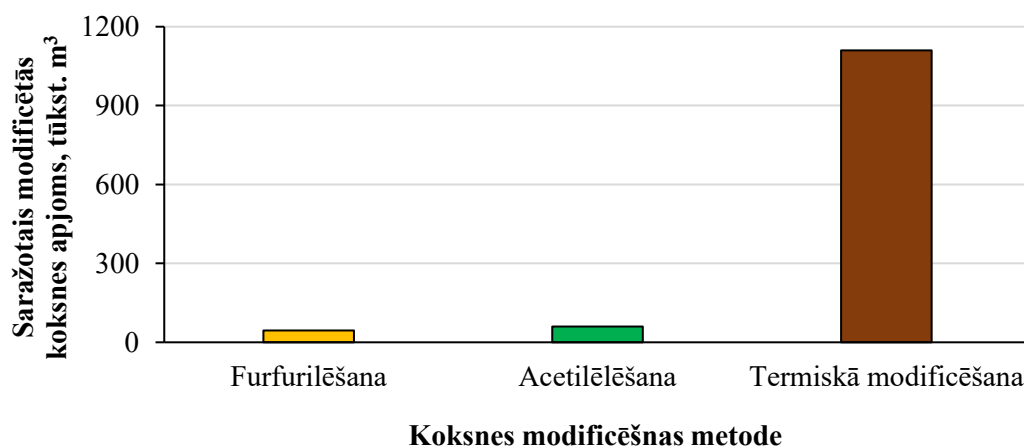
Koksnes sugas ietekme uz KPK īpašībām arī ir svarīgs faktors, kas atsevišķos gadījumos būtu jāņem vērā. Pārsvarā KPK izgatavošanā izmanto koksni no skuju kokiem, jo iegūtais produkts ir ar labākām mehāniskajām īpašībām, nekā tas ir lapu koku gadījumā. Šādas atšķirības tiek skaidrotas gan ar morfoloģiskām atšķirībām, gan ar atšķirībām ķīmiskajā sastāvā, kā arī ar skuju koku skaidu lielāku elastību, kas samazina to degradācijas apmērus pārstrādes laikā [189]. Turklāt skuju koku skaidām parasti ir arī lielāka L/D attiecība, kas ir daļēji skaidrojams gan ar iepriekš minēto koksnes elastību, gan ar koksnes šķiedru lielāku garumu salīdzinājumā ar lapu kokiem [51, 52, 190]. KPK bioloģiskā izturība arī ir atkarīga no koka sugas. Tikai šajā gadījumā lielāka izturība ir novērojama tiem KPK, kuros ir izmantotas skaidas

no koksnes, kurai pašai ir raksturīga laba bioloģiskā izturība, piemēram, ozolam [191]. Līdzīga ietekme koka sugām ir arī uz KPK ūdensizturību, kur atkal koka sugas, kurām ir raksturīga mazāka ūdens absorbcijas spēja, dot arī labāku ūdensizturību KPK [186, 191]. Šie aspekti ir cieši saistīti ar koksnes ķīmisko sastāvu, kas arī piešķir koka sugām tām raksturīgās īpašības.

Vēlamās koksnes ķīmiskās īpašības var iegūt, ne tikai izvēloties atbilstošu koka sugu, bet arī veicot koksnes ķīmisku vai termisku apstrādi. Mērķtiecīga koksnes daļiņu ķīmisko īpašību modificēšana tiek veikta, lai galvenokārt uzlabotu koksnes skaidu un polimēra matricas mijiedarbību, kā rezultātā ievērojami uzlabojas arī vairākas KPK īpašības. Acetilēšana, apstrāde ar sārmu, furfurilēšana, karsta ūdens ekstrakcija, termiska apstrāde ir tikai daži no koksnes daļiņu apstrādes veidiem [192]. Skaidu termiskās apstrādes rezultātā tiek degradētas termiski nestabilākās koksnes komponentes: ekstraktvielas, hemicelulozes un amorfā celuloze. Šāda apstrāde piešķir iegūtajām skaidām uzlabotu termisko stabilitāti, jo gan palikušās, kā arī jaunizveidotās komponentes ir termiski izturīgākas. Tas šo skaidu izmantošanas gadījumā atspoguļojas arī KPK īpašībās [193]. Izmantojot TM skaidas, tiek uzlabota arī bioloģiskā izturība un dimensionālā stabilitāte [194]. Saistībā ar mehāniskajām īpašībām ir novērojami pretrunīgi rezultāti, tomēr pārsvarā gadījumu gan stiprība, gan modulis, kā arī izturība pret šļūdi uzlabojas [195-198]. Turklāt ir noskaidrots, ka būtisks mehānisko īpašību uzlabojums TM skaidu gadījumā salīdzinājumā ar NM skaidām KPK ir novērojams, ja koksnes saturs kompozītā ir lielāks par 50 m.% [195]. Plašāk pētītā koksnes skaidu apstrādes metode ir acetilēšana, kurā koksne esošās OH grupas tiek esterificētas. Esterificēšana visbiežāk tiek veikta ar etiķskābes adhidrīdu līdzīgi, kā, modificējot masīvkoksni. Acetilētu skaidu gadījumā KPK uzlabojas lieces un stiepes stiprība, bet pasliktinās triecienizturība. Uzlabojumi ir novērojami arī termiskajā stabilitātē un krāsas stabilitātē, pakļaujot materiālu UV iedarbībai. Šiem KPK ir arī samazinātas dimensionālās izmaiņas, uzlabota mitrumizturība un lielāka bioizturība [199-201]. Ļoti bieži izmantota ir merseizācija jeb apstrāde ar sārma šķīdumu. Sārma koncentrācija šķīdumā parasti ir līdz 10 %, un apstrāde tiek veikta paaugstinātā temperatūrā (> 100 °C). Tās rezultātā no koksnes virsmas tiek daļēji aizvadītas hemicelulozes, lignīns, vaski un eļļas. Šo iemeslu dēļ koksnes virsma tiek attīrīta un kļūst raupjāka, kā arī uz virsmas ir pieejamākas celulozes OH grupas [202]. Izmantojot ar sārma apstrādātas skaidas KPK izgatavošanā, tiek uzlabotas mehāniskās īpašības, samazinās ūdens absorbcija un uzlabojas dimensionālā stabilitāte [203-205]. Tomēr salīdzinājumā ar citām koksnes skaidu modificēšanas metodēm merseizācijas gadījumā uzlabojumi ir salīdzinoši mazi, jo netiek būtiski uzlabota adhēzija starp koksnes skaidām un polimēra matricu. Tāpēc šī apstrāde būtu jāapvieno ar ķīmiskajām koksnes modificēšanas metodēm vai arī ar piedevu pievienošanu, kuras adhēzijas uzlabošanā izmanto koksne esošās OH grupas. Šāda veida dubultā apstrāde ir bijusi efektīva, piemēram, apvienojot merseizāciju ar silāna apstrādi, kas nodrošināja gan uzlabotas mehāniskās īpašības, gan uzlabotu mitrumizturību [203, 206]. Lai izmainītu koksnes daļiņu īpašības, var veikt arī ekstrakciju ar karstu ūdeni, kas ļauj atbrīvoties no koksne esošajiem mazmolekulārajiem savienojumiem. Tā rezultātā tiek uzlabotas KPK mehāniskās īpašības, bet ievērojami pasliktinās ūdens izturība, kā arī bioloģiskā izturība [47, 190, 207]. Aizvācot koksne esošās ekstraktvielas, ir novērojami nelieli uzlabojumi arī krāsas stabilitātē novecināšanas laikā [207]. Koksnes ekstrakcija ir veikta arī pie paaugstinātas temperatūras

(140–170 °C) un spiediena (2–7 bar), kuru varētu saukt arī par sava veida termisku modificēšanu. Tās mērķis ir apstrādes rezultātā aizvērt koksnes higrofilāko komponenti: hemicelulozes. Šādi apstrādātas koksnes skaidas piešķir KPK ievērojami uzlabotu dimensionālo stabilitāti, samazinātu ūdens absorbciju, kā arī lielāku izturību pret pelējumu veidošanos. Neliels uzlabojums ir novērojams arī stiepes stiprībai un modulim [208]. Tomēr jāsaprata, ka jebkāda pirmsapstrāde būtiski palielina KPK kopējās izmaksas, kas šādiem materiāliem var ievērojami samazināt konkurētspēju [201].

Toties salīdzinoši maz ir pētīta pieeja, kurā tiek izmantoti koksnes atlikumi no kokmateriāliem, kas jau ir apstrādāti ar kādu no koksnes modificēšanas metodēm. Šāda veida pieeja varētu samazināt KPK izmaksas, tajā pašā laikā nodrošinot konkurētspējīgas īpašības. Segerholms ir veicis pētījumus, izmantojot gan acetilētus, gan TM koksnes atlikumus, bet savā darbā galveno uzvaru liekot uz KPK ūdens absorbciju un bioizturību un neapskatot citas šiem materiāliem svarīgas īpašības [94]. Pētījumos ir noskaidrots, ka gan acetilētas koksnes, gan TM koksnes gadījumā var iegūt KPK ar izcilu bioloģisko izturību un labu mitrumizturību [94, 99, 106, 209]. Bet šajos pētījumos nav veikta padziļināta izpēte saistībā ar dažādu TM skaidu veidu (modificēšanas metodes, koka sugas un modificēšanas intensitātes) ietekmi uz KPK īpašībām, kā arī šo TM skaidu īpašību izpēte (ķīmiskais sastāvs, atlikumu izmēri utt.). Turklāt lielāka uzmanība ir pievērsta tieši acetilētas koksnes atlikumu izmantošanai, kas uzrādīja labākus rezultātus sākotnēji veiktajos pētījumos [94]. Bet jāsaprata, ka acetilētas koksnes atlikumu pieejamība ir ievērojami mazāka nekā TM koksnes atlikumu pieejamība, par ko liecina modificētas koksnes ražošanas apjomi (skat. att. 1.15). Tas līdz ar to padara acetilētas koksnes atlikumu izmantošanu mazāk perspektīvu šāda veida produktu izgatavošanā.



1.15. att. Koksnes modificēšanas apjomi pasaulē atbilstoši jaunākajiem literatūrā pieejamajiem datiem [96-98, 105]

Cits veids, kā var izmainīt KPK īpašības, ir ar piedevām: stabilizatoriem, antioksidantiem, antipirēniem, UV absorberiem, lubrikantiem, starpfāžu modifikatoriem u.c. To pievienošanas mērķis ir uzlabot materiāla kalpošanas īpašības, izmainīt krāsu, paildzināt materiāla dzīves laiku, samazināt pašizmaksu utt. Piedevas var iedalīt divās grupās:

1. Uz produkta īpašībām orientētas piedevas – tās pievieno, lai uzlabotu materiāla īpašības, lai izceltu kādu materiāla īpatnību un lai nodrošinātu materiāla atbilstību dažādām produktu prasībām.
2. Uz produkta izmaksām orientētas piedevas – tās pievieno, lai atvieglotu ražošanas procesu, palielinātu ražošanas apjomus un pēc iespējas vairāk samazinātu produkta izmaksas.

Galaproduktam piedevu izvēle ir tikpat nozīmīga, kā izejvielu un iekārtu izvēle. Svarīgi ir nepārspīlēt ar piedevu pievienošanu, jo tās parasti ir dārgas un atsevišķos gadījumos to radītās izmaksas kompozīta pašizmaksā var būt lielākas nekā pamatkomponentu izmaksas [210]. Piedevu daudzums KPK parasti nepārsniedz 10 %, izņemot, ja tiek pievienoti antipirēni. Parasti piedevas tiek pievienotas, ja ar esošajām tehnoloģijām nevar sasniegt vēlamo vai prasībās norādīto rezultātu, jo jaunu tehnoloģiju iegāde un ieviešana prasa lielas investīcijas. Piedevas var iedalīt arī šaurāk, nekā minēts iepriekš, un to iedalījums ir saistīts ar kādas konkrētas īpašības nodrošināšanu. Tomēr, bieži ir situācijas, kad piedevas uzlabo vairākas KPK īpašības un ir pieskaitāma pie vairākām grupām.

Estētisko īpašību piedevas ir nepieciešamas, lai iegūtu produktu ar pievilcīgāku izskatu, tam piešķirot jaunu vai pastiprinot jau esošo krāsu, kā arī, lai izveidotu to pēc iespējas dabiskāku un līdzīgāku koksnei [210]. Vēlamās krāsas iegūšanu KPK gadījumā var panākt, izmantojot iekrāsošanu masā, uzklājot pārklājumu vai izveidojot jaunu virsējo slāni koekstrūzijas ceļā. No šiem paņēmieniem visbiežāk izmantoto iekrāsošanu masā [211]. To var panākt trīs veidos, no kuriem visbiežāk tiek izmantota pigmentu tieša pievienošana KPK izgatavošanas brīdī, kā arī *masterbatch* izmantošana, kurā atbilstošajā polimēra matricā jau iepriekš ir disperģēti pigmenti. Mazāk izplatīta ir koksnes skaidu iekrāsošana, kas ir tehnoloģiski sarežģītāka un dārgāka, bet var nodrošināt koksnes daļiņu aizsardzību pret UV starojumu. Tomēr novecināšanas testi rāda, ka šāda apstrāde nedod būtisku uzlabojumu KPK krāsas stabilitātē [211, 212]. Piedevas, kuras galvenokārt tiek izmantotas, ir pigmenti (neorganiskie un organiskie) un organiskās krāsvielas. Pigmenti polimēra matricā disperģējas, bet krāsvielas izšķīst. Organiskās krāsvielas salīdzinājumā ar pigmentiem piešķir KPK izteiktāku krāsu jau pie salīdzinoši nelieliem ievadītajiem daudzumiem (līdz 1 %). Pigmentu gadījumā ievadītie daudzumi parasti ir robežās 1–5 %. Pigmenti un krāsvielas bez krāsas piešķiršanas nodrošina arī aizsardzību pret UV starojumu, kaut gan atsevišķu organisko krāsvielu gadījumā aizsardzība ir nepieciešama pašai krāsvielai [213, 214]. Pie organiskajām krāsvielām var minēt azokrāsvielas, antrahinonus, kvinaftalonus, vat krāsvielas, azīnus u.c. Azokrāsvielas ir salīdzinoši lētas un parasti ir pieejamas sarkanā, dzeltenā un oranžā krāsā. Tām piemīt izteikts krāsu spilgtums un laba gaismas stabilitāte, bet paaugstinātā temperatūrā tās var degradēties. Antrahinoni ir vēl plašāk izmantotas krāsvielas, kurām piemīt laba termiskā un gaismas stabilitāte, tās ir salīdzinoši lētas un pieejamas dažādās krāsās, nosedzot visu redzamās gaismas spektru. Vat krāsvielas bieži tiek izmantotas poliolefinos, un to grupā ietilpst dažādi savienojumi, no kuriem zināmākā ir indigo krāsviela. Vat krāsvielas ir termiski izturīgas un gaismas stabiļas, un tās ir pieejamas plašā krāsu spektrā [215]. No pigmentiem visbiežāk tiek izmantoti neorganiskie pigmenti, kuri ir lētāki, termiski un gaismas stabili un ļauj iegūt necaurspīdīgu plastmasu ar noteiktu krāsu. Turklāt tie ir izturīgi arī pret daļiņu migrāciju no polimēra. TiO₂ ir baltais pigments, kas tiek ļoti plaši

pielietots, lai iegūtu maksimālu gaismas atstarošanu, necaurspīdīgu krāsu un uzlabotu izturību pret novecināšanās procesiem. Citi mazāk izmantotie baltie pigmenti ir ZnO, ZnS un ZnS + BaSO₄ maisījums. Visbiežāk izmantotais melnais pigments ir amorfa ogleklis, kas principā ir organiskais pigments, bet bieži tiek pieskaitīts pie neorganiskajiem tā īpašību dēļ. Tam arī ir ļoti labas krāsas piešķiršanas īpašības, un tas ir arī termiski izturīgs. Ievadot to plastmasā vai kompozītmateriālā, tas būtiski uzlabo šo materiālu izturību pret novecošanos un termisko stabilitāti pārstrādes procesā [214]. Svarīgākais krāsainais pigments ir Fe₂O₃, kas atkarībā no tā veida, var dot krāsas, sākot no dzeltenas un sarkanas līdz pat brūnai un melnai. Salīdzinot dzeltenā, sarkanā, zilā un melnā Fe₂O₃ ietekmi uz KPK novecošanās procesiem, tika noskaidrots, ka visefektīvākais pigments, lai nodrošinātu krāsas stabilitāti, ir sarkanais, bet, lai saglabātu mehāniskās īpašības, ir melnai [216]. Organiskajiem pigmentiem ir salīdzinoši mazs refrakcijas indekss un daļiņas parasti ir mazākas par redzamās gaismas viļņu garumu, kas ļauj iegūt caurspīdīgas plastmasas ar noteiktu krāsu līdzīgi kā krāsvielu gadījumā. Vara ftalocianīni ir visbiežāk izmantotais organiskais pigments, kas piešķir materiālam izteiktu zilu krāsu, kura ir ļoti stabila, bet ne tik stabila, kā neorganiskie pigmenti. Azo pigmenti arī ir bieži izmantoti, un to grupā ietilpst savienojumi, kas dod dzeltenu, oranžu, sarkanu, violetu un brūnu krāsu [215].

Piedevas, kuru galvenais mērķis ir aizkavēt vai minimizēt ķīmiskās reakcijas materiālā, kuras izraisa dažādi ārējās vides faktori, tiek sauktas par stabilizatoriem. Šādi stabilizatori bieži vien ir nepieciešami gan polimēra matricai, gan koksnes pildvielai, lai tos aizsargātu no degradācijas. Stabilizatoru grupā ietilpst UV stabilizatori, UV absorberi un antioksidanti. Kā iepriekš tika minēts, pigmenti un krāsvielas var būt efektīvas piedevas, kuras var nodrošināt aizsardzību pret UV iedarbību, bet bez tām ir arī speciālas šim mērķim paredzētas piedevas (UV stabilizatori un UV absorberi), kuru pievienošanas rezultātā netiek izmainīta KPK krāsa. UV stabilizatori aizkavē fotodegradācijas procesu, balstoties uz brīvo radikāļu piesaistīšanu, kuri veidojas materiālā UV starojuma iedarbības rezultātā. Izplatītākie no tiem ir kavētie amīna gaismas stabilizatori (HALS), kas iedalās divos tipos pēc to ķīmiskās struktūras: triazīni un diesteri. No tiem visefektīvākie KPK gadījumā ir diestera tipa HALS, kuri nodrošināja ievērojami mazāku krāsu izmaiņu pēc 2000 h ilgas dabiskas novecināšanas [70]. Savukārt UV absorberi novērš brīvo radikāļu veidošanos kā tādu, absorbējot UV starojumu. Atbilstoši šim mehānismam UV aizsardzībai tiek izmantoti benzofenoni un benzotriazoli. No tiem lielāku efektivitāti KPK ir uzrādījis benzotriazola tipa UV absorberis, ko skaidro ar lielāku absorbciju UVA reģionā (320–400 nm), kas ir arī dominējošais UV starojums, kas nonāk uz zemes virsmas [70, 217]. Turklāt ir konstatēts, ka, pievienojot gan UV absorberus, gan UV stabilizatorus, ir novērojama sinerģija [218]. Parasti UV absorberu un UV stabilizatoru pievairošanas daudzums ir 0,1–0,3 m.% robežās [219]. Lai gan šādu piedevu pievienošana uzrāda pietiekami labus rezultātus, tomēr pētījumi, kas ir koncentrējušies uz KPK aizsardzību pret novecošanās procesiem kopumā, ir secinājuši, ka šo materiālu gadījumā vislabāko aizsardzību var nodrošināt, izmantojot pigmentus [175, 213, 220–222].

Antioksidanti ir nepieciešami, lai uzlabotu divas materiāla īpašības: aizsargātu polimēru no termiskas degradācijas materiāla izgatavošanas procesā, kā arī lai pasargātu galaproduktu no fotooksidācijas tā lietošanas laikā. Jebkāda termiska apstrāde izraisa kaut kādu materiāla

degradāciju. Lai to pēc iespējas samazinātu, ir jābūt optimāliem tehnoloģiskajiem apstākļiem, kā arī atbilstošam antioksidantu daudzumam. Lielākajai daļai termoplastisku polimēru, tos karsējot, degradācija notiks lēni un pakāpeniski, veidojoties brīvajiem radikāļiem, kuri tālāk piesaista skābekli un tādā veidā degradē polimēra ķīmisko struktūru [40]. PVH gadījumā termiskā degradācija ir ļoti izteikta, jo tas ir īpaši jutīgs pret termisku pārstrādi, tāpēc antioksidantu pievienošana tam ir nepieciešama vairāk nekā citiem polimēriem. Populārākie antioksidanti ir dažādi fenoliskie savienojumi, fosfīti un tioesteri. To funkcionalitāte atšķiras, un daži ir piemērotāki pārstrādei, bet citi galaprodukta aizsardzībai. Ir zināms, ka mazmolekulārie antioksidanti ir vairāk paredzēti materiāla pārstrādei, bet lielmolekulārie antioksidanti ilgtermiņa aizsardzībai. Pēc antioksidantu aizsardzības mehānisma tie iedalās primārajos un sekundārajos antioksidantos. Primārie antioksidanti (fenoliskie savienojumi) piesaista alkoksi un hidroksi brīvos radikāļus un neļauj tiem tālāk degradēt materiālu. Savukārt sekundārie antioksidanti (fosfīta esteri un sēru saturoši savienojumi) ir veidoti tā, lai tie reaģētu ar fotooksidācijas procesā izveidotajiem peroksīdiem, neļaujot tiem tālāk veidot brīvos radikāļus, kuri iesaistītos turpmākā materiāla degradācijā [40, 215]. Jāpiemin, ka antioksidanti, aizsargājot materiālu, tiek patērēti, tāpēc mūžīgu aizsardzību tie nevar nodrošināt. Tāpēc parasti to pievienotais daudzums materiālā ir tāds, lai nodrošinātu aizsardzību visu konkrētā produkta garantijas laiku [40]; visbiežāk tas ir 0,1–1,0 m.% robežās [215]. Bet KPK materiāliem antioksidantu pievienotais daudzums parasti ir mazāks, jo nav nepieciešams aizsargāt koksnes pildvielu, un līdz ar to tas ir atkarīgs no polimēra saturu kompozītā, bet visbiežāk tas ir 0,05–0,5 m.% robežās [40, 223]. Protams, lielāks pievienotais daudzums nodrošina labākas mehāniskās īpašības iegūtajam materiālam, bet jāņem vērā, ka tās ir ne tikai papildu izmaksas, bet arī ir konstatēts, ka, palielinot antioksidanta daudzumu, palielinās arī materiāla ūdens absorbcija [223]. Salīdzinot primārā un sekundārā tipa antioksidantu ietekmi uz KPK īpašību aizsardzību novecošanās procesos, tika noskaidrots, ka sekundārā tipa antioksidants (fosfīta savienojums) spēja labāk nodrošināt materiāla krāsas stabilitāti, bet primārais antioksidants labāk saglabāja materiāla mehāniskās īpašības, tomēr vislabāko aizsardzību varēja nodrošināt, izmantojot abus antioksidantus kopā [224].

Tikai ar aizsardzību pret abiotiskiem faktoriem bieži vien KPK nepietiek, jo, tā kā tos pārsvarā izmantoto ārtelpā un parasti salīdzinoši mitrās vietās, tad tie ir jāaizsargā arī pret bioloģisku iedarbību [167]. Kompozītiem šajā sakarā ir jānodrošina divu veidu aizsardzība: aizsardzība pret virsmas bojājumiem, ko izraisa krāsojošās sēnes (zilējumi, pelējumi), izmainot estētiskās īpašības, un aizsardzība pret trapes sēnēm, kuras kompozītu degradē arī tilpumā, pasliktinot mehāniskās īpašības. Sēņu attīstībai ir nepieciešams relatīvi augsts mitrums, tā kā, ja produkts nav paredzēts lietošanai āra apstākļos vai arī ļoti mitrās vietās (baseinu telpas utt.), tad šādas piedevas nav nepieciešamas. Tās nav nepieciešamas arī tad, ja kompozīts neabsorbē pietiekami lielu mitruma daudzumu, lai mikroorganismi varētu attīstīties. Citos gadījumos ir nepieciešams izmantot biocīdus vai arī citus paņēmienus, kas saistīti ar koksnes pildvielas modificēšanu. Biocīdi ir gan neorganiski, gan organiski, bet ne visi KPK gadījumā var nodrošināt efektīvu materiāla aizsardzību pret mikroorganismiem [40]. Visbiežāk izmantotais neorganiskais biocīds ir cinka borāts, kurš ir lēts un ir uzrādījis pietiekami labus rezultātus pret trapes sēnēm ar salīdzinoši mazu pievienoto daudzumu kompozītā (2–5 m.%) [225, 226]. Cinka

borāts nodrošina arī pietiekami labu izturību pret pelējumu, bet tā daudzumam kompozītā ir jābūt lielākam par 3 m.%. Tas ir uzrādījis arī būtisku uzlabojumu KPK izturībā pret insektu uzbrukumiem, kas ir pietiekami nopietna problēma insektiem labvēlīgās teritorijās. Ja cinka borāts tiek pievienots lielākos daudzumos, tas kalpo arī kā antipirēns. Tomēr viens no trūkumiem ir tas, ka laika gaitā šī piedeva var izskaloties, nonākot vidē un materiālam zaudējot tā bioloģisko izturību [225]. Labu aizsardzību pret trapes sēnēm var nodrošināt, pievienojot nanomālus, bet to daudzumam ir jābūt lielākam par 6 m.%, jo tikai tādā gadījumā bija novērojams būtisks uzlabojums pret baltās trapes sēni *Trametes versicolor* [227]. Arī ar citām piedevām var nodrošināt uzlabotu KPK bioloģisko izturību, kā Ag nanodaļiņas, kolofonijs, ZnO nanodaļiņas, H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$, $CaCO_3$ u.c. [40, 187, 188].

Antipirēni ir piedevas, kuras uzlabo materiāla izturību pret degšanu, un atsevišķu pielietojumu gadījumā šādas piedevas ir vitāli svarīgas arī KPK, īpaši ņemot vērā, ka ugunsizturība šiem materiāliem ir salīdzinoši vāja [230, 231]. Vieni no lētākajiem un efektīvākajiem antipirēniem ir dažādi halogēnīgie savienojumi, īpaši bromīti. Šajās sistēmās paaugstinātā temperatūrā konkrētais antipirēns sadalās, veidojot halogēnu gāzi, kura attiecīgi apslāpē liesmu, tādā veidā nodrošinot materiāla aizsardzību. Dažiem polimēriem, kā PVH, kuru ķīmiskajā struktūrā ir halogēni, piemīt dabiska aizsardzība pēc šāda mehānisma. Tomēr, lai halogensaturošie antipirēni varētu nodrošināt materiāla nedegamību pārējo polimēru gadījumā, to pievienotajam daudzumam ir jābūt relatīvi lielam. Piemēram, dekabromdifēniloksīda gadījumā tā īpatsvaram KPK ir jābūt vismaz 15 m.% [40]. Tomēr parasti halogēnīgo antipirēnu gadījumā tas ir virs 20 m.% [232]. Lai iegūtu labāku efektu un samazinātu pievienotā antipirēna daudzumu kompozītā, var izmantot papildus sinerģētiskās piedevas. Viena no šādām piedevām ir Sb_2O_3 , kuru pievienojot var ievērojami samazināt halogēnsaturošo antipirēnu daudzumu [40, 233]. Tā kā Sb_2O_3 klātbūtne materiāla ugunsreakcijas rezultātā rada papildus dūmus, tad atsevišķos gadījumos šāda piedeva nav piemērota, tāpēc tiek izmantotas arī citas, kā cinka borāts vai dažādi molibdēnatvasinājumi. Tomēr jāsaprot, ka halogēnsaturošie savienojumi nav paši videi un cilvēkam draudzīgākie antipirēni, ņemot vērā, ka tie degšanas procesā veido toksisku gāzi [233]. Dabai draudzīgāki antipirēni ir jau minētie borāti, kā arī metāla hidroksīdi un fosfāti. Metālu hidroksīdi ir paši lētākie antipirēni (masas ziņā), bet tie nav tik efektīvi, tāpēc ir nepieciešami lielāki daudzumi. Šo antipirēnu pievienotajam daudzumam materiālā ir jābūt vismaz 40 m.%, lai iegūtu pietiekami labu ugunsizturību. Metālu hidroksīdi sadaloties, veido metāla oksīdu un ūdeni. Reakcija ir endotermiska, tāpēc tā uzņem enerģiju no apkārtējās vides un samazina degšanu. Ūdens veidošanās dod tikai 15 % no kopējās antipirēna efektivitātes. Visbiežāk lietotie ir $Mg(OH)_2$ un $Al(OH)_3$, kurus pārsvarā izmanto tieši poliolefinos [234]. Fosfātu antipirēni pārsvarā ir šķīdrie esteri un vairāk piemēroti PVH, gumijas un lateksa matricām, bet ir arī citi, kuri ir vairāk piemēroti poliolefiniem. Šie antipirēni paaugstinātā temperatūrā sadalās, veidojot fosforskābi, kura savukārt izraisa materiāla pārogļošanu, veidojot ogli, kura fiziski nošķir degošo materiālu no atmosfēras skābekļa, kā rezultātā liesma tiek nodzēsta [40]. KPK gadījumā ļoti labu ugunsizturību var iegūt, izmantojot amonija polifosfātu, ja tā daudzums kompozītā ir vismaz 10 m.% [230]. Tomēr visbūtiskāko KPK ugunsizturības uzlabojumu pie mazākiem ievadītajiem antipirēnu daudzumiem var sasniegt, izmantojot vairākus atšķirīga tipa antipirēnus, kas nodrošina aizsardzību pēc dažādiem

mehānismiem [232]. Turklāt antipirēnu pievienošana neizmaina vai pat uzlabo KPK stiepes stiprību un triecienizturību, bet savukārt pasliktina stiepes moduli [235].

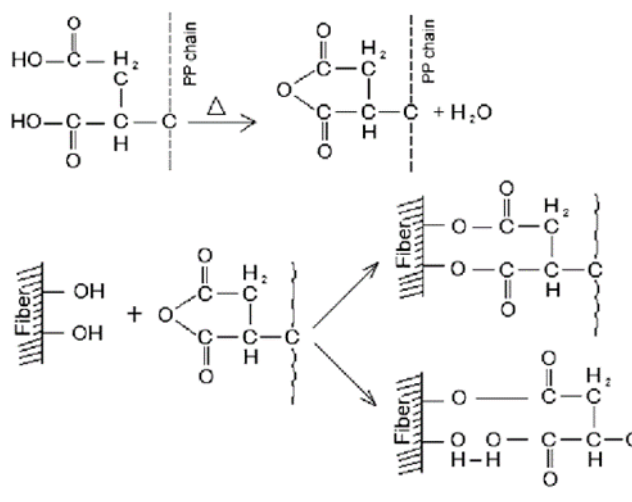
Ir noskaidrots, ka arī dažādas pildvielas, tajā skaitā pašas koksnes skaidas, var uzlabot aizsardzību pret uguni, bet šo komponentu efektivitāte šajā aspektā ir maza [230]. Tomēr pildvielu pievienošanai polimēros parasti ir cits iemesls, kas ir cieši saistīts ar dažādu mehānisko īpašību uzlabošanu, kā arī ar mērķi pēc iespējas vairāk samazināt iegūtā materiāla cenu. KPK gadījumā labas mehāniskās īpašības jau tiek nodrošinātas ar polimērā ievadītajām koksnes skaidām, tāpēc citas pildvielas pārsvarā tiek pievienotas tikai, lai samazinātu KPK cenu [236, 237]. Jāatzīmē, ka KPK konkurē ar citiem salīdzinoši lētiem materiāliem, tāpēc to cena ir ļoti nozīmīga. Tāpēc KPK parasti pievieno arī dažādas neorganiskas daļiņas (kalcija karbonāts, talks, silīcija dioksīds, māli u.c.), kuras ir lētas un viegli pieejamas. Turklāt, lai nebūtu papildus izmaksas, tām ir jāatrodas ļoti tuvu kompozītu ražošanas vietai un to apjomiem ir jābūt salīdzinoši lieliem. Ideālā gadījumā šādas pildvielas varētu būt citu procesu blakusprodukti vai pat atkritumi, kā, piemēram, pelni [238, 239]. Šādi pildīti kompozīti ir jau klasificējam, kā hibrīdkompozīti. Pie svarīgākajām pildvielu prasībām KPK hibrīdkompozītu izgatavošanai netiek minēts neorganiskās pildvielas veids, kā arī to īpašības, jo tam ir tikai otršķirīga nozīme. Bet jebkurā gadījumā arī šie aspekti ir ļoti svarīgi, un tie būtu jāizvērtē un jāņem vērā. KPK hibrīdkompozītu īpašības ietekmē gan ievadītais neorganisko pildvielu daudzums, gan to daļiņu izmēri un forma, kā arī ķīmiskais sastāvs. Mazas daļiņas būtiskāk palielina kausējuma viskozitāti, bet lielas daļiņas savukārt rada lielāku triecinizturības pasliktināšanos dažādu nehomogenitāšu dēļ. Apaļas un kubiskas daļiņas, kurām ir maza L/D attiecība, nebūs tik efektīvas KPK hibrīdkompozītu mehānisko īpašību uzlabošanā, kā garenas daļiņas. Bieži daļiņu forma ir raksturīga konkrētam neorganiskā savienojuma veidam, piemēram, kalcija karbonāts ir vairāk ar ieapaļu formu (L/D attiecība: 1–3), bet vollastonītam tā ir iegarena (L/D attiecība: 4–70) [40]. Pildvielas parasti tiek pievienotas līdz 30 m.%, un, palielinoties ievadītajam pildvielas daudzumam, pastiprinās šo daļiņu ietekme uz KPK hibrīdkompozītu īpašībām [40, 240]. Tās spēj gan uzlabot īpašības, gan tās pasliktināt. Pie pozitīvajām ietekmēm var minēt: uzlabotas lieces īpašības, samazināta termiskā izplešanās, uzlabota dimensionālo stabilitāte, samazināta šļūde, uzlabota cietība un samazināta cena. Savukārt pie negatīvajām ietekmēm uz KPK hibrīdkompozītu īpašībām var minēt: palielināts blīvums, samazināta kausējuma tecētspēja, palielināta ūdens absorbcija, palielināts iekārtu nodilums un paātrināta fotodegradācija [237, 240–242].

Izmantojot pildvielas, kā arī dažādas piedevas, tiek būtiski izmainītas KPK reoloģiskās īpašības, kuras ir ļoti svarīgas materiāla pārstrādes procesos. Tāpēc, lai uzlabotu šīs īpašības, tiek izmantotas speciālas piedevas: lubrikanti. To pievienošana var samazināt pārstrādes laiku, uzlabot galaprodukta kvalitāti, samazināt iekārtu nodilumu, paplašināt pārstrādē metožu izmantošanas klāstu, kā arī var samazināt tādus defektus, kā “aligatora ādu”, kas veidojas, ja ir ļoti lieli bīdes spriegumi [229, 243]. Visbiežāk šādiem mērķiem tiek izmantoti taukskābju esterī, taukskābju spirti vai cinka stearāts. Lubrikanti atkarībā no to savietojamības ar polimēra matricu iedalās iekšējos un ārējos lubrikantos. Iekšējie lubrikanti ir saderīgi ar polimēra kausējumu, un līdz ar to tie tiešā veidā ietekmēs makromolekulu savstarpējo mijiedarbību. Šī procesa rezultātā kausējuma viskozitātes samazināsies, jo samazināsies blakus esošo

makromolekulu savstarpēja saistīšanās. Ārējie lubrikanti nav saderīgi ar polimēra kausējumu, un līdz ar to tie difundēs ārā no polimēra, nonākot uz kausējuma virsmas. Tā rezultātā tiks samazināta kausējuma un iekārtas sienīņas savstarpējā mijiedarbība, nodrošinot labas pretslīdes un slīdēšanas īpašības [243]. Lubrikanti var būt gan dabiskas izcelsmes, gan sintētiskie. Dabiskas izcelsmes lubrikanti tiek iegūti no triglicerīdiem (taukiem un eļļām). No tiem izdalītās taukskābes tiek esterificētas, pārziēpotas vai savādāk apstrādātas. Pašlaik lielu uzmanību ir ieguvušas epoksidētās augu eļļas, kuras nav toksiskas, ir salīdzinoši lētas un biodegradablas, un tajā pašā laikā spēj nodrošināt labas KPK pārstrādes īpašības, kā arī pildīt plastifikatora funkcijas [244, 245]. Tomēr jebkurai piedevai ir arī negatīvās īpašības, kas konkrētajā gadījumā izpaužas kā pasliktināta bioloģiskā un mitrumizturība [246, 247]. Šo īpašību pasliktināšanās var radīt citas problēmas, kas var samazināt produkta kalpošanas laiku. Šādos gadījumos centieni uzlabot KPK mitrumizturību, izmantojot dažādus koksnes modificēšanas paņēmienus, varētu būt iespējama risinājums, kas ļautu izmantot dabiskas izcelsmes lubrikantus, iegūstot gan optimālas reoloģiskās īpašības, gan labas kalpošanas īpašības. Sintētiskie lubrikanti ir parafīni, polimēru vaski vai mikrokristāliskie vaski. Šie lubrikanti ķīmiski ir līdzīgi ar lielāko daļu termoplastisko polimēru, bet tiem ir ievērojami zemāka molekulmasa. Bieži lietotie vaska lubrikanti ir metālu stearāti, amīdi un esteri. Stearāti ir lēti lubrikanti, kuri nodrošina ārējo lubricējošo efektu. Visbiežāk izmantotais stearāts poliolefinos ir cinka stearāts, bet to nevajadzētu izmantot tādā gadījumā, ja tiek izmantoti maleinizētie starpfāžu modifikatori, jo abu starpā var notikt ķīmiska reakcija, kā rezultātā starpfāžu modifikatora efektivitāte būtiski samazinās [248]. No amīdu vaskiem visbiežāk izmantotais ir etilēna bis(stearamīds). Esteru lubrikanti var būt visdažādākie: vienkārši esteri, diesteri, glicerīna esteri un polioliu esteri. Esteri un polimēra vaski parasti ir dārgāki nekā pārējie lubrikanti, bet to piešķirtās īpašības ir atšķirīgas. Ir arī neorganiskie lubrikanti (dabīgie alumosilikāta stikli u.c.), kuri ir ļoti efektīvi jau pie niecīgiem daudzumiem (līdz 0,5 m.%). Neorganiskajiem lubrikantiem, atšķirībā no organiskajiem, nepiemīt tāda nevēlama tendence, kā difundēšana uz virsmas. Bet, neatkarīgi no lubrikanta veida, to pievienotais daudzums KPK ir ļoti būtisks, lai iegūtu labas pārstrādes īpašības, nepasliktinot pārējās materiāla īpašības. Pievienojot lubrikantu pārāk lielā daudzumā, tas atstāj būtisku ietekmi uz materiāla mehāniskajām īpašībām [40, 243]. Tā iemesla dēļ lubrikants tiek pievienots pēc iespējas mazākā apjomā, un parasti tas nepārsniedz 4 m.% [40, 229].

Lielākajai daļai komerciālo KPK ļoti svarīga piedeva ir starpfāžu modifikators, kura pievienošanas mērķis ir uzlabot savietojamību un adhēziju starp polārajām koksnes daļiņām un nepolāro polimēra matricu [249]. Starpfāžu modifikatora molekulu veido divas daļas, no kurām viena ir polāra, bet otra ir nepolāra. Šāda veida molekula spēj vienlaikus saistīties gan ar polārajām koksnes daļiņām, gan ar nepolāro polimēra matricu, veidojot kovalentas saites, stipras fizikālas dabas saites vai arī mehāniski "iepinoties" komponentu makromolekulās [206]. Rezultātā tiek nodrošināta labāka koksnes daļiņu disperģēšanās polimēra matricā, kā arī uzlabota spriegumu pārnese slogošanas rezultātā no polimēra matricas uz koksnes daļiņām, kas atspoguļojas arī KPK īpašībās [249]. Starpfāžu modifikatori ir ļoti efektīvi, jo ar salīdzinoši maziem daudzumiem (1–3 m.%) var būtiski uzlabot lielāko daļu KPK īpašības tādas kā mehāniskās īpašības, ūdens izturību, cietību, dimensionālo stabilitāti u.c. [249, 206, 250, 251].

Bet ir jāņem vērā, ka pārāk liels pievienotais starpfāžu modifikatora daudzums var novest pie pretēja efekta. Starpfāžu modifikatori ir ļoti dažādi, un tie var būt gan organiski, gan neorganiski. Visbiežāk izmantotie ir maleinizētie poliolefīni, organiskie peroksīdi, anhidrīdi, stearīnskābe, diizocianāti, silāni u.c. [206]. No tiem poliolefīnu gadījumā visefektīvākie ir maleinizētie poliolefīni (MAPO), proti, maleinizētais polipropilēns (MAPP) un maleinizētais polietilēns (MAPE) [159]. Šo starpfāžu modifikatoru darbība sākas ar to aktivizēšanu, kas notiek temperatūrā virs 170 °C. Tālāk notiek koksnes skaidu esterificēšanās reakcijas, kurā poliolefīnam piepotētā maleīnskābe ķīmiski reaģē ar koksni esošajām hidroksilgrupām, veidojot kovalentas saites. Bez estera saitēm saistīšanās var notikt arī ar ūdeņraža saišu palīdzību. Savukārt savienošanās ar polimēra matricu notiek, starpfāžu modifikatora nepolārajam poliolefīna galam "iepinoties" polimēra makromolekulās (skat. 1.16. att.) [252-254]. Lai KPK nodrošinātu pēc iespējas labākas mehāniskās īpašības, ir jāizvēlas MAPO ar lielu molekulmasu un lielu skābes skaitli [206]. Starpfāžu modifikatora saturs atkarībā no kompozīcijas sastāva parasti ir robežās no 1–5 m.%, bet visbiežāk tiek izmantoti 3 m.% [130, 159, 254]. Pievienojot MAPO, tiek uzlabotas mehāniskās īpašības, dimensionālā stabilitāte, ūdensizturība, cietība, izturība pret novecošanās procesiem un tiek samazināta termiskā izplešanās, kas bieži rada problēmas KPK lietošanas laikā [181, 255-258]. Bet MAPO ietekme uz KPK bioloģisko izturību ir pretrunīga. Kord (2012) secināja, ka bioloģiskā izturība uzlabojas, palielinot starpfāžu modifikatora daudzumu, ko skaidroja ar būtiski samazinātu ūdens absorbciju [255]. Savukārt Catto et al. (2016) publicētie rezultāti liecināja par pretēju ietekmi uz bioloģiskajām īpašībām, proti, masas zudumi trupes sēņu testos bija lielāki, pievienojot MAPP, kas tika skaidrots ar maleīnskābes klātbūtni, kura var radīt labvēlīgu vidi mikroorganismiem [259]. Pētot MAPP un nanomālu efektivitāti uz KPK bioloģisko izturību, tika konstatēts, ka abas piedevas spēj samazināt trupes sēņu radīto degradāciju, bet pievienotajam piedevu daudzumam ir jābūt salīdzinoši liels (MAPP gadījumā vismaz 6 m.% un nanomālu gadījumā vismaz 4 m.%), lai masas zudums pēc 1 gada izturēšanas sēnēm labvēlīgos apstākļos būtu mazāks par 10 %. Bet, neskatoties uz to, pilnīga aizsardzība joprojām netiek nodrošināta. Vislabāko aizsardzību varēja sasniegt, izmantojot gan starpfāžu modifikatoru, gan nanomālus [168]. Šie novērojumi liecina, ka tikai ar starpfāžu modifikatora pievienošanu nepietiek, lai nodrošinātu tādu bioloģisko izturību, kas neradītu potenciālus biodegradācijas draudus KPK lietošanas laikā.



1.16. att. Koksnes daļiņu un poliolefīna matricas saistīšana ar MAPP [252]

Citi bieži izmantoti starpfāžu modifikatori ir silāni, kuri ar koksnes daļiņām var veidot gan kovalentas saites, kā Si-O-C, gan fizikālas dabas saites, kā H saites [260]. Parasti izmantotajos silāna tipa starpfāžu modifikatoros to molekulā ietilpst nepiesātinātas grupas, kuras iniciatora vai paaugstinātas temperatūras iedarbībā šķēļas, izveidojot brīvos radikāļus, kas tālāk iesaistās reakcijās ar polimēra matricu, veidojot C-C saites. Rezultātā iegūtie KPK ir ar uzlabotu stiprību, izturību pret šļūdi, dimensionālo stabilitāti un ūdensizturību [250, 260]. Līdzīgus uzlabojumus var iegūt arī izmantojot cita tipa starpfāžu modifikatorus [40, 189 206]. Lai uzlabotu savietojamību starp koksnes daļiņām un polimēra matricu, var veikt koksnes apstrādi pirms KPK izgatavošanas ar mērķi samazināt koksnes polaritāti. Savienojumi, kas tiek izmantoti šiem mērķiem, tiek saukti par savietošanas aģentiem. Kā piemērus var minēt etiķskābes anhidrīdu un metilizociānu, kuri ir monofunkcionāli savienojumi. To ievadīšana neizveidos “tiltu” starp koksnes daļiņām un polimēra matricu, bet gan nodrošinās koksnes daļiņu vienmērīgāku disperperīgēšanos polimēra matricā, kā arī nedaudz uzlabos adhēziju starp abām pamatkomponentēm [206]. Lai apstrādātu koksnes skaidas ar savietošanas aģentu, tās bieži vien tiek apsmidzinātas vai arī noteiktu laiku izmērcētas atbilstošajā šķīdumā, kas, ražojot KPK industriālā apjomā, var sagādāt tehniskas problēmas. Izmantojot TM koksnes atlikumus, šis aspekts skaidām būtu nodrošināts bez papildu apstrādes, kas kopā ar starpfāžu modifikatoru varētu nodrošināt vēl lielāku efektu. Neskatoties uz starpfāžu modifikatoru un savietošanas aģentu plašo klāstu, visbiežāk izmantotais, visefektīvākais un industriāla apjoma KPK ražošanai vispiemērotākais ir MAPO tipa starpfāžu modifikators [40, 251, 261].

1.5. Secinājumi no literatūras apskata

No literatūras apskata var secināt, ka meži un to produkti Latvijā ir īpaši nozīmīgi, un šo resursu racionāla izmantošana un pētniecība ir vitāli nepieciešama Latvijas turpmākai attīstībai. Koksnes resursu saglabāšana un ilgtspējīga izmantošana ir svarīga arī Eiropas Savienības izvirzīto vides aizsardzības mērķu sasniegšanā. Šajā kontekstā koksnes atlikumi būtu jāizmanto citu produktu izgatavošanā, nevis enerģijas iegūšanai, kā procesā veidojas CO₂ emisijas.

Būtiska loma vides mērķu sasniegšanā ir arī reciklēšanai, kas ļauj materiālu atkārtoti izmantot pēc tā kalpošanas laika beigām. Tas vairāk attiecas uz plastmasas atkritumiem, ar kuriem pašlaik ir vislielākās problēmas. Koksnes polimēra kompozīti (KPK) ļoti labi atbilst Eiropas Komisijas bioekonomikas stratēģijai, jo šo materiālu izgatavošanai var izmantot gan koksnes atlikumus, gan reciklētu plastmasu, tādā veidā nodrošinot ilgāku materiālos esošā oglekļa uzglabāšanu, samazinot atkritumus, kā arī palielinot pieprasījumu pēc reciklētas plastmasas, kas savukārt veicina atkritumu šķirošanu un reciklēšanas procesu attīstību.

Latvijas teritorijā visizplatītākās koku sugas ir priede, bērzs un egļe, kurām šajā kontekstā būtu jāpievērš pastiprināta uzmanība, jo no tām veidojas vislielākais koksnes atlikumu apjoms. Koksnes atlikumi veidojas ļoti lielā daudzumā, veicot jebkuru kokapstrādes procesu. Visbiežāk koksnes atlikumi tiek izmantoti enerģijas iegūšanai vai pat vienkārši utilizēti apglabājot. Koksnei piemīt unikālas īpašības, kas ļauj to plaši izmantot visdažādāko produktu izgatavošanā ar ievērojami augstāku pievienoto vērtību, kā arī mazāku ietekmi uz vidi, un viens no tiem ir KPK ražošana.

Koksnes modificēšana ir strauji attīstījusies pēdējo gadu laikā. No visām koksnes modificēšanas metodēm pārliecinoši visizplatītākā ir koksnes termiskā modificēšana. Atbilstoši tai pasaulē ik gadu tiek saražots vairāk nekā 1 miljons m³ koksnes. Termiskās modificēšanas rezultātā samazinās koksnes hidrofilītāte, kas ir skaidrojams ar hemiceluložu īpatsvara samazināšanos. Izmaiņas ķīmiskajā struktūrā ir arī citām koksnes komponentēm: kristāliskās celulozes (fāzes) īpatsvars palielinās, veidojas sašūta lignīna struktūra un izveidojas jaunas ekstraktvielas. Termiskās modificēšanas rezultātā koksnes produkts iegūst uzlabotu dimensionālo stabilitāti un mitrumizturību, kā arī lielāku noturību pret mikroorganismu iedarbību, bet materiālam pasliktinās mehāniskās īpašības. Arī Latvijā tiek ražota TM koksne, un lielākie ražotāji ir AS *Stora Enso Latvija* un SIA *Ošukalns*, bet ir arī citi. Līdz ar to TM koksnes atlikumu pieejamība ir aktuāla arī Latvijā. Tā kā visbiežāk TM koksnes galaprodukts ir dēlis, atlikumi TM koksnei var veidoties, veicot dēļu apstrādi (zāģēšana, ēvelēšana, frēzēšana u.c.) pēc modificēšanas. Šādos kokapstrādes procesos atlikumu īpatsvars var sastādīt pat līdz 65 % atkarībā no gala izstrādājuma veida, bet dēļu apstrādes gadījumā tas būs mazāks. Atlikumi veidojas arī produktu brāķu veidā (savērpti, saplaisājuši un vizuāli defektēti dēļi), kas bieži vien rodas termiskās modificēšanas procesā. Tos sasmalcinot, var iegūt piemērotu izejvielu tālākai izmantošanai. Ņemot to visu vērā, kopējais atlikumu apjoms varētu sasniegt līdz pat 50 % no modificētās koksnes apjoma.

KPK īpašības ietekmē dažādi faktori, sākot ar termoplastiska polimēra matricas veidu un koksnes pildvielas īpatnībām (daudzums, koka sugas, izmēra, formas, ķīmiskā sastāva, apstrādes u.c.) un beidzot ar visdažādākajām piedevām. Plaša literatūras izpēte tika veikta vispārīgo KPK īpašību raksturošanai, lai noskaidrotu galvenos materiāla trūkumus, kā arī lai apzinātu pašlaik izmantotās KPK īpašību uzlabošanas metodes. Liela uzmanība tika pievērsta gan koksnes daļiņu raksturlielumam, gan dažādu koksnes apstrādes procesu, kā arī piedevu ietekmei uz KPK īpašībām. No literatūras apskata var secināt, ka KPK būtisks trūkums ir nepietiekami mitrumizturība, jo ūdens absorbcijas un desorbcijas procesā tiek ievērojami un neatgriezeniski pasliktinātas to mehāniskās īpašības, izraisītas relatīvi lielas dimensionālās svārstības, kā arī nodrošināti labvēlīgi apstākļi mikroorganismu attīstībai, pret ko KPK nav

pasargāti. Pēc literatūras datiem KPK optimālā koksnes daļiņu pildījuma pakāpe ir robežās no 40–60 m.%. Lielu KPK īpašību uzlabojumu dod starpfāžu modifikatori, no tiem visbiežāk lietotie un efektīvākie ir maleinizētie poliolefīni. To pievienotais daudzums KPK visbiežāk ir 3 m.%. Lai arī starpfāžu modifikators būtiski uzlabo vairākas materiāla īpašības, tas joprojām nespēja nodrošināt izcilu mitrumizturību un bioloģisko izturību, ko potenciāli varētu nodrošināt, izmantojot TM koksnes atlikumus.

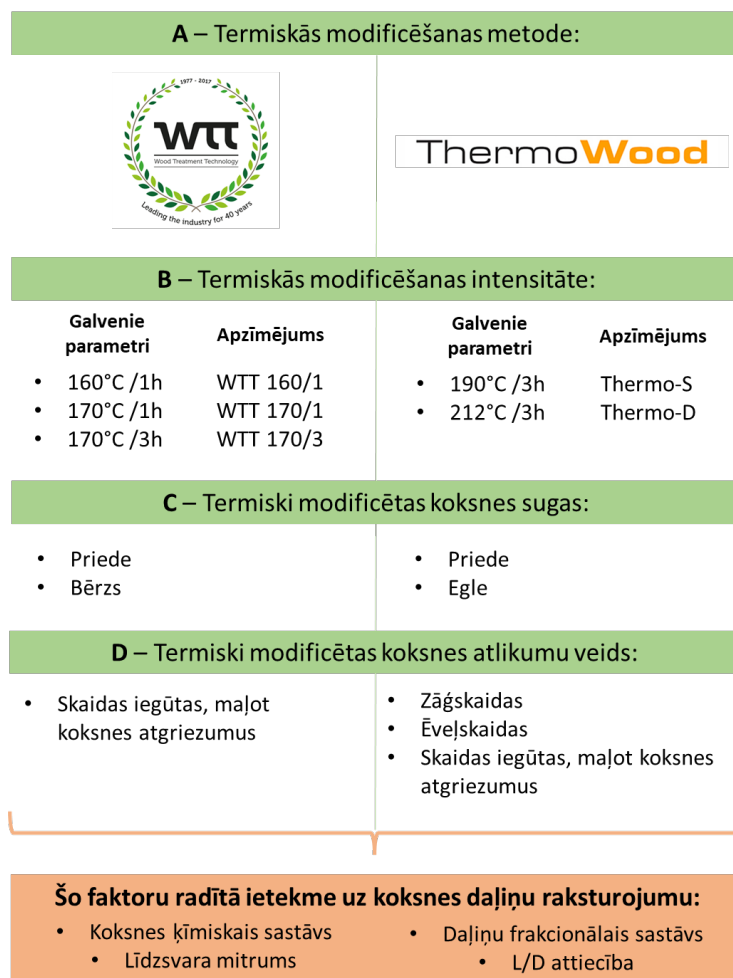
2. MATERIĀLI UN METODES

2.1. Izmantotie materiāli un to raksturojums

Koksnes polimēra kompozītu (KPK) veidošanā tika izmantotas 6 dažādas sastāvdaļas: koksnes daļiņas, termoplastisks polimērs, antioksidants, neorganiska pildviela, pigmenti un starpfāžu modifikators. Darbā pastiprināta uzmanība tika pievērsta tieši dažādiem termiski modificētas (TM) koksnes atlikumu veidiem un to īpašībām, lai noskaidrotu esošo koksnes atlikumu potenciālu KPK izgatavošanā, kā arī identificētu iespējamus trūkumus šādas koksnes pildvielas izvēlē.

2.1.1. KOKSNES DAĻIŅAS, TO IEGŪŠANA UN RAKSTUROJUMS

TM koksnes atlikumu veids un raksturojums var būtiski atšķirties atkarībā no dažādiem faktoriem, kuri tika ņemti vērā konkrētā darba izstrādē. Galvenie ietekmējošie faktori ir saistīti ar koksnes modificēšanas procesu (modificēšanas metodes un intensitātes), ar izvēlēto koka sugu un koksnes mehāniskās apstrādes veidu, kas tiek veikta koksnei pēc modificēšanas. Tā kā darba mērķis ir izmantot TM koksnes atlikumus, tad termiskā modificēšana visos gadījumos tika veikta dēļiem, izmantojot biežāk lietotās modificēšanas metodes, intensitātes un koku sugas. Saistībā ar TM koksnes kokapstrādes procesiem, kuru rezultātā veidojas koksnes atlikumi, tika apskatīti trīs atlikumu veidi, no kuriem divi jau veidojas TM koksnes ražotnēs: zāģskaidas un ēveļskaidas. Savukārt trešais atlikumu veids ir atlikumi, kurus var iegūt koksnes atgriezumam un brāķu malšanas procesā. Darba ietvaros, izgatavojot KPK, pārsvarā tika izmantoti tieši šāda veida koksnes atlikumi, jo izpētes nolūkos ir lielākas iespējas veikt mērķtiecīgu koksnes atlikumu sagatavošanu. Shematisks apkopojums par koksnes daļiņu veidiem un galveno īpašību raksturojumu ir attēlots 2.1. att.



2.1. att. Shematisks apkopojums par darbā pētītajiem termiski modificētas koksnes atlikumu veidiem un to galvenās raksturošanas metodes

Darbā tika izvēlētas divas principiāli atšķirīgas **termiskās modificēšanas metodes**, no kurām vienai ir atvērta (*Thermowood* (Thermo)), bet otrai ir slēgta (*Wood Treatment Technology* (WTT)) tipa reaktora sistēma. Konkrēto termiskās modificēšanas metožu izvēlei ir vairāki iemesli. Pirmkārt, *Thermowood* ir visizplatītākā koksnes termiskās modificēšanas metode, kura plaši tiek izmantota arī Latvijā (AS *Stora Enso Latvija* un SIA *Ošukalns*). Otrkārt, *WTT* ir uzņēmums, kura izstrādātā termiskās modificēšanas metode strauji gūst popularitāti samazināta modificēšanas procesa kopējā laika, zemākas modificēšanas temperatūras, mazāka elektroenerģijas patēriņa un citu priekšrocību dēļ. Treškārt, Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā (LVKĶI) ir pusrūpnieciska iekārta, lai veiktu termisko modificēšanu atbilstoši *WTT* metodei, kas ļauj arī izpētes nolūkam iegūt konkrētus TM koksnes atlikumus. Ceturtkārt, pēc autora domām TM koksnes atlikumu īpašības varētu visbūtiskāk atšķirties tieši starp šīm divām TM koksnes iegūšanas metodēm, jo atvērtā tipa reaktorā pārsvarā notiek pirolīzes procesi, bet slēgta tipa reaktorā notiek hidrolīzes procesi. Abu šo modificēšanas metožu salīdzinājumu skat. iepriekš 1.12. att.

Priedes (*Pinus sylvestris* L.) un egles (*Picea abies* L.) dēļu modificēšana atbilstoši *Thermowood* procesam tika veikta AS *Stora Enso Latvija* TM koksnes ražotnē. Ņemot vērā rūpnieciskās ražošanas apjomus un darba mērķi, modificēšanas process netika izmainīts, kā arī

modificēšanai netika atlasīti konkrēti dēļi, saglabājot reālo ražošanas situāciju. Termiskās modificēšanas process sastāv no trīs stadijām. Procesa 1. stadijā koksne tiek izžāvēta līdz mitruma saturam, kas ir tuvu nullei. Pēc tam seko 2. stadija, kurā, sasniedzot maksimālo temperatūru un pie tās izturot materiālu 3 h, notiek termiskās modificēšanas process. Atkarībā no izvēlētas modificēšanas temperatūras ir divi modificēšanas režīmi: Thermo-S (190 °C) un Thermo-D (212 °C). Abi šie modificēšanas režīmi tika izmantoti TM koksnes iegūšanai konkrētajā darbā. Visbeidzot 3. stadijā TM koksne pakāpeniski tiek atdzesēta un mitrināta, lai iegūtajam produktam mitruma saturs būtu 4–7 % robežās. Iegūtā TM koksne uz vietas tika apstrādāta, izmantojot ražotnes ikdienā izmantotās kokapstrādes iekārtas un procesus: zāģēta un ēvelēta. Kokapstrādes procesā radušās zāģskaidas un ēvelskaidas pētījumam tika ievāktas no TM koksnes atlikumu kaudzēm. Konkrētajā gadījumā bija pieejami Thermo-D priedes atlikumi. Tika savākti arī TM priedes un egles koksnes atgriezum, kā arī modificēšanas procesa brāķi. Šie lielizmēra koksnes atlikumi tika izmantoti TM koksnes daļiņu iegūšanai. Tas tika paveikts, izmantojot Retsch lieljaudas dzirnavas, kurās tika ievietots 1 mm siets. Lai nodrošinātu pēc iespējas vienādākus malšanas apstākļus, malšanas procesā netika pielikts papildu spiediens, kura atkārtotamības nodrošināšana ir ierobežota. No AS *Stora Enso Latvija* tika iegūti arī nemodificēti (NM) priedes un egles dēļi, kuri tika izmantoti, kā reference.

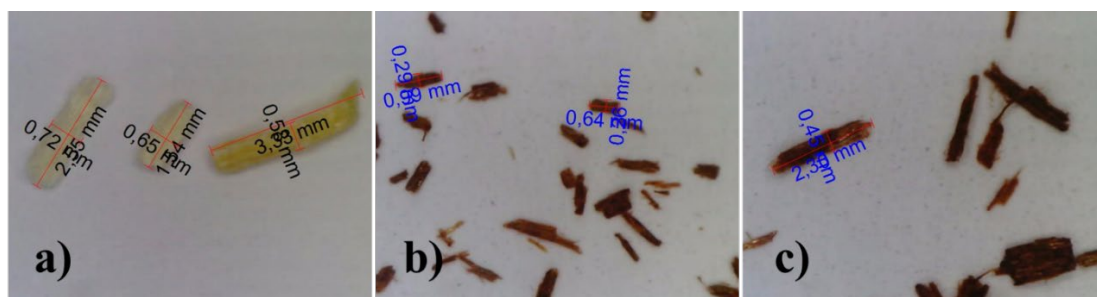
WTT koksnes daļiņu iegūšanas process ietvēra vairākas stadijas: paraugu (dēļu) atlasī, to termisku modificēšanu un koksnes malšanu. Tika atlasīti 20 bērza (*Betula* spp.) un 20 priedes (*Pinus sylvestris*) dēļi ar izmēriem 1000 mm × 100 mm × 25 mm. Izvēlētie dēļi bija bez koksnes vainām un bioloģiskiem bojājumiem. 15 dēļi no katras koka sugas tika termiski modificēti, bet atlikušie 5 izmantoti, lai iegūtu NM koksnes skaidas. Dēļu termiska modificēšana atbilstoši WTT procesam jeb higrtermiska modificēšana tika veikta 3 dažādos režīmos, un katrā režīmā tika modificēti 5 dēļi no katras koka sugas. Modificēšanas process tika veikts WTT dāņu kompānijas ražotajā daudzfunkcionālajā koksnes modificēšanas pilotiekārtā ūdens tvaika vidē pie paaugstinātas temperatūras un spiediena. Iekārta sastāv no autoklāva (iekšējais garums 1100 mm un iekšējais diametrs 410 mm), kas tiek sildīts ar tā apvalkā cirkulējošu eļļu, un automatizētas vadības sistēmas ar programmatūru. Termiskās modificēšanas režīmi tika izvēlēti pēc LVKĶI iepriekšējas pieredzes darbā ar higrtermiski modificētu koksni tā, lai tie būtu pielīdzināmi Thermowood režīmu intensitātēm (pēc iegūtās koksnes īpašībām). Modificēšanas procesā tika mainīti divi būtiski parametri: modificēšanas temperatūra jeb procesa maksimālā temperatūra (160 °C un 170 °C) un izturēšanas laiks pie tās (1 h un 3 h). WTT procesa režīmu intensitāte palielinās, palielinoties modificēšanas temperatūrai un/vai izturēšanas laikam pie maksimālās temperatūras. Tas nozīmē, ka nemodificētai koksnei raksturīgās īpašības izmainās rindā: NM → WTT 160/1 → WTT 170/1 → WTT 170/3. Spiediens higrtermiskās modificēšanas laikā mainījās atkarībā no modificēšanas temperatūras, un līdz ar to netika kontrolēts. Izvēlētie režīmi un tiem atbilstošie parametri ir doti 2.1. tabulā. Kopējais apstrādes laiks vienam režīmam bija 22–28 stundas. Rezultātā tika iegūti 3 dažādos režīmos modificēti priedes un bērza dēļi. Katra konkrētā režīma TM koksnes daļiņas tika iegūtas, samāļot atbilstošā režīma TM koksnes dēļus. Pirms malšanas dēļi tika sadalīti mazākās vienāda izmēra daļās un pēc tam samalti caur 1 mm sietu, izmantojot *Retsch SM 100* laboratorijas mēroga nažu dzirnavas. Malšanas process tika veikts analogi *Thermowood* koksnes malšanai.

2.1. tabula

WTT procesa modificēšanas režīmi un to parametri					
Režīma apz.	Modificēšanas maksimālā temperatūra, °C	Izturēšanas laiks pie maksimālās temperatūras, h	Sildīšanas ātrums, °C/min	Dzesēšanas ātrums, °C/min	Spiediens, bar
NM	-	-	-	-	-
WTT 160/1	160	1	0,24 – 0,28	0,16 – 0,19	6,2 – 6,3
WTT 170/1	170	1	0,24 – 0,28	0,11 – 0,14	7,8 – 8,0
WTT 170/3	170	3	0,24 – 0,28	0,11 – 0,14	8,0 – 8,2

Lai noskaidrotu aptuvenos **koksnes daļiņu izmērus**, iegūtajiem koksnes atlikumiem tika noteikts frakciju sastāvs (%), sijājot tos uz dažāda izmēra sietiem. Koksnes daļiņām tas ir ļoti svarīgs raksturlielums, jo būtiski ietekmē KPK īpašības. Sijāšana tika veikta ar iekārtu *Retsch AS 200*. Sijāšanas laiks bija 30 min (100 g skaidām) un svārstību amplitūda 0,6 mm. Dažādu skaidu frakciju iegūšanai tika izmantoti trīs izmēru sieti (600 µm, 400 µm un 200 µm), kuri atbilst standartam ISO 3310.1:2016. Sijāšanas procesā koksnes daļiņas tika sadalītas pa frakcijām atbilstoši mazākā izmēra dimensijām, un katra iegūtā frakcija tika svērta, lai raksturotu izejas maisījuma daļiņu izmēra sadalījumu. Sākotnēji tika izmantoti 600 µm un 400 µm sieti, bet turpmākā darba gaitā tika noskaidrots, ka kompozītu veidošanai piemērotāki ir sieti ar izmēru 400 µm un 200 µm. Šādi iegūtās skaidu frakcijas tika analizētas detalizētāk, lai noskaidrotu koksnes daļiņu izmēra ietekmi uz KPK īpašībām. Minētajām frakcijām tika noteikts skaidu garums un diametrs, un no šiem mērījumiem aprēķināta **garuma/diametra attiecība (L/D)**, kas ir ļoti svarīgs koksnes daļiņu raksturlielums. Skaidu frakcijai, kurai koksnes daļiņu mazākās dimensijas izmērs bija mazāks par 0,2 mm (daļiņas, kas iet cauri 200 µm sietam), L/D attiecība tika noteikta, izmantojot *Lorentzen & Wettre* šķiedru mērītāju. Lai noteiktu skaidu dimensijas, izmantojot šo metodi, 0,2 g skaidas tika iemaisītas destilētā ūdenī, un iegūtā suspensija ievadīta iekārtā, kurā tiek uzņemti un attiecīgi apstrādāti starp tuvu novietotām plāksnēm plūstošas suspensijas daļiņu attēli. Tā kā frakcijām ar skaidu izmēriem 0,2–0,4 mm (daļiņas, kas atradās uz 200 µm sieta) un 0,4–1,0 mm (daļiņas, kas atradās uz 400 µm sieta) pārāk liela izmēra dēļ nebija iespējams izmantot šo iekārtu, tad tām L/D attiecība tika noteikta, izmantojot portatīvo digitālo mikroskopu *DigiMicro Mobile*. Ar minēto ierīci tika uzņemti konkrētās frakcijas skaidu attēli pie 40× palielinājuma. Attēlos fiksētajām skaidām, izmantojot *PortbleCapture* programmatūru, tika izmērīts to garums un diametrs. Daži piemēri ir attēloti 2.2. attēlā. Lai iegūtu reprezentīvus rezultātus, katrai frakcijai tika izmērītas vismaz 250 nejauši izvēlētas koksnes daļiņas. Konkrētie mērījumi tika veikti četrām sērijām (NM bērs, WTT 170/1 bērs, NM priede un WTT 170/3 priede), lai analizētu šo rādītāju ietekmi uz KPK īpašībām. Citām sērijām tika izmantota ātrāka L/D noteikšanas metode, kurā sākotnēji tika iegūti koksnes daļiņu attēli ar *EPSON Perfection V850 Pro* skeneri un ar *Silver Fast Ai Studio 8* programmatūru, un pēc tam apstrādāti ar *X-Shape* programmatūru, lai iegūtu nepieciešamos datus. Izmantojot šo metodi, koksnes daļiņas tiek vienmērīgi izkliedētas

(~0,25 g) uz skenera virsmas tā, lai tās savstarpēji nepārklātos un nesaskartos. Tālāk tiek skenētas skaidas un iegūts to attēls. Pēc tam, izmantojot speciālu programmatūru, tiek iegūta informācija gan par skaidu sadalījumu, gan par L/D attiecību. Metode nav izmantojama daļiņām, kuru izmērs ir mazāks par 0,2 mm, jo šādas daļiņas ir īpaši sarežģīti vienmērīgi izkliedēt, lai tās nepārklātos.



2.2. att. Skaidu izmēru mērīšana pie 40× palielinājuma iegūtajiem attēliem:

- a) NM priedes skaidu frakcija 0,4–1,0 mm; b) WTT 170/1 bērza skaidu frakcija 0,2–0,4 mm;
c) WTT 170/1 bērza skaidu frakcija 0,4–1,0 mm

Lai spriestu par termiskās modificēšanas ietekmi uz koksnes komponentu sastāvu, tika veikta **koksnes komponentu ķīmiskā analīze**, kā rezultātā tika noteikts ekstraktvielu, celulozes, lignīna un hemiceluložu īpatsvars koksnē. Ekstraktvielas tika noteiktas, koksnes skaidas (daļiņu izmērs > 400 μm) ekstrahējot Soksleta aparātā ar acetonu 6–8 h atbilstoši TAPPI standartam T 280 pm-99. Holoceluloze tika iegūta, izmantojot peretišķābes metodi, kuras pamatā ir koksnes lignīna frakcijas izšķīdināšana, koksni apstrādājot ar peretišķābi 90 °C temperatūrā 45 min. Peretišķābe tika iegūta 0–2 °C temperatūrā, sajaucot etiķskābes anhidrīdu un peroksīdu. α-celulozes daudzums tika noteikts, izšķīdinot holocelulozē esošās hemicelulozes secīgi ar 5 % un 24 % NaOH ūdens šķīdumu. Izmantoto metožu detalizēta eksperimenta gaita ir aprakstīta atsaucē [39]. Lignīna daudzums tika aprēķināts, kā ekstrahētās koksnes skaidu masas un holocelulozes masas starpība. Hemiceluložu daudzums tika aprēķināts, kā holocelulozes masas un α-celulozes masas starpība.

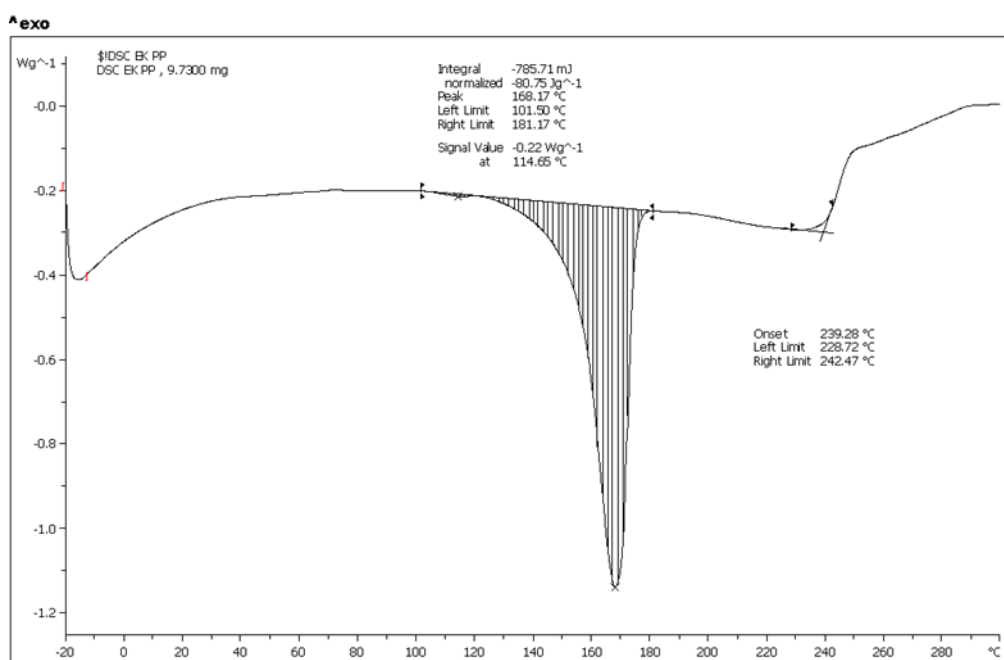
2.1.2. POLIMĒRA MATRICA

Promocijas darbā, kā termoplastika polimēra matrica, tika izmantots polipropilēns (PP), jo tam piemīt labas fizikāli mehāniskās īpašības un laba kausējuma tecētspēja. Turklāt pietiekami lieli PP daudzumi nonāk atkritumu plūsmās, kurus arī ir iespējams izmantot KPK ieguvei. Slodzes pārnese kompozītmateriālos no polimēra matricas uz armējošo komponenti notiek labāk, ja matrica ir pietiekami spējīga deformēties. Svarīgi ir arī pieminēt to, ka kausējumos ar lielāku tecētspēju var arī vairāk ievadīt pildvielu. Tāpēc tika izvēlēts *Mosten MA-712 (Unipetrol RPA, Čehija)* markas PP (blokkopolimērs), kuram piemīt laba tecētspēja, kā arī liela termiskā stabilitāte pārstrādes procesos, kas būtiski samazina PP termiskās degradācijas faktoru ietekmi uz tālāk izveidoto KPK īpašībām. Galvenie PP *Mosten MA-712* raksturojošie parametri (pēc materiāla ražotāja sertifikāta):

- Lieces modulis: 1550 MPa,

- Stiepes modulis: 1500 MPa,
- Stiepes stiprība: 29 MPa,
- Pagarinājums pie maksimālās stiprības: 5 %,
- Sagraušanas pagarinājums: 70 %,
- Kausējuma indekss (T = 230 °C/ 2,16 kg): 12 g/10 min,
- Kušanas temperatūra: 165–170 °C.

Lai papildus raksturotu darbā izmantoto PP, tika uzņemta diferenciāli skenējošās kalorimetrijas (DSK) siltuma plūsmas līkne. Tā tika uzņemta temperatūru intervālā no –20 līdz 300 °C ar soli 10 °C/min. Eksperimentā izmanto gaisa vidi, lai varētu noteikt arī PP oksidēšanās sākuma temperatūru. Apskatot iegūto līkni (skat. 2.3. att.), var redzēt, ka $T_{\text{kuš}} = 168\text{ °C}$ un T_{oks} (sākuma) = 239 °C. Turklāt, veicot aprēķinus, izmantojot kušanas joslas laukuma vērtību, kas atbilst kristāliskās fāzes kušanas siltumam, un, zinot ideāli kristāliska PP uzņemto siltumu kušanas procesā, tika noteikta kristalizācijas pakāpe $\chi\% = 39\%$.



2.3. att. Polipropilēna *Mosten MA-712* pirmā sildīšanas cikla diferenciāli skenējošās kalorimetrijas siltuma plūsmas līkne

2.1.3. ANTIOKSIDANTS

PP katrā molekulas elementārposmā ir daudz trešējo C atomu, kuri ir pietiekami jutīgi pret temperatūras un gaisa skābekļa termooksidatīvo iedarbību. Šāda polimēra degradācija var notikt pārstrādes procesā, kad temperatūras pārsniedz PP mīksttapšanas temperatūru un var notikt vieglāka skābekļa difūzija polimērā. Tā kā termooksidatīva polimēra matricas degradācija var būtiski izmainīt KPK īpašības, kas optimizētu sistēmu gadījumā tiktu novērstas, tad termooksidatīvās stabilitātes palielināšanai kompozīcijā tika ievadīts fenola tipa antioksidants *Hostanox O3 P* (*Clariant*, Šveice). Pēc iepriekšējās pieredzes darbā ar dabas

šķiedru un PP kompozītiem tika noskaidrots, ka optimālais stabilizatora saturs ir 1,5 m.% no PP masas kompozītā [27].

2.1.4. NEORGANISKA PILDVIELA

KPK īpašību uzlabošanai un cenas samazināšanai tika izmantota neorganiska pildviela, kura ļoti bieži kokapstrādes uzņēmumos ir plaši pieejama un veidojas kā atkritums, kura utilizēšana rada papildu izmaksas. Konkrētā pildviela ir koksnes pelni, kuru apjoms ievērojami palielinās gan Latvijā, gan Eiropā [262, 263]. Turklāt pētījumi rāda, ka šādas pildvielas ievadīšana var būtiski uzlabot KPK mehāniskās īpašības [238, 239, 264]. Koksnes pelni tika iegūti no kokapstrādes uzņēmuma, kurš siltumenerģijas iegūšanai izmanto koksnes šķeldu. Temperatūra krāsnī bija ap 800 °C. KPK izgatavošanā izmantotais pelnu daļiņu izmērs bija < 0,2 mm. Koksnes pelni ir dažādu neorganisko vielu maisījums ar nelieliem oglekļa piemaisījumiem, kura pamatā ir CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂ un Ca₂SiO₄. Izmantotajiem pelniem tika noteikts pH, kura vērtība bija 11,7, un ūdenī šķīstošo savienojumu daudzums bija 7,8 %

2.1.5. PIGMENTI

Lai uzlabotu KPK izturību pret novecināšanās procesiem, tika izmantoti trīs dažādi pigmenti: kvēpi, TiO₂ un Fe₂O₃. Pētījumam kvēpi tika iegūti dedzinātas koksnes virsmas birstēšanas procesā, kas tiek veikta, lai iegūtu īpaša izskata koksnes virsmu (piemēram, *Pikapika wood*). Šāda pieeja tika izmantota, lai pēc iespējas vairāk KPK izgatavošanas un optimizēšanas procesos tiktu integrēti dažādi atkritumprodukti. Kā TiO₂ pigments tika izmantots komerciāls produkts ar nosaukumu *Hombitec RM 400 (Venator, Lielbritānija; kristālu izmēri ~10 nm)*, bet kā sarkanais Fe₂O₃ pigments komerciāls produkts *Xfast Red 2817 (BASF, Vācija)*.

2.1.6. STARPFĀŽU MODIFIKATORS

Lai uzlabotu adhēziju starp polārajām koksnes daļiņām un nepolāro PP matricu, izmanto granulēto starpfāžu modifikatoru. Šim nolūkam izvēlēts maleinizētais polipropilēns (MAPP) *Licocene PP MA-7452 (Clariant, Šveice)* (skābes skaitlis 41 mg KOH/g, T_{kuš} = 159 °C), kas ir polipropilēna vasks, pie kura ir piepotēts maleīnskābes anhidrīds. MAPP piemīt maza kausējuma viskozitāte, laba koksnes daļiņu slapēšana un liela darbības efektivitāte jau pie mazām koncentrācijām. Tā optimālais daudzums KPK pēc literatūras datiem ir ap 3 m.%, kas arī tika ņemts vērā, izgatavojot KPK [130, 159, 254].

2.2. Kompozīciju un paraugu sagatavošanas tehnoloģija

Koksnes daļiņas ir higroskopiskas, tāpēc pirms to ievadīšanas polimēra kausējumā tās tika izžāvētas (mitruma saturs < 3 %). Palielināts mitruma saturs koksnes skaidās var izraisīt gaisa ieslēgumu veidošanos materiālā, kas būtiski ietekmē tā īpašības. Lai šādus defektus nepieļautu, koksnes skaidas tika vienmērīgi izklātas uz paplātes, un ievietotas žāvēšanas skapī uz 24 h gaisa vidē 103 ± 2 °C temperatūrā. Pēc koksnes izžāvēšanas KPK sastāvdaļas tika saskārtas atbilstoši izvēlētajam kompozīcijas sastāvam. Pārsvārā gadījumu koksnes skaidu īpatsvars bija 50 m.%.

Arī PP īpatsvars pārsvarā gadījumu bija 50 m.%, bet tā sastāvā ietilpa arī iepriekš minētais antioksidants, kura īpatsvars no PP daudzuma bija 1,5 m. %. Ar šādu KPK sastāvu tika pētīta koka sugu (bērzs, priede, egle), modificēšanas metožu (*Thermowood*, *WTT*), modificēšanas intensitāšu (Thermo-S, Thermo-D, WTT 160/1, WTT 170/1, WTT 170/3), koksnes atlikumu veida (zāģskaidas (ZS), ēveļskaidas (ĒS), skaidas iegūtas malšanas procesā (MS)) un koksnes daļiņu izmēra (< 0,2 mm, 0,2–0,4 mm, 0,4–1,0 mm) ietekme uz to īpašībām. Pēc sakarību noskaidrošanas un optimālo faktoru atrašanas, turpmākā darba gaitā tika mainīts kompozīcijas sastāvs, lai pētītu pamatkomponentu īpatsvara un piedevu ietekmi un iegūtu pēc iespējas labākas KPK īpašības. Rezultātā tika mainīts koksnes daļiņu īpatsvars (40–60 m.% robežās), kā arī tika pievienots starpfāžu modifikators (1–3 m.% robežās), neorganiska pildviela (2–10 m.% robežās) un pigmenti (5 m.%). Apkopojums par KPK sastāvu ir dots 2.2 tabulā.

2.2. tabula

KPK sastāvs dažādu ietekmējošo faktoru izvērtēšanai

KPK īpašību ietekmējošie faktori	Īpatsvars, m.%						
	Koksnes daļiņas	Polipropilēns	MAPP	Pigmenti			Koksnes pelni
Koksnes pildvielas ietekme	50	50	-	-	-	-	-
Kompozīcijas sastāva ietekme	Koksnes īpastvara ietekme	40	60	-	-	-	-
		50	50	-	-	-	-
		60	40	-	-	-	-
	Starpfāžu modifikatora ietekme	50	49	1	-	-	-
		50	47	3	-	-	-
	Pigmenta ietekme	50	45	-	5	-	-
		50	45	-	-	5	-
		50	45	-	-	-	5
	Koksnes pelnu ietekme	49	49	-	-	-	2
		47	47	-	-	-	6
		45	45	-	-	-	10

KPK izgatavošana jeb komponentu sajaukšana tika veikta uz *Labtech Engineering* laboratorijas tipa valčiem atbilstoši sekojošai tehnoloģijai:

1. Sākotnēji 1 min laikā uz valčiem tika izkausēta polimēra matrica;
2. Pēc tam 1–2 min laikā tika pievienotas piedevas (antioksidants, starpfāžu modifikators, pigmenti, neorganiskā pildviela);
3. Pēc tam 3–5 min laikā pa porcijām tika pievienota koksnes pildviela, vienlaikus uzsākot arī kompozīcijas sajaukšanas procesu;
4. Pēc visu sastāvdaļu ievadīšanas kompozīcijas sajaukšana turpinājās vēl vismaz 8–10 min.

Kopējais valcēšanas procesa laiks aizņēma 13–18 min. Kopējā viena valcējuma masa bija 70 g. Karstā veltna temperatūra bija 185 °C, bet aukstā 180 °C. Veltņu griešanās ātruma attiecība karstajam un aukstajam veltnim tika iestatīta attiecīgi 2:1. Sprauga starp veltniem valcēšanas gaitā tika mainīta robežās no 0,6–1,0 mm. Tālāk savalcēto masu ar naža palīdzību noņem no karstā veltna un izlaiž starp diviem aukstiem pretējā virzienā rotējošiem veltniem, lai iegūtu plēves tipa sagatavi, kuru pēc tam ir vieglāk sasmalcināt. Tālāka iegūto KPK masu

sasmalcina, izmantojot giljotīnu. Sasmalcinātās KPK granulas tālāk tika izmantotas paraugu izgatavošanai ar spiedliešanas vai presēšanas tehnoloģijām

2.2.1. STIEŅVEIDA UN LĀPSTIŅVEIDA PARAUGU IZGATAVOŠANA

Lieces, triecienizturības, ūdens absorbcijas, bioloģiskās izturības, dimensionālās stabilitātes, blīvuma un dažādu novecināšanas testu (cikliskās mērcēšanas testi, cikliskās saldēšanas testi) pārbaudēm tika izmantoti stieņveida paraugi ar sekojošiem izmēriem: 70 mm × 10 mm × 4 mm (skat. 2.4. att.). Savukārt stiepes eksperimentiem tika izmantoti lāpstiņveida paraugi, kuri atbilst ISO 527-1:2019 standarta 1BA izmēram. Gan stienīši, gan lāpstiņas tika iegūtas ar spiedliešanas metodi. Šim nolūkam izmanto vertikālo laboratorijas tipa spiedliešanas mašīnu ar noņemamu metāla formu. Pirms formas izmantošanas tās iekšpuse tika ieeļļota ar silikona eļļu, lai paraugu varētu vieglāk izņemt, un pēc tam pati forma tika uzsildīta. Sasmalcinātās KPK granulas tika iebērtas apsildāmā cilindrā, kurā tās izkausē. Cilindra temperatūra bija 180–190 °C robežās. Sākot spiedliešanas ciklu, metāla formu novietoto uz vertikāli paceļama galdiņa, kas kopā ar visu formu tika piespiests pie spiedliešanas mašīnas cilindra izejas sprauslas. Caur sprauslu KPK kausējums tiek iespiests formā, kurā tas ieņem konkrēto formu un reizē arī atdziest. Spiediena lielums šajā stadijā bija 2,0–2,5 MPa robežās. Tālāk, lai iegūtu izlieto paraugu, metāla formu atbrīvo no sprauslas, nolaižot galdiņu uz leju. Pēc tam metāla formu izjauc, un no tās tika izņemts paraugs. Vienā spiedliešanas ciklā var izgatavot vienlaicīgi divus stienīšu paraugus, bet lāpstiņu gadījumā var iegūt tikai vienu lāpstiņas paraugu. Spiedliešanas procesa viena cikla izpildes laiks vidēji bija 2–3 min.



2.4. att. Koksnes polimēra kompozītu stieņveida paraugi ar izmēru 70 mm × 10 mm × 4 mm

2.2.2. PLĒVES VEIDA PARAUGU PRESĒŠANA

Presētas plēves tika izmantotas, lai iegūtu paraugus mikrociētības un novecināšanas eksperimentiem. Presēšanas procesu veica tā, lai iegūtās plēves būtu aptuveni 1,0–1,5 mm biezas. Liela uzmanība tika pievērsta to kvalitātei, jo dažādi plēvju defekti (nelīdzenumi, gaisa burbuļi u. c.) var būtiski ietekmēt turpmāko eksperimentu rezultātus. Mikrociētības mērījumiem tika iegūtas vismaz divas presētas plēves ar izmēriem 50 mm × 50 mm × 1,5 mm no katras kompozīcijas. Mākslīgās un dabiskās novecināšanas eksperimentiem arī tika iegūtas divas plēves ar sekojošiem izmēriem 110 mm × 70 mm × 1 mm (skat. 2.5. att.). Plēves tika iegūtas,

presējot KPK granulas, kuras tika ievietotas atbilstoša izmēra metāla rāmītī (1,45 mm vai 0,9 mm biezā) starp glancētām metāliskām plāksnēm. Lai materiāls nepieliptu pie metāla plāksnēm, kā antiadhezīvas starplikas izmanto ar stikla šķiedru armētas flouroplasta-4 plēves. Sagatavotā pakete tika presēta *Carver* laboratorijas presē starp uzkarstām plāksnēm sekojošā režīmā: spiediens 2,0 MPa, temperatūra 180 °C. Kopējais presēšanas laiks aizņēma aptuveni 6 min (5 min materiāla uzsildīšana, 1 min izturēšana pie atbilstošās temperatūras zem spiediena). Pēc presēšanas paketi atdzesēja, ievietojot to starp aukstām metāliskām plāksnēm vismaz 1 min. Pēc tam izņēma plēves paraugu un vizuāli novērtēja tā kvalitāti.



2.5. att. Koksnes polimēra kompozītu plēves veida paraugi novecināšanas eksperimentiem

2.3. KPK paraugu pārbaudes metodes

Koksnes polimēra kompozītu īpašības – tecētspēja, liece, stiepe, triecienizturība, mikrociētība, blīvums, ūdens absorbcija, dimensionālā stabilitāte un bioloģiskā izturība – tika analizētas, izmantojot dažādas materiālu pārbaudes metodes. Turklāt tika veikta paraugu mākslīgā un dabiskā novecināšana, mērcēšanas/žāvēšanas cikliskie testi un mērcēšanas/saldēšanas/žāvēšanas cikliskie testi. Tika izmantotas arī citas metodes un atbilstošās iekārtas tādas kā atstarotās gaismas mikroskops, lāzerskenējošais mikroskops (LSM), fotokamera, spektrofotometrs, UV-Vis spektrometrs, lai identificētu mākslīgās novecināšanas izraisītās izmaiņas. Lai pētītu kompozīta lūzuma vietas un iegūtu informāciju par sagraušanas mehānismu, tika izmantots skenējošais elektronu mikroskops (SEM).

2.3.1. MATERIĀLU TECĒTSPĒJAS NOTEIKŠANA

Kompozītu pārstrādes iespējas tika novērtētas, nosakot to kausējumu tecētspēju ar kapilārās viskozimetrijas palīdzību atbilstoši ISO 1133-1:2011 standartam. Kapilārais viskozimetrs ir aprīkots ar apsildāmu cilindru, kurā tiek ievietots atbilstoša izmēra kapilārs (garums – 8 mm, diametrs – 2,06 mm) un atbilstoša daudzuma KPK granulas. Pirms kausējuma indeksa (KI) noteikšanas ievietotais materiāls tika izturēts 5 min 230 °C temperatūrā, lai tas būtu pietiekami uzsilis. Pēc tam cilindrā virs izkausētā parauga ievieto virzuli, uz kura uzlikts 5 kg liels smagums, kas rada slodzi uz materiāla kausējumu. Testēšana sākas ar kapilāra aizbāžņa izņemšanu. Rezultātā materiāls sāk tecēt cauri kapilāram. Ik pēc 30 s tika nogriezts iztecējušā stienīša paraugs ar mehānizētu parauga noņemšanas palīgierīci. Rezultāta iegūšanai veic vismaz 10 paralēlos mērījumus. Pēc nogrieztu paraugu atdzesēšanas tie tika nosvērti uz analītiskajiem

svariem līdz 0,001 g precizitātei. Lai noteiktu KI, nosvērtā parauga masa tika pareizināta ar 20, lai iegūtu vērtību, kas raksturo, cik liels kausējuma daudzums iztecēs 10 min laikā (g/ 10 min).

2.3.2. LIECES IZTURĪBAS NOTEIKŠANA

Lieces stiprība (σ_L), relatīvā deformācija pie maksimālās stiprības liecē (ϵ_L) un lieces elastības modulis (E_L) tika noteikti ar *Zwick/Roell Z100* testēšanas iekārtu, izmantojot trīs punktu lieces slogošanas metodi atbilstoši ISO 178:2019 standartam. Pirms testa veikšanas paraugus vismaz vienu nedēļu kondicionēja koksnes materiāliem paredzētos standarta apstākļos (20 ± 2 °C, RH 65 ± 5 %). Pirms testa veikšanas paraugus precīzi izmērija ar bīdmēru (precizitāte: ± 0.01 mm). Noteiktie izmēri tika ievadīti *testXpert* programmatūrā. Stienīši ar aptuvenajiem izmēriem 70 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm tika novietoti uz balstiem (attālums starp balstiem $L = 64$ mm) un tika iecentrēti starp ierobežotājiem. Slogošana tika veikta stienīša centrā (attālums līdz balstiem ir $L/2$) ar slogošanas ātrumu 2 mm/min. Elastības modulis tika noteikts pēc augšējā traversa pārvietojuma, un tas tika mērīts parauga izlieces diapazonā no 0,2–0,5 %. Slogošanas ātrums, nosakot lieces elastības moduli, bija 1 mm/min. Parauga slogošana tika veikta tik ilgi, līdz paraugs tika sagrauts (zaudēja 25 % no maksimālās stiprības). Katrai paraugu sērijai bija vismaz 10 paralēlie paraugi.

2.3.3. STIEPES IZTURĪBAS NOTEIKŠANA

Stiepes stiprība (σ_s), relatīvā deformācija pie maksimālās stiprības stiepē (ϵ_s) un stiepes elastības modulis (E_s) tika noteikti ar *Zwick/Roell Z100* testēšanas iekārtu atbilstoši ISO 527-1:2019 standartam. Stiepes paraugi pirms testa veikšanas arī tika kondicionēti, tāpat kā lieces paraugi un jebkuri citi paraugi, kuri bija paredzēti mehānisko īpašību pārbaudēm. Katrai paraugu sērijai bija vismaz 10 paraugi ar izmēriem, kas atbilst 1BA paraugiem (skat. ISO 527-1:2019). Pirms testa uzsākšanas tika veikta precīza paraugu izmēru mērīšana ar bīdmēru (precizitāte: ± 0.01 mm), un to vērtības tika ievadītas *testXpert* programmatūrā. Tā kā stiepes elastības moduļa noteikšanai tika izmantots video ekstenciometrs, tad uz katra parauga tika uzvilktas atbilstošas līnijas, kuras rada kontrastu (skat. 2.6. att).



2.6. att. Lāpstiņas paraugi sagatavoti atbilstoši stiepes testam ar ekstenciometru: a) KPK ar nemodificētām skaidām, b) KPK ar termiski modificētām skaidām un c) polipropilēns

Sagatavotie paraugi tika iestiprināti iekārtas stiprinājumos, starp kuriem attālums bija 50 mm. Slogošanas ātrums līdz brīdim, kad tika noteikts stiepes elastības modulis, bija 1 mm/min, bet visu atlikušo testa laiku līdz sagraušanai tas bija 5 mm/min. Atšķirībā no KPK paraugiem, nosakot PP matricas stiepes īpašības, slogošanas ātrums bija 50 mm/min. Elastības modulis tika noteikts 0,05–0,25 % parauga relatīvās deformācijas intervālā. Parauga slogošana tika veikta tik ilgi, līdz paraugs tika sagrauts (zaudēja 25 % no maksimālās stiprības).

2.3.4. TRIECIENIZTURĪBAS NOTEIKŠANA

Triecienizturība A (kJ/m²) tika noteikta stienņveida paraugiem atbilstoši ISO 179-1:2010 standartam, izmantojot svārsta metodi. Paraugiem ar digitālo bīdmēru (precizitāte: ± 0,01 mm) tika precīzi izmērīts to platums un biezums, un pēc tam tie tika novietoti uz *Zwick-24* iekārtas atbalstiem (attālums starp tiem ir 62 mm) tādā veidā, ka pret svārsta āmuru ir vērsta parauga virsma ar lielāko laukumu. Paraugs tiek sagrauts neilgi pēc svārsta atbrīvošanas (veseris 2 kJ, kas brīvi krīt lejup parauga virzienā). Triecienizturība tika novērtēta pēc Šarpī metodes ar padarīto darbu A (kJ), kas ir nepieciešams, lai sagrautu parauga vienu laukuma vienību (m²).

2.3.5. MIKROCĪETĪBAS NOTEIKŠANA

Sagatavoto plēvju virsmas mikrocietība tika noteikta ar *Vickers M-41* cietības mērītāju. Paraugs tika piestiprināts pie mikroskopa galdiņa, un pēc tam, uzliekot zināma lieluma slodzi, materiālā tika iespiests dimanta piramīdas indentors. Slodzes (P) lielums ir atkarīgs no izmantotā pārbaudāmā materiāla, bet PP gadījumā P = 200 g. Iespiežot indentoru materiālā, tas tiek izturēts pie šīs slodzes vismaz 30 s. Tālāk, izmantojot mikroskopa objektīva attiecīgu palielinājumu (PP gadījumā 10×), tiek novērots iespiedums, kas paliek uz parauga virsmas no indentora pēc slodzes noņemšanas. Nospiedumam tika izmērītas abas diagonāles un aprēķināta vidējā vērtība. Iegūtās diagonāles garums ir proporcionāls pieliktai slodzei un materiāla virsmas mikrocietībai. Materiāla mikrocietību MH (MPa) aprēķina pēc sekojošas formulas (2.1):

$$MH = \frac{2 \cdot P \cdot 9,807 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\left(d \cdot k \cdot \frac{n}{1000}\right)^2} = 1,854 \cdot \frac{P \cdot 9,807}{\left(d \cdot k \cdot \frac{n}{1000}\right)^2}, \quad (2.1)$$

kur MH – Vickers mikrocietība, MPa;

P – izmantotā slodze, kg;

k – no slodzes atkarīgs korekcijas koeficients (k = 1);

α – dimanta piramīdas starpskaldu leņķis (α = 136°);

d – iespieduma vidējais diagonāles garums, μm;

n – iedaļas vērtība uz mērīšanas diska skalas (pie 10× palielinājuma n = 0,52 μm), μm.

Mikrocietības mērījumu skaits katrai plēvītei bija vismaz 10, un katrai paraugu sērijai bija vismaz divas šādas plēvītes.

2.3.6. BLĪVUMS

KPK paraugu blīvums tika noteikts, izmantojot *Precisa XT 220A* iekārtas blīvuma noteikšanas komplektu (standarts ISO 1183-1:2019). KPK paraugi ar izmēriem 25 mm × 10 mm × 4 mm tika svērti gaisā un pēc tam ūdenī, kā rezultātā tika noteikts izspiestā ūdens tilpums, kas atbilst parauga tilpumam. Izmantojot iegūto tilpumu un parauga masu gaisā, tika aprēķināts KPK parauga blīvums, ko uzrāda iekārta. Eksperimenta laikā tika mērīta ūdens temperatūra, no kuras attiecīgi ir atkarīgs ūdens blīvums. Katrai sērijai blīvums tika noteikts vismaz 10 paralēlajiem paraugiem. Šāda metode tika izmantota, jo KPK paraugiem nebija ideāla paralēlskalda forma.

2.3.7. ŪDENS ABSORBCIJAS UN DIMENSIONĀLĀS STABILITĀTES NOTEIKŠANA

Ūdens absorbcija tika noteikta atbilstoši ISO 62:2008 standartam. Lai noteiktu kompozītu ūdens absorbciju un dimensionālo stabilitāti, no katras sērijas tika atlasīti vismaz 6 stieņveida paraugi, kuri pirms iemērkšanas ūdenī tika izžāvēti žāvskapī (103 ± 2 °C, 24 h) un pēc tam nosvērti uz analītiskajiem svariem (precizitāte: $\pm 0,0001$ g). Paraugiem tika izmērītas arī to dimensijas ar digitālo bīdmēru (precizitāte: $\pm 0,01$ mm). Pēc visu nepieciešamo mērījumu veikšanas paraugi tika ievietoti destilētā ūdenī (23 ± 2 °C temperatūrā), tādā veidā uzsākot eksperimentu. Eksperimenta gaitā paraugi tika regulāri izņemti no ūdens, nosusināti ar filtrpapīru un svērti, lai iegūtu datus ūdens absorbcijas līknēm. Paraugiem regulāri mērīja arī to dimensijas, lai noteiktu tilpuma izmaiņas eksperimenta laikā. Paraugu absolūtais mitruma saturs (W_{abs}) un tilpuma izmaiņas (ΔV) tika noteiktas, izmantojot sekojošas sakarības: W_{abs} (2.2) un ΔV (2.3).

$$W_{abs} = \frac{m_1 - m_o}{m_o} \cdot 100, \quad (2.2)$$

kur W_{abs} – absolūtā mitruma saturs, %;
 m_1 – mitra parauga masa, g;
 m_o – sausa parauga masa, g.

$$\Delta V = \frac{V - V_o}{V_o} \cdot 100, \quad (2.3)$$

kur ΔV – tilpuma izmaiņa, %;
 V – mitra parauga tilpums, mm³;
 V_o – sausa parauga tilpums, mm³.

2.3.8. ROBEŽSTIPRĪBA LIECĒ PĒC ŪDENS ABSORBCIJAS TESTA

Lieces īpašības pēc ūdens absorbcijas testa tika noteiktas atbilstoši ISO 178:2019 standartam. Detalizētāka informācija par lieces testu ir aprakstīta jau iepriekš 2.3.2. apakšnodaļā. Šajā gadījumā pirms testa veikšanas paraugi tika izturēti ūdenī vismaz 200 dienas, kā laikā tika sasniegts līdzsvara stāvoklis. Pēc 200 dienām paraugi tika testēti uzreiz slapjā

stāvoklī vai arī izžāvēti līdz absolūti sausam stāvoklim un pēc tam rekondicionēti pie RH 65 % un 20 °C temperatūras.

2.3.9. ROBEŽSTIPRĪBA LIECĒ PĒC IZTURĒŠANAS CIKLISKOS APSTĀKĻOS

KPK paraugu izturība tika pārbaudīta, izmantojot divus dažādus cikliskos eksperimentus:

1. Cikliska mērcēšana/ žāvēšana;
2. Cikliska mērcēšana/ saldēšana/ žāvēšana.

Abos gadījumos paraugu izmēri bija atbilstoši lieces paraugu izmēriem, un paraugu skaits bija vismaz 10 katrai paraugu sērijai. Ciklisko eksperimentu gaitā pēc katra posma tika kontrolēta paraugu masa, kā arī atsevišķos gadījumos mērītas arī to dimensijas. **Mērcēšanas/ žāvēšanas cikls** ietvēra sākotnēju paraugu izžāvēšanu, lai noteiktu absolūti sausu masu, kam sekoja 120 h paraugu mērcēšana destilētā ūdenī 20 °C temperatūrā. Pēc 120 h paraugi tika izņemti no ūdens, nosusināti, nosvērti un ievietoti žāvskapī 103 ± 2 °C temperatūrā uz 48 h. Pēc paraugu izžāvēšanas tie tika atkal nosvērti, un ar to arī noslēdzās pirmais cikls. Paraugi šādam novecināšanas ciklam tika pakļauti 7 reizes, un pēc pēdējā cikla paraugi tika kondicionēti pie RH 65 % un 20 °C temperatūras, lai veiktu lieces īpašību pārbaudi. **Mērcēšanas/ saldēšanas/ žāvēšanas cikls** tika veikts atbilstoši ISO 321:2002 standartam. Pirms testa uzsākšanas paraugi tika izžāvēti līdz absolūti sausai masai. Tālāk paraugi 72 h tika izturēti ūdenī 20 °C temperatūrā, kam sekoja tūlītēja paraugu saldēšana pie -20 °C temperatūras uz 24 h. Visbeidzot cikla pēdējā posmā paraugi tika žāvēti 70 °C temperatūrā 72 h. Šāds cikls tika veikts 3 reizes, un pēc pēdējā cikla paraugi tika kondicionēti pie RH 65 % un 20 °C temperatūras, lai veiktu lieces īpašību testu.

2.3.10. BIOLOĢISKĀ IZTURĪBA

Metodes pamatā ir koksni saturošu materiālu bioloģiska noārdīšana Petrī traukos, kuri ir inokulēti ar koksni noārdošu sēni. Pārbaudes tika veiktas saskaņā ar standarta CEN/TS 15083-1:2005 modificētu protokolu. Petrī traukos tika sagatavota barotne ar 5 % iesala ekstraktu un 2 % agaru. Pirms paraugu ievietošanas Petrī traukos, KPK paraugiem (izmēri: 70 mm × 10 mm × 4 mm) tika izmantotas divas dažādas ūdens priekšapstrādes metodes (īstermiņa un ilgtermiņa). Tas tika darīts ar mērķi nodrošināt nepieciešamo mitruma saturu paraugā. Turklāt ilgtermiņa mērcēšana tika izmantota, lai analizētu KPK bioloģisko izturību sliktākā scenārija gadījumā – ilgstoši augsta mitruma apstākļos. Pirms ūdens priekšapstrādes paraugi tika izžāvēti (103 ± 2 °C), lai būtu zināma absolūti sausa paraugu masa. Īstermiņa priekšapstrāde tika veikta atbilstoši AWP A E10-12 standarta metodei, kas ietver parauga iemērkšanu destilētā ūdenī uz divām nedēļām istabas temperatūrā. Ilgtermiņa priekšapstrāde ietvēra paraugu iemērkšanu destilētā ūdenī istabas temperatūrā, līdz paraugs sasniegta ūdens absorbcijas līdzsvara stāvokli (52 nedēļas). Eksperimentos tika izmantotas divas sēnes: brūnās trapes sēne (*Coniophora puteana*) un baltās trapes sēne (*Trametes versicolor*). Sēnes tika inokulētas Petrī traukos 2–3 nedēļas pirms paraugu ievietošanas. Paraugi tika sterilizēti ūdens tvaikā: vienu dienu pirms testa 20 min un testa dienā 10 min. Vienā Petrī traukā tika ievietoti 3 paraugi *Coniophora puteana* gadījumā un 4 paraugi *Trametes versicolor* gadījumā. Lai iegūtu pārliecību, ka sēnes ir bijušas pietiekami aktīvas, tika izmantoti 8 paraugi ar izmēriem 20 mm × 20 mm × 5 mm

virulences novērtēšanai. Tie principā parāda, cik labi konkrētā sēne ir spējusi noārdīt neapstrādātu koksni. *Coniophora puteana* gadījumā virulences paraugi bija priedes aplievas koksne, jo brūnā trupes sēnes labāk noārda skujkoku koksni, bet *Trametes versicolor* gadījumā virulences paraugi bija bērza koksne, jo baltā trupes sēnes labāk noārda lapkoku koksni. Atbilstoši standartam virulences paraugu masas zudumam ir jābūt lielākam par 20 %, kas norādītu uz atbilstošu sēņu aktivitāti. Petrī traukos paraugi tika turēti 6 nedēļas. Pēc 6 nedēļām paraugi tika izņemti no Petrī traukiem un rūpīgi notīrīti no sēnes micēlija. Pēc tam paraugi tika izžāvēti žāvēskapī 103 ± 2 °C temperatūrā līdz sausai masai. Masas zudums tika aprēķināts pēc šādas sakarības (2.4):

$$MZ = \frac{m_o - m_1}{m_o} \times 100, \quad (2.4)$$

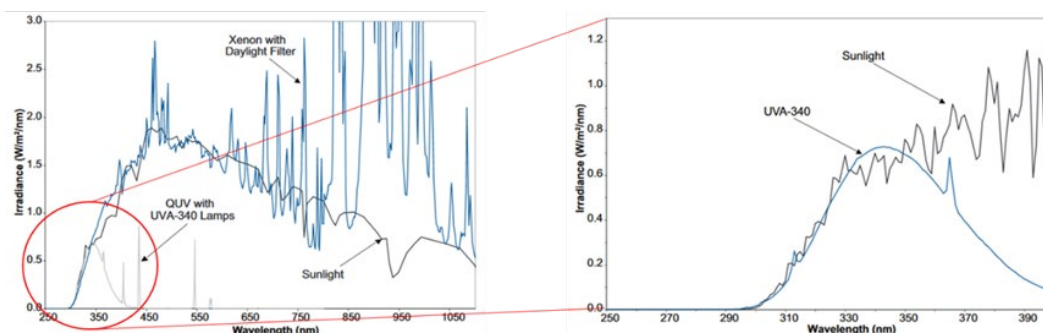
kur MZ – masas zudums, %;

m_1 – parauga sausā masa pēc sēņu testa, g;

m_o – sausa parauga sākotnējā masa, g

2.3.11. MĀKSLĪGĀ NOVECINĀŠANA KLIMATA KAMERĀ

Mākslīgās novecināšanas testi tika veikti ~1,0 mm biezām plēvēm *QUV-Lab* paātrinātās novecināšanas kamerā, kas ir aprīkota ar UVA-340 tipa fluorescentām lampām. Izmantotās lampas spēj nodrošināt saules starojuma simulāciju spektra īso viļņu apgabalā no 295 nm līdz 365 nm ar pīķa emisiju pie 340 nm (skat. 2.7. att.). UV starojuma plūsmas blīvums pie 340 nm bija $0,89 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, un kamerā esošā temperatūra visa testa laikā bija 60 °C. Kopējā starojuma intensitāte visā UV apgabalā bija $21,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, kas tika noteikta, izmantojot UV radiometru (*Lutron UV-340A*). Darbā tika izmantoti divi mākslīgās novecināšanas testu veidi, no kuriem pirmais ietvēra paraugu apstarošanu ar UV starojumu (turpmāk UV tests), bet otrais ietvēra gan UV starojumu, gan paraugu apsmidzināšanu ar ūdeni (turpmāk UV+H₂O tests). Abu mākslīgās novecināšanās testu laikā eksperimenti tika regulāri apturēti, lai veiktu paraugu krāsas mērījumus ar spektrofotometru, kā arī veiktu fotofiksāciju un izpētītu paraugu virsmu ar mikroskopu. Katrai paraugu sērijai bija vismaz divi paralēlie paraugi. Kopējais paraugu UV starojuma apstarošanas laiks bija 500 h. UV+H₂O testa gadījumā process bija ciklisks. Viens ciklu veidoja divi posmi, un to kopējais ilgums bija 3 h. Cikla pirmais posms bija paraugu apstarošana ar UV starojumu, kura ilgums bija 2h 30 min. Otrais posms bija ūdens smidzināšana, kuras ilgums bija 30 min. Kopā tika veikti 60 šādi cikli, kas atbilst 150 h UV novecināšanai un 30 h apsmidzināšanai ar ūdeni. Tika veikts arī eksperiments, kas ietvēra sākotnēju 500 h ilgu UV testu, kam sekoja 180 h ilgs UV+H₂O tests. Šajā gadījumā tika radīti tādi apstākļi, kas var izraisīt pastiprinātu virsmas eroziju. Pēc testa paraugu virsma tika notīrīta ar birsti, lai atbrīvotos no viegli atdalāmiem degradācijas produktiem. Virsmas erozijas izraisītās izmaiņas tika noteiktas, veicot paraugu svēršanu pirms un pēc novecināšanas eksperimenta.

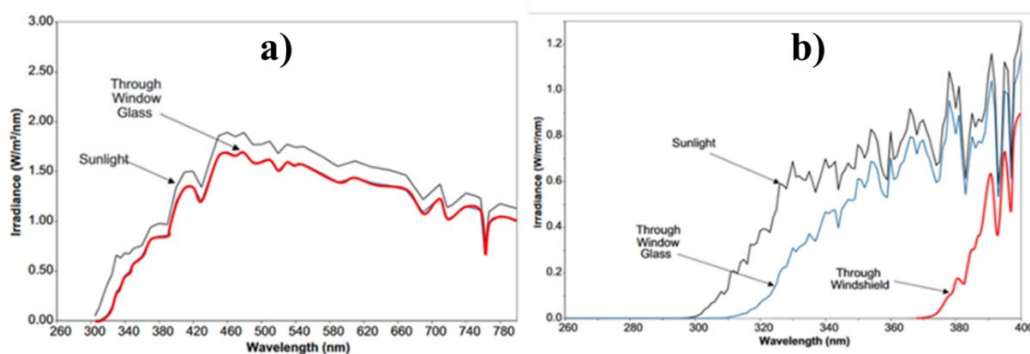


2.7. att. Saules un UVA-340 tipa fluorešcento lampu izstarotā starojuma spektru salīdzinājums [265]

2.3.12. DABISKĀ NOVECINĀŠANA

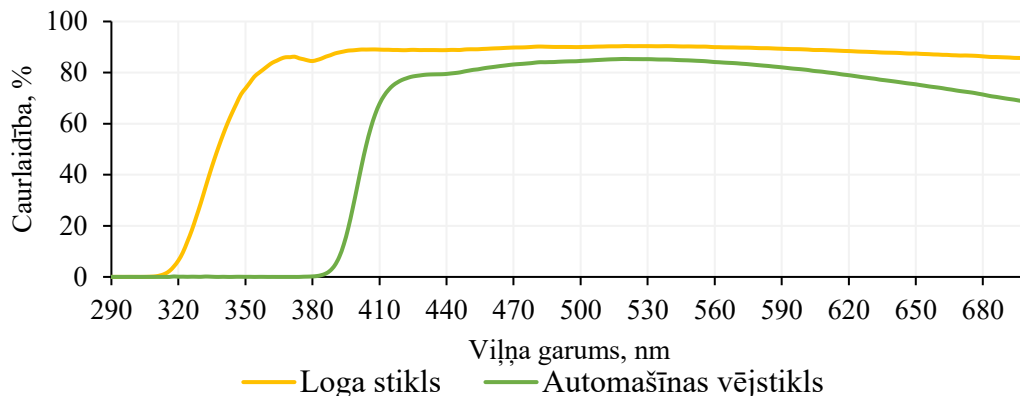
Dabiskās novecināšanas testi tika veikti laika periodā no 30.05.2019. līdz 06.09.2019., kad ir pietiekami intensīvs saules starojums. Pirms testa uzsākšanas plēvjveida paraugiem (~1,0 mm) tika noteikta krāsa, kā arī veikta fotofiksācija. Tad tie tika ievietoti speciālos novecināšanas standos, kuri ir novietoti 45 grādu leņķī pret zemi un ir vērsti pret dienvidiem. Testa laikā stands atradās LVKĶI pagalma teritorijā (precīzas koordinātas: 56°58'30.7"N, 24°11'35.4"E). Visā testa laikā paraugi tika pakļauti tikai saules starojumam, līdz ar to paraugi tika izlikti apstarošanai tikai laika periodā no 10:00 līdz 15:00 un tikai tajos brīžos, kad nebija mākoņu. Šāda eksperimenta pieeja dod iespēju pētīt saules starojuma radīto ietekmi uz KPK dekoratīvajām īpašībām, kā arī noskaidrot, vai ir novērojamas būtiskas atšķirības salīdzinājumā ar mākslīgo novecināšanas testu, kas ietvēra tikai UV daļu no saules starojuma. Regulāri testa laikā tika mērīta UV starojuma intensitāte, un tā tiešā saules starojumā bija 20–50 W/m² robežās. Kopā tika veikti trīs dabiskās novecināšanās eksperimenta scenāriji:

1. Tiešs saules starojums – satur gan UV starojumu (no 295 nm), gan redzamo gaismu (skat. 2.8. (a) melnā līnija);
2. Saules starojums aiz loga stikla – daļa īso viļņu līdz 310 nm no UV starojuma ir absorbēta, kā arī visā starojuma spektrā ir samazināta kopējā intensitāte (skat. 2.8. (a) sarkanā līnija);
3. Saules starojums aiz automašīnas vējstikla – gandrīz viss UV starojums ir absorbēts (līdz 370 nm), kā arī vēl būtiskāk ir samazināta intensitātes visā starojuma spektrā (skat. 2.8. (b) sarkanā līnija).



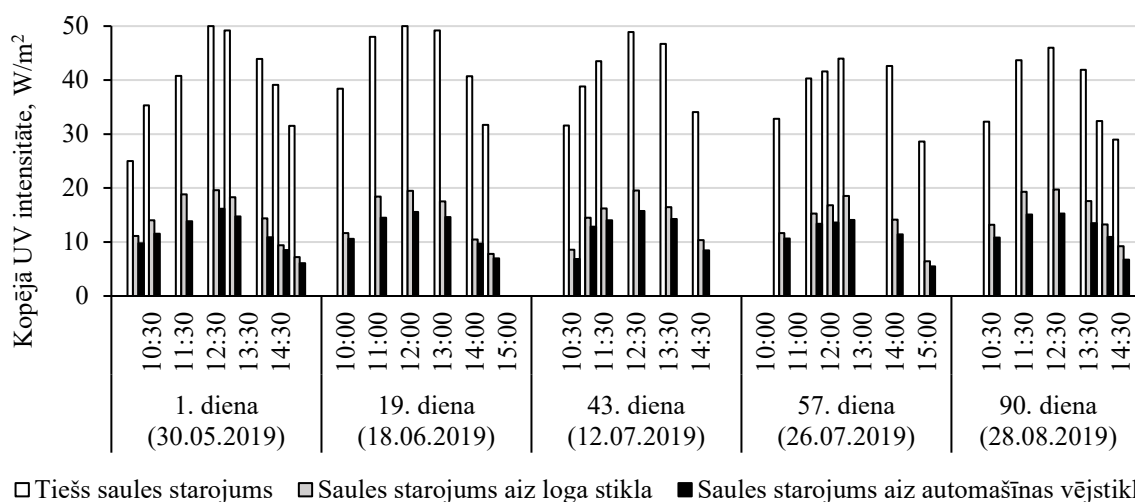
2.8. att. Saules starojums aiz loga stikla (a) un automašīnas vējstikla (b) [265]

Testa laikā loga stikla un automašīnas vējstikla scenārijā paraugiem priekšā tika novietots atbilstošais stikls. Izmantotajiem stikliem tika uzņemta UV-Vis caurlaidības spektri, lai precīzi noteiktu konkrēto stiklu starojuma caurlaišanas īpašības. Spektri tika iegūti, izmantojot *PerkinElmer Lambda 650 UV-Vis* spektrofotometru un ir attēloti 2.9. att.



2.9. att. Loga stikla un automašīnas vējstikla redzamās gaismas un UV starojuma caurlaidība

Visu novecināšanas scenāriju gadījumos tika mērīta UV intensitāte, izmantojot *Lutron UV-340A UV light* mērītāju. Iegūtās vērtības eksperimenta laikā būtiski mainījās vienas dienas ietvaros, bet mazāk būtiski starp dienu vidējām vērtībām atšķirīgos mēnešos, un tās ir atspoguļotas 2.10. att. Paraugi, kuri tika apstaroti tiešā saules starojumā, vienādā laika periodā vidēji saņēma 2,8 un 3,4 reizes lielāku UV starojuma devu nekā paraugi, kuri attiecīgi tika apstaroti, atrodoties aiz loga stikla un automašīnas vējstikla. Testa laikā regulāri tika veikti arī gaisa temperatūras un gaisa relatīvā mitruma mērījumi. Gaisa temperatūra svārstījās 17–36 °C robežās. Savukārt gaisa relatīvais mitrums svārstījās 17–57 % robežās. Kopējais paraugu skaits katrai sērijai bija vismaz divi paraugi, un tiem testa laikā periodiski tika veikti virsmas temperatūras un krāsas mērījumi, kā arī veikta fotofiksācija.



□ Tiešs saules starojums □ Saules starojums aiz loga stikla ■ Saules starojums aiz automašīnas vējstikla

2.10. att. Kopējā UV starojuma svārstības dabiskās novecināšanas testa laikā tiešā saules starojumā, saules starojumā aiz loga stikla un saules starojumā aiz automašīnas vējstikla

2.3.13. KRĀSAS NOTEIKŠANA AR SPEKTROFOTOMETRU

Paraugu krāsa tika mērīta, izmantojot *Konica Minolta CM-2500d* spektrofotometru. Katram paraugam tika veikti mērījumi piecās brīvi izvēlētās vietās, kā tas ir parādīts 2.11. att. Mērījumu vietas netika mainītas visa eksperimenta laikā, lai nodrošinātu pēc iespējas precīzākus rezultātus.



2.11. att. Plēves paraugu atzīmētās vietas krāsas mērīšanai

Paraugu krāsa tika izteikta atbilstoši CIELAB trīsdimensionālajai krāsu sistēmai, kura balstās uz trīs krāsu parametriem L^* , a^* un b^* . Balto-melno koordinātu asi reprezentē L^* parametrs, sarkano-zaļo koordinātu asi a^* parametrs un dzelteno-zilo koordinātu asi b^* parametrs. Kopējā krāsu izmaiņa tika aprēķināta pēc sekojoša vienādojuma (2.5):

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}, \quad (2.5)$$

kur ΔE_{ab} – kopējā krāsas izmaiņa;

L_1^* , a_1^* , b_1^* – parametru vērtības pēc novecināšanas;

L_2^* , a_2^* , b_2^* – parametru vērtības pirms testa.

Krāsas noteikšana nedaudz atšķīrās PP plēvju gadījumā, jo plēve bija daļēji gaismas caurlaidīga. Darba gaitā bija mērķis izpētīt, kā UV novecināšanas process ietekmē gaismas caurlaidību. Tāpēc, veicot krāsas mērījumus PP plēvei, zem tās tika novietota melna virsma. Tādējādi netiešā veidā bija iespēja novērot iespējamās izmaiņas PP plēves gaismas caurlaidībā. Jebkurā gadījumā krāsas izmaiņas un šajā gadījumā arī gaismas caurlaidības izmaiņas tika rēķinātas, izmantojot 2.5. vienādojumu

2.3.14. FOTOFIKSĀCIJA

Fotofiksācija tika veikta, lai iegūtu vizuālu krāsas izmaiņas dinamikas atspoguļojumu dažādu novecināšanas procesa rezultātā. Attēli tika iegūti, izmantojot *Canon EOS 30D* kameru,

kas ir aprīkota ar *Canon EF-S 17-55 mm* lēcu. Fotofiksācija tika veikta “baltajā kastē”, izmantojot tikai mākslīgo apgaismojumu, lai nodrošinātu pēc iespējas nemainīgākus apstākļus visa eksperimenta laikā. Uzņemot katra parauga attēlus testa sākumā, kamerā tika uzstādīti atbilstoši parametri (ISO, diafragmas atvērums u.c.), ļaujot iegūt attēlus, kas pēc iespējas labāk reprezentē parauga reālo krāsas toni. Fotofiksācija tika veikta regulāri un parasti kopā ar spektrofotometra mērījumiem.

2.3.15. VIRSMAS IZPĒTE AR OPTISKO UN LĀZERA SKENĒJOŠO MIKROSKOPU

Lai novērtētu plēvju virsmas izmaiņas mākslīgās novecināšanas rezultātā, tika izmantots digitālais atstarotās gaismas mikroskops *Leica S9i. Mikro* izmēra attēli tika uzņemti pie 40× palielinājuma gan nenovecinātai, gan novecinātai parauga virsmai ar mikroskopā integrētu 10 MP kameru. Lai veiktu padziļinātus pētījumus par UV starojuma radītajām virsmas izmaiņām, īpaši plaisāšanu, tika izmantots 3D lāzera skenējošais mikroskops (*Keyence VK-X100*). Mērījumi, izmantojot šo iekārtu, tika veikti Georga Augusta Getingenes Universitātē (Vācija). Tika iegūta informācija par virsmas raupjumu, kā arī par plaisu dziļumu, izmantojot līnijas raupjuma mērījumus. Tika uzņemti arī virsmas topogrāfijas attēli pie 20× un 50× palielinājuma.

2.3.16. UV-VIS GAIŠMAS STAROJUMA CAURLAIDĪBAS MĒRĪJUMI

UV-Vis gaismas caurlaidības spektri tika uzņemti visām paraugu sērijām pirms novecināšanas un periodiski mākslīgās novecināšanas laikā. Tas tika darīts, lai pētītu gaismas caurlaidības izmaiņas UV starojuma ietekmē. UV starojuma un redzamās gaismas caurlaišanas spektri tika uzņemti arī dabiskās novecināšanas testos izmantotajiem stikliem. Spektri tika iegūti, izmantojot *PerkinElmer Lambda 650 UV-Vis* spektrofotometru ar integrētu 150 mm sfēru.

2.3.17. SEM ATTĒLU UZŅEMŠANA

SEM attēli tika uzņemti sagrauto paraugu lūzuma vietās pēc triecienizturības vai lieces eksperimentiem. Paraugi tika sagatavoti, nogriežot 3–5 mm biezus gabalus ar nepieciešamo apskates vietu. Pēc tam paraugi tika izžāvēti un to virsma tika pārklāta ar zeltu, izmantojot uzputinātāju (*Sputter coater*) *EMITECH K550X*. Paraugu pārklāšanu tiek veikta vakuumā, kur, tiem rotējot, 2 min laikā tiek uzklāts vienmērīgs zelta slānis. Pirms attēlu uzņemšanas paraugi tika uzglabāti eksikatorā, kur tiem netiek klāt mitrums un citas uz virsmas absorbējošās daļiņas. Lūzumu vietu attēli tika uzņemti ar *SEM TESCAN TS 5136 MM*, izmantojot atstaroto elektronu detektoru un veicot skenēšanu pie 15 kV liela sprieguma. Attēli tika uzņemti pie dažādiem palielinājumiem, sākot ar 200× līdz 500×. Iegūtie attēli tika apstrādāti, izmantojot datorprogrammu *VEGA TC*. SEM tika izmantots arī KPK virsmu pētīšanā citos eksperimentos. Arī šajos gadījumos attēlu uzņemšana bija analoga iepriekš aprakstītajai.

2.4. Empīrisko datu matemātiskā apstrāde

Empīrisko datu matemātiskai apstrādei pamatā tika izmantota aprakstošā statistika – vidējās aritmētiskās vērtības un standartnovirzes. Standartnovirze, kura parāda atsevišķo mērījumu vidējo kvadrātisko novirzi no vidējās vērtības, ir darbā izmantota gan tabulās, norādot tās pēc $\pm$ simbola, gan diagrammās kļūdu stabiņu veidā. Vienfaktora dispersijas analīze (*ANOVA: single factor*) tika izmantota, lai noskaidrotu, vai starp dažādām paraugu sērijām ir statistiski būtiska atšķirība. Par statistiski būtisku atšķirību tika pieņemta tāda, kas, veicot *ANOVA* analīzi uzrādīja p-vērtību mazāku par 0,05 ($p < 0,05$), kas norāda, ka ir 95 % vai lielāka varbūtība, ka pastāv atšķirība starp analizētajām paraugu grupām. Matemātiskās apstrādes tika veikta, izmantojot *Microsoft Excel* statistikas pakotni.

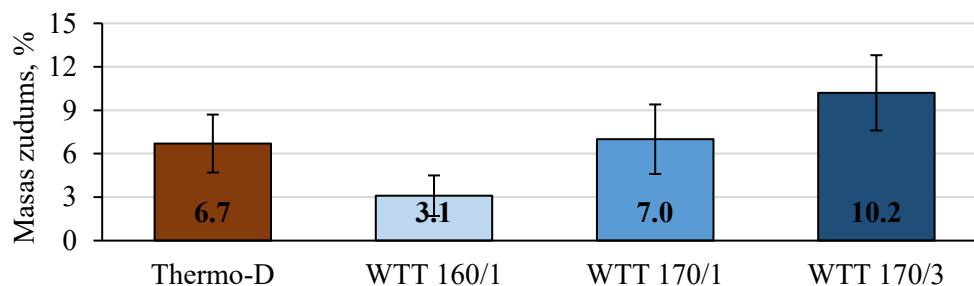
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Termiski modificētas koksnes atlikumu raksturošana

Koksnes polimēra kompozītus (KPK) būtiski ietekmē koksnes daļiņu veids un īpašības, tāpēc to raksturošana ir ļoti svarīga. Tas ir svarīgi arī, lai noskaidrotu vispārīgas tendences, kas ļautu izmantot un pielāgot atbilstošu koksnes pildvielu konkrētam KPK pielietojumam. Turklāt šīs tendences ir nepieciešams zināt arī, lai, kontrolējot šos ietekmējošos faktorus, varētu garantēt noteiktas KPK īpašības, nodrošinot kvalitāti. Atsaucoties uz darbā veikto literatūras izpēti, termiski modificētas (TM) koksnes daļiņām ir jābūt piemērotākām KPK izgatavošanai salīdzinājumā ar nemodificētām (NM) koksnes daļiņām, bet šāda mērķtiecīga izpēte nav veikta. Lai noskaidrotu šos aspektus, kā arī atklātu būtiskās nianšes TM koksnes atlikumu izmantošanā, ir jāraksturo vairāki svarīgi faktori, kas var atstāt būtisku ietekmi uz KPK īpašībām.

3.1.1. TERMISKĀS MODIFICĒŠANAS METODES IETEKME

Viens no ietekmējošajiem faktoriem ir termiskās modificēšanas metode. TM koksne tiek iegūta, izmantojot dažādus modificēšanas procesus, līdz ar to ir svarīgi noskaidrot, vai šis aspekts var kaut kādā veidā ietekmēt koksnes daļiņu īpašības un līdz ar to arī KPK īpašības. Šo faktoru ir iespējams arī kontrolēt, izvēloties TM koksnes atlikumus no konkrēta modificēšanas procesa, bet, protams, tas ievērojami samazinātu pieejamos resursus. Runājot par termiskās modificēšanas metodi, neatņemama sastāvdaļa ir arī modificēšanas intensitāte, kura arī var ietekmēt koksnes daļiņu īpašības. Turklāt, lai salīdzinātu dažādu termiskās modificēšanas procesu ietekmi ir jāatrod līdzīgas modificēšanas intensitātes, kas arī ir viens no uzdevumiem, lai noskaidrotu šī faktora ietekmi. Līdz ar to tika noteikts masas zudums, kas ir viens no biežāk izmantotajiem koksnes modificēšanas intensitātes rādītājiem. Masas zudums tika noteikts Thermo un WTT procesos pie dažādām apstrādes intensitātēm modificētiem priedes dēļiem, un rezultāti ir apkopoti 3.1. att.



3.1. att. Priedes masas zudums Thermo un WTT termiskās modificēšanas procesos pie dažādiem apstrādes intensitātes režīmiem

Masas zuduma rezultāti parāda, ka intensitātes ziņā vislīdzīgākie modificēšanas režīmi starp abām termiskās modificēšanas metodēm ir Thermo-D (212 °C/ 3 h) un WTT 170/1 (170 °C/ 1 h). No iegūtajiem rezultātiem arī redzams, ka, palielinoties modificēšanas intensitātei (temperatūrai un laikam), palielinās masas zudumi, kas ir loģiski un atbilst literatūrā

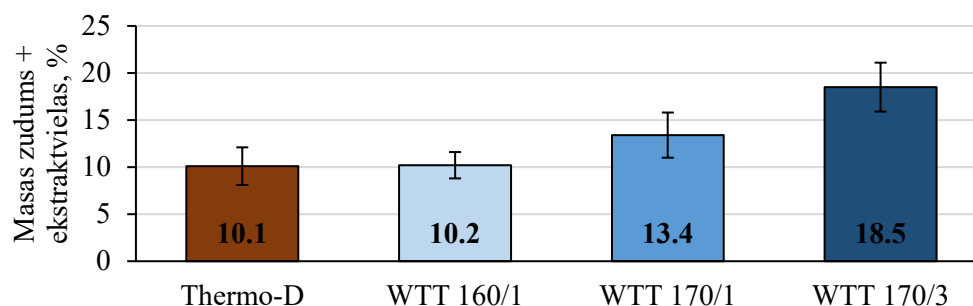
publicētajai informācijai [10]. Lai noskaidrotu, kādas konkrēti ķīmiskās izmaiņas rada gan modificēšanas metodes izvēle, gan modificēšanas intensitāte, tika veikta koksnes ķīmiskā analīze. Ekstraktvielu un koksnes pamatkomponentu saturs atkarībā no šiem faktoriem priedes gadījumā ir apkopots 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Priedes ķīmiskais sastāvs nemodificētai (NM) un termiski modificētai (TM) koksnei atkarībā no termiskās modificēšanas metodes un intensitātes

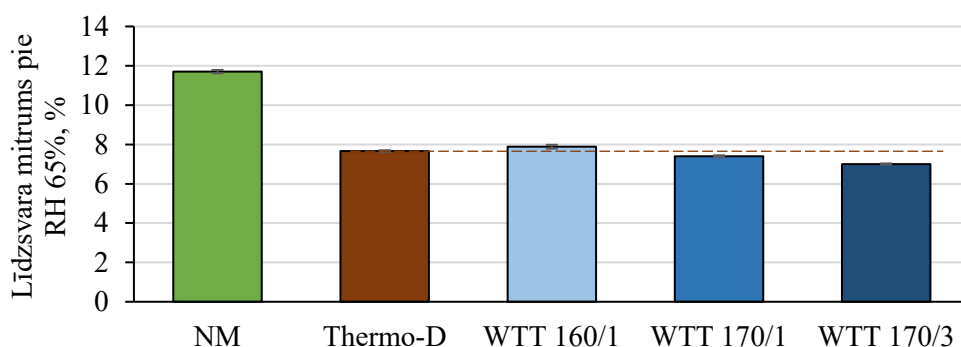
Koksnes modificēšana	Ekstraktvielas, %	α -celuloze, %	Hemicelulozes, %	Lignīns, %
NM	2,6 $\pm$ 0,0	44,9 $\pm$ 0,3	21,7 $\pm$ 0,4	30,8 $\pm$ 0,4
Thermo-D	3,4 $\pm$ 0,2	46,4 $\pm$ 0,1	13,1 $\pm$ 0,1	37,1 $\pm$ 0,2
WTT 160/1	7,1 $\pm$ 0,0	41,2 $\pm$ 0,1	14,9 $\pm$ 0,1	36,8 $\pm$ 0,0
WTT 170/1	6,4 $\pm$ 0,2	48,7 $\pm$ 0,6	8,0 $\pm$ 0,7	36,9 $\pm$ 0,3
WTT 170/3	8,3 $\pm$ 0,1	48,4 $\pm$ 0,8	6,1 $\pm$ 1,0	37,2 $\pm$ 0,0

Redzams, ka visbūtiskākās izmaiņas koksnes pamatkomponentēs ir hemiceluložu saturā. TM koksnei hemiceluložu saturs salīdzinājumā ar NM koksni ir 1,5–3,6 reizes mazāks atkarībā no modificēšanas intensitātes. Salīdzinot hemiceluložu saturu abu modificēšanas metožu gadījumā, var redzēt, ka vislīdzīgākie modificēšanas režīmi ir Thermo-D un WTT 160/1, kas ir atšķirīgi no masas zudumu rezultātiem. Tomēr jāsaprot, ka iepriekš attēlotie “klasiskie” masas zudumi (skat. 3.1. att.) neatspoguļo patieso koksnes degradācijas apmēru, kas ļautu salīdzināt modificēšanas režīmus starp dažādām modificēšanas metodēm. Tas ir tādēļ, ka no TM koksnes ar acetonu ekstrahējamās vielas ir arī termiskās degradācijas produkti, kuri Thermo gadījumā modificēšanas laikā daļēji tiek aizvadīti, bet WTT gadījumā tie pārsvarā paliek koksnē. Tas ir arī ļoti labi redzams 3.1. tabulā, apskatot ekstraktvielu daudzumus, kurā Thermo-D gadījumā ekstraktvielas ir aptuveni 2 reizes mazāk nekā jebkuram no WTT režīmiem. Par relatīvi lielu ekstraktvielu daudzumu, modificējot ar slēgta tipa reaktora sistēmu, ir ziņojuši arī citi [10]. Līdz ar to, lai korektāk salīdzinātu abas modificēšanas metodes, 3.2. att. ir attēlota masas zuduma un ekstraktvielu summa.



3.2. att. Priedes masas zudums + ekstraktvielas Thermo un WTT termiskās modificēšanas procesos pie dažādām apstrādes intensitātēm

Apkopojot rezultātus šādā veidā, redzams, ka Thermo-D režīms tomēr ir vairāk pielīdzināms režīmam WTT 160/1. Šāds iznākums sākotnēji netika prognozēts, jo konkrētais WTT režīms (WTT 160/1) ir salīdzinoši vājš apstrādes režīms, īpaši priedes gadījumā. Iepriekš ir noskaidrots, ka, piemēram, bērza un apses koksnes gadījumā optimālie režīmi WTT metodei ir WTT 170/1, bet priedei WTT 180/1 [123, 266]. Savukārt, runājot par Thermo metodi, režīms Thermo-D ir pats intensīvākais režīms, kas plaši tiek izmantots TM koksnes iegūšanai. Iegūtie rezultāti liek noprast, ka no Thermo procesa pieejamie TM koksnes atlikumi būs ar mazāk izmainītu ķīmisko sastāvu nekā no WTT procesa, kas ir jāņem vērā, izvēloties tos kā KPK izejvielu.

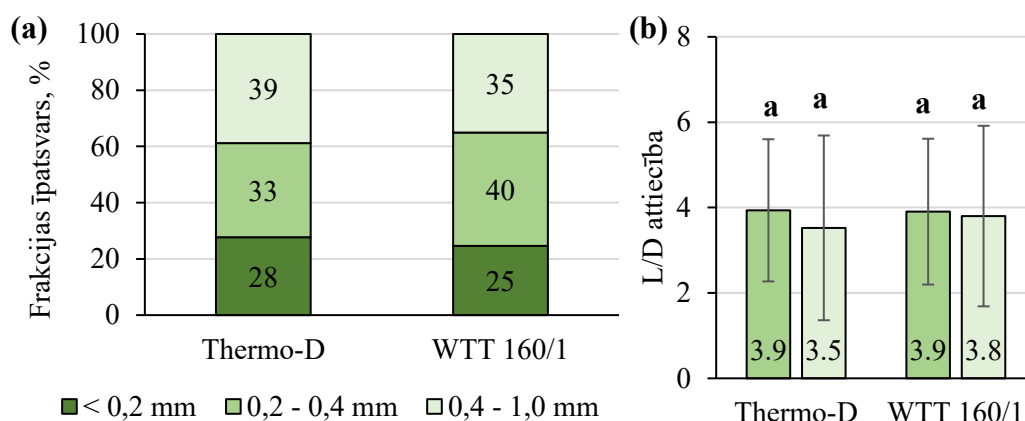


3.3. att. Līdzsvara mitrums pie RH 65 %/ 20 °C nemodificētām (NM) un termiski modificētām (Thermo un WTT pie dažādām apstrādes intensitātēm) priedes skaidām; brūnā raustītā līnija ir ievietota salīdzināšanas nolūkam un atbilst Thermo-D vērtībai

Apskatot līdzsvara mitrumu koksnes skaidām 20 °C temperatūrā pie RH 65 % (skat. 3.3. att.), redzams, ka Thermo-D gadījumā līdzsvara mitrums ir par 3 % mazāks nekā WTT 160/1 gadījumā. Šie rezultāti norāda uz to, ka režīms Thermo-D ir nedaudz intensīvāks par režīmu WTT 160/1, par ko liecināja arī mazāks hemiceluložu saturs, nosakot koksnes ķīmisko sastāvu. Lai arī starp režīmiem ir atšķirības, tomēr tās ir salīdzinoši mazas. Ņemot vērā šos visus rezultātus, turpmākā darbā, pētot modificēšanas metodes ietekmi uz KPK īpašībām, no intensitātes viedokļa režīmi Thermo-D un WTT 160/1 tika uzskatīti kā pielīdzināmi. Detalizētāka rezultātu analīze saistībā ar atšķirībām starp TM un NM koksnes daļiņām tiks apskatīta darba turpinājumā, izvērtējot modificēšanas režīmu intensitātes un koka sugas ietekmes.

Tā kā ir noskaidrots, ka priedes gadījumā intensitātes ziņā režīmi Thermo-D un WTT 160/1 ir līdzīgi, tad bija iespēja novērtēt, kādu ietekmi termiskās modificēšanas metodes rada uz koksnes daļiņu īpašībām. Ķīmiskās īpašības jau ir redzamas 3.1. tabulā. Šajā gadījumā visbūtiskākā atšķirības starp abām metodēm ir ekstraktvielu daudzumā, kur WTT gadījumā to saturs ir 2 reizes lielāks. Atšķirības ir arī α -celulozes saturā, kas varētu liecināt par būtiskāku amorfās celulozes degradāciju WTT metodes gadījumā [118]. Tas nozīmē, ka koksnes daļiņas, kas ir iegūtas no WTT metodes, varētu būt mehāniski neizturīgākas. Šāds apgalvojums atbilst arī vispārīgām izmaiņu tendencēm koksnes īpašībās, izmantojot atvērta un slēgta tipa termiskās modificēšanas metodes. Piemēram, ir zināms, ka Thermo procesā iegūtā koksne nezaudē tik

būtiski savu mehānisko stiprību atšķirībā no WTT procesā iegūtās koksnes [10]. Salīdzinot līdzsvara mitrumu pie RH 65 % (skat. 3.3. att.), kā jau iepriekš tika minēts, mitruma saturs ir ļoti līdzīgs ar nedaudz lielāku mitrumu WTT 160/1 skaidu gadījumā. Būtiskas atšķirības netika novērotas arī koksnes dēļu malšanas procesā iegūto koksnes daļiņu frakciju sastāvā (skat. 3.4 a att.), kā arī tādā svarīgā raksturlielumā kā garums/diametrs (L/D) attiecībā (skat. 3.4 b att.). Rezultāti kopumā liecina par to, ka koksnes atlikumiem no dažādām modificēšanas metodēm, varētu būt salīdzinoši līdzīga ietekme uz KPK īpašībām. Būtiskas atšķirības varētu izraisīt tikai atšķirīgais ekstraktvielu daudzums, jo ir zināms, ka ekstraktvielu klātbūtne NM skaidās var, piemēram, pasliktināt KPK mehāniskās īpašības [190]. Tas nozīmētu, ka, skatoties no šī aspekta, labāk būtu izvēlēties Thermo koksnes atlikumus. Bet, tā kā TM koksnei ekstraktvielas būtiski atšķiras no NM koksnes ekstraktvielām, tad situācija var būt arī savādāka. Šādi pētījumi, kas analizētu TM koksnes ekstraktvielu ietekmi uz KPK īpašībām, nav veikti

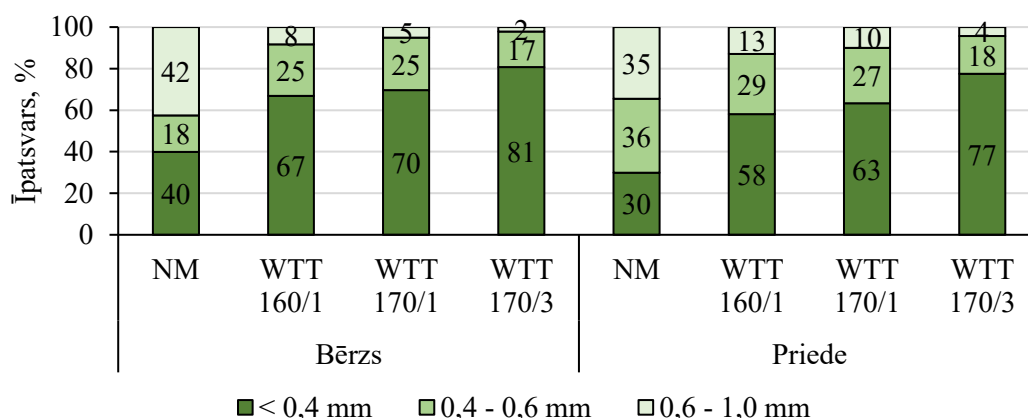


3.4. att. Thermo-D un WTT 160/1 priedes koksnes daļiņu a) izmēru sadalījums (%) un b) garuma/diametra (L/D) attiecība koksnes daļiņām ar izmēru 0,2–0,4 mm un 0,4–1,0 mm; Starp paraugu sērijām ar vienādu burtu nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$)

3.1.2. TERMISKĀS MODIFICĒŠANAS INTENSITĀTES UN KOKA SUGAS IETEKME

Lai noskaidrotu, kā modificēšanas intensitāte ietekmē TM koksnes daļiņu īpašības, dažādos režīmos tika modificēti koksnes dēļi un no tiem malšanas procesā iegūtas skaidas. LVKĶI tika veikta termiskā modificēšana atbilstoši WTT metodei pie trīs dažādiem režīmiem (160 °C/ 1 h, 170 °C/ 1 h, 170 °C/ 3 h). Modificētas tika divas koka sugas (priede un bērzs), lai noskaidrotu arī koka sugas ietekmi uz koksnes daļiņu īpašībām. Runājot par NM koksnes skaidām, ir noteikts, ka koka suga arī būtiski ietekmēt KPK īpašības [191, 251, 267]. Thermo metodes gadījumā analizēti tika divi modificēšanas režīmi (Thermo-S (190 °C/ 3 h) un Thermo-D (212 °C/ 3 h)), no kuriem priedes gadījumā režīms Thermo-D, bet egles gadījumā abi minētie režīmi. Tā kā modificēšanas režīma ietekmes izvērtēšanai piemērotākas bija ar WTT metodi iegūtās paraugu sērijas (analizēti trīs dažādas intensitātes režīmi), tad šie bija primārie paraugi, bet Thermo paraugu sērijas bija kā papildinājums, kas apstiprinātu līdzīgas tendences arī citas termiskās modificēšanas metodes gadījumā.

Viens no svarīgākajiem koksnes daļiņu raksturlielumiem ir izmērs, kas galvenokārt ietekmē KPK mehāniskās īpašības, bet būtisku ietekmi var atstāt arī uz citām īpašībām [29, 31, 268]. Pieejamo koksnes atlikumu daļiņu izmērs visticamāk būtiski atšķirsies NM un TM koksnei. Par to liecina arī pētījums, kurā ir konstatēts, ka kokapstrādes procesos, apstrādājot TM koksni, veidojas ievērojami lielāks ļoti smalko koksnes putekļu īpatsvars [269]. Nelielas atšķirības koksnes daļiņu izmēros varētu būt arī starp dažādām koka sugām. Lai šos aspektus noskaidrotu, vienādos apstākļos tika samalti koksnes gabali un analizēts skaidu frakcionālais sastāvs.

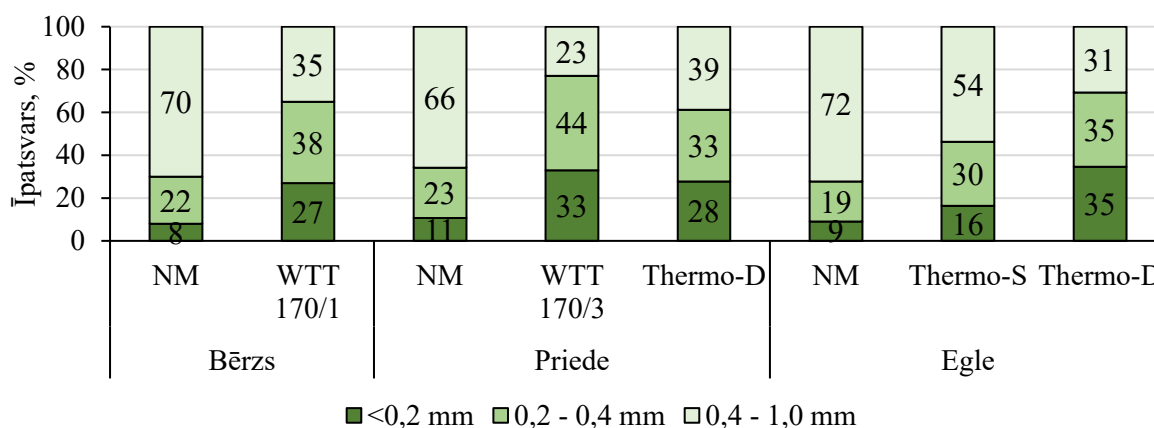


3.5. att. Skaidu izmēru sadalījums (%) nemodificētām (NM) un WTT (pie 3 dažādām apstrādes intensitātēm) bērza un priedes koksnes daļiņām, kuras ir iegūtas, samaļot attiecīgi NM un WTT bērza un priedes dēļus caur 1 mm sietu

Analizējot koksnes daļiņu izmēra sadalījumu pēc malšanas vienādos apstākļos caur 1 mm sietu (skat. 3.5. att.), varam redzēt, ka TM koksnei ir būtiski izmainīts malšanas rezultātā iegūto koksnes daļiņu izmērs. Gan bērza, gan priedes koksnes gadījumā ir novērojama līdzīga tendence, ka, palielinoties koksnes termiskās modificēšanas intensitātei, samazinās koksnes daļiņu vidējais izmērs, palielinoties mazākā izmēra daļiņu frakcijas īpatsvaram. Tas ir izskaidrojams ar to, ka termiskās modificēšanas procesā notiek daļēja koksnes termiska degradācija, kas izraisa gan koksnes mikrostrukturā izmaiņas, gan ķīmiskā sastāva izmaiņas, samazinoties celulozes polimerizācijas pakāpei un palielinoties lignīna saturam, kas kopumā noved pie mehānisko īpašību pasliktināšanās un koksnes trausluma palielināšanās [118]. Iegūtie rezultāti liecina par to, ka TM koksnes skaidas, kuras tiktu iegūtas no kokapstrādes procesu atlikumiem, visticamāk, būs smalkākas nekā NM koksnes gadījumā. Apstrādājot NM koksni ar zāģi, visbiežāk procesa gaitā veidojas koksnes daļiņas ar izmēriem robežās no 0,02–5 mm, bet KPK ražošanai visbiežāk izmanto koksnes daļiņas ar izmēriem robežās no 0,05–0,7 mm [183]. Tā kā TM koksnes malšanas procesā veidojas koksnes daļiņas ar mazākiem izmēriem, tad robežās no 0,05–0,7 mm to īpatsvars noteikti būs lielāks nekā NM koksnes gadījumā. Interesanti ir arī tas, ka, izmantojot konkrēto malšanas metodi, paša intensīvākā modificēšanas režīma gadījumā (WTT 170/3) vairāk nekā 96 % no visām koksnes skaidām ir ar izmēru, kas ir mazāks par 0,6 mm, un līdz ar to šādas skaidas jau ir derīgas KPK izgatavošanai. Arī koka sugai ir ietekme uz koksnes daļiņu izmēru malšanas procesā. Salīdzinot TM bērzu un priedi, kas ir modificēti vienādos apstākļos, redzam, ka malšanas procesā iegūto daļiņu izmērs ir ievērojami

mazāks TM bērza gadījumā. Šādi rezultāti ir loģiski, un tos var izskaidrot ar lapu koku mazāku termisko stabilitāti, kā rezultāta pie vienādas termiskās apstrādes intensitātes notiek ievērojamākas ķīmiskā sastāva izmaiņas, nekā tas ir skuju koku gadījumā [10].

Atbilstoši Klyosov (2007) grāmatai, KPK gadījumā koksnes daļiņas tiek iedalītas: lielizmēra (“oversized”) skaidās (lielākas par 0,4 mm), vidēja izmēra skaidās (robežās no 0,2–0,4 mm) un smalkumos (“fines”) (mazākas par 0,2 mm) [28]. Tāpēc turpmākā darba gaitā, sagatavojot skaidas eksperimentiem, kuros tika noteikta koksnes daļiņu izmēra ietekme uz KPK īpašībām, frakcionēšanas procesā tika izmantoti šim iedalījumam atbilstoša izmēra sieti: 0,4 mm un 0,2 mm. Turklāt skaidu izmēra ietekmes izpēte tika veikta tikai vienam no trīs WTT režīmiem, kas bērza gadījumā ir WTT 170/1 un priedes gadījumā WTT 170/3. Konkrēto režīmu izvēle tiks pamatota darba turpinājumā pētot jau KPK īpašības. Thermo gadījumā šāda padziļināta izpēte netika veikta, bet salīdzināšanas nolūkam tika noteikts skaidu izmēru sadalījums.

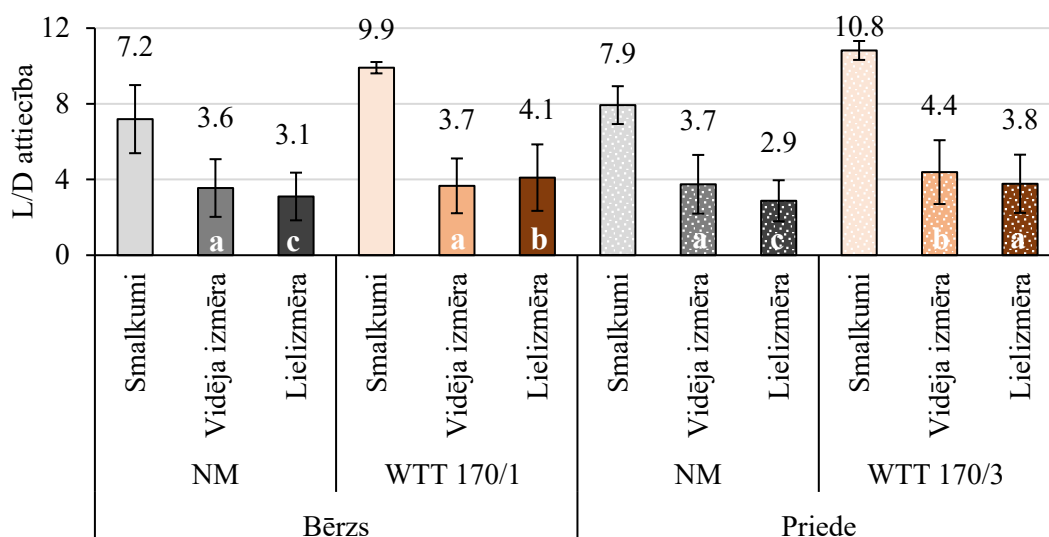


3.6. att. Bērza, priedes un egles koksnes daļiņu izmēru sadalījums (%) pēc Kyosov (2007) nemodificētai (NM) un termiski modificētai koksnei (WTT 170/1 bērzam; WTT 170/3 un Thermo-D priedei; Thermo-S un Thermo-D eglei); daļiņas iegūtas, samaļot atbilstošos NM, WTT un Thermo dēļus caur 1 mm sietu [28]

Apskatot skaidu izmēru sadalījumu atbilstoši Klyosov (2007) iedalījumam (skat. 3.6. att.), var redzēt, ka NM koksnes gadījumā ar darbā izmantoto malšanas metodi pārsvarā var iegūt lielizmēra skaidas, kuru īpatsvars bērza, priedes un egles gadījumā sastāda attiecīgi: 70 %, 66 % un 72 %. Arī pārējo frakciju īpatsvars starp dažādām koka sugām ir salīdzinoši līdzīgs. Kā jau tika secināts iepriekš, termiskās apstrādes rezultātā pēc WTT metodes tiek būtiski izmainīts malšanas procesā iegūtais daļiņu izmērs. Redzam, ka līdzīga situācija ir arī Thermo procesa gadījumā, kur ievērojami palielinās smalko daļiņu īpatsvars. Turklāt šāda tendence pastiprinās, palielinoties modificēšanas režīma intensitātei. Rezultāti parāda arī to, ka režīms Thermo-S ir salīdzinoši vājš, tā rezultātā joprojām pārsvarā (54 %) veidojas skaidas ar izmēru, kas atbilst lielizmēra skaidām. Pārējiem termiskās modificēšanas režīmiem frakciju īpatsvars ir salīdzinoši līdzīgs, izņemot WTT 170/3 priedi, kurai lielizmēra skaidas ir būtiski mazāk. Jebkurā gadījumā svarīgi ir ņemt vērā to, ka, mehāniski apstrādājot TM koksni, tiks iegūtas skaidas ar ievērojami

mazāku skaidu izmēru, kas KPK gadījumā ir priekšrocība, jo var samazināt vai novērst nepieciešamību papildus veikt skaidu malšanu optimālā izmēra iegūšanai.

Cits ļoti svarīgs daļiņu raksturlielums ir jau iepriekš pieminētā L/D attiecība, kas raksturo daļiņu armēšanas spēju. L/D attiecība tika noteikta katrai skaidu frakcijai (< 0,2 mm, 0,2–0,4 mm, 0,4–1,0 mm) četriem skaidu veidiem (NM bērzs, NM priede, WTT 170/1 bērzs, WTT 170/3 priede), izvēloties atrastos katrai sugai optimālos režīmus. Šo rezultātu apkopojums ir atspoguļots 3.7. att.



3.7. att. Garuma/diametra (L/D) attiecība dažāda izmēra skaidu frakcijām atkarībā no koka sugas un koksnes apstrādes režīma; Smalkumi: < 0,2 mm; vidēja izmēra: 0,2–0,4 mm; lielizmēra: 0,4–1,0 mm; Starp paraugu sērijām ar vienādu burtu (a vai b) nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$)

Rezultāti parāda, ka L/D attiecība šajā gadījumā ir atkarīga no skaidu izmēra frakcijas, koka sugas un koksnes modificēšanas. Lielākā L/D attiecība visos gadījumos ir tieši mazākā izmēra koksnes daļiņām jeb smalkumiem, un, palielinoties skaidu izmēram, L/D attiecība samazinās. Tā kā mazākajām koksnes daļiņām ir gan mazāks izmērs, gan lielāka L/D attiecība (daļiņas ir garenākas), tad tām ir arī lielāka īpatnējā virsma. Gan L/D attiecība, gan īpatnējā virsma rada būtisku ietekmi uz KPK īpašībām, un, jo lielākas ir šīs vērtības, jo labāka ir iespējama mijiedarbība starp matricu un koksnes daļiņu, kas veicina spriegumu pārneši no matricas uz armējošo komponenti [185]. No iegūtajiem rezultātiem varam redzēt arī to, ka L/D attiecība ir lielāka WTT koksnes skaidu gadījumā salīdzinājumā ar atbilstošo NM skaidu frakciju, kas liecina par to, ka WTT labāk spēs nodrošināt šo armējošo funkciju. Līdzīga situācija ir arī Thermo skaidu gadījumā, kas redzama, salīdzinot L/D attiecību lielizmēra un vidēja izmēra skaidu frakcijām NM (skat. 3.7. att.) un Thermo-D priedes skaidām (skat. 3.4. b att.). Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, var secināt, ka TM koksnes skaidas salīdzinājumā ar NM skaidām varētu nodrošināt KPK labāku lieces stiprību un moduli, jo iepriekš ir noskaidrots, ka palielinoties L/D attiecībai uzlabojas šīs īpašības [184].

Koksnes daļiņu īpašības būtiski ietekmē arī to ķīmiskais sastāvs, kas, kā zināms, izmainās termiskās modificēšanas procesā, kā arī ir atšķirīgs dažādu koka sugu koksnei. Ķīmiskais

sastāvs ir ļoti svarīgs, lai nodrošinātu labu mijiedarbību starp komponentēm kompozītmateriālu izgatavošanā. Ņemot vērā, ka KPK tiek izmantoti nepolāras dabas polimēri, kuriem nav reaģētspējīgas funkcionālās grupas, ar kurām var veidoties stipras kovalentas saites, tad ļoti svarīgi ir pēc iespējas vairāk samazināt koksnes daļiņu polaritāti, kas nodrošinātu labāku abu komponentu savietojamību un disperso saišu veidošanos. Koksnes ķīmiskās analīzes rezultāti ir atspoguļoti 3.2. tabulā

3.2. tabula

Bērza, priedes un egles koksnes komponentu ķīmiskais sastāvs nemodificētam (NM) un termiski modificētam (WTT un Thermo metode) skaidām pie dažādām apstrādes intensitātēm

Koka suga	Modificēšanas režīms	Koksnes komponentu sastāvs, %			
		Ekstraktvielas	Lignīns	α-celuloze	Hemicelulozes
Bērzs	NM	1,3 ± 0,1	28,0 ± 0,5	44,0 ± 0,0	26,7 ± 0,4
	WTT 160/1	15,4 ± 0,2	24,6 ± 0,1	47,2 ± 0,1	12,8 ± 0,0
	WTT 170/1	14,6 ± 0,3	24,6 ± 0,1	49,5 ± 0,3	11,3 ± 0,2
	WTT 170/3	12,7 ± 0,3	28,9 ± 0,3	49,9 ± 0,0	8,5 ± 0,3
Priede	NM	2,6 ± 0,0	30,8 ± 0,4	44,9 ± 0,3	21,7 ± 0,4
	WTT 160/1	7,1 ± 0,0	36,8 ± 0,0	41,2 ± 0,1	14,9 ± 0,1
	WTT 170/1	6,4 ± 0,2	36,9 ± 0,3	48,7 ± 0,6	8,0 ± 0,7
	WTT 170/3	8,3 ± 0,1	37,2 ± 0,0	48,4 ± 0,8	6,1 ± 1,0
	Thermo-D	3,4 ± 0,1	37,1 ± 0,4	46,4 ± 0,1	13,1 ± 0,1
Egle	NM	1,5 ± 0,1	34,3 ± 2,3	40,4 ± 0,1	23,8 ± 2,3
	Thermo-S	1,5 ± 0,1	37,9 ± 0,7	41,1 ± 0,4	19,5 ± 0,4
	Thermo-D	2,5 ± 0,2	38,0 ± 0,2	43,5 ± 0,1	15,9 ± 0,3

Varam redzēt, ka WTT koksnei salīdzinājumā ar NM koksni ir būtiski lielāks ekstraktvielu saturs. Bērza gadījumā ekstraktvielu saturs ir pat 10–12 reizes lielāks atkarībā no modificēšanas režīma. Priedes gadījumā tik būtiskas atšķirības nav novērojamas, bet jebkurā gadījumā tās ir pietiekami lielas (2,5–3,2 reizes lielāks ekstraktvielu saturs atkarībā no modificēšanas režīma). Ja salīdzina Thermo koksnes ekstraktvielu saturu ar NM skaidām, ir redzams, ka, modificējot pēc šīs metodes, atšķirības nav tik būtiskas. Intensīvākā režīma Thermo-D gadījumā ekstraktvielu ir tikai 1,5–2,0 reizes vairāk atkarībā no koka sugas, bet Thermo-S egles gadījumā to saturs ir vienāds. Bet jāņem vērā ir tas, ka, neskatoties uz līdzīgu ekstraktvielu saturu, to ķīmiskais sastāvs ir būtiski atšķirīgs [117-119]. Ekstraktvielu klātbūtne koksnes skaidās var ietekmēt KPK īpašības, jo ir noskaidrots, ka KPK ar izekstraģētām NM koksnes skaidām, uzlabojas mehāniskās īpašības, bet pasliktinās dimensionālā stabilitāte, ūdens rezistence un bioloģiskā izturība salīdzinājumā ar KPK ar neekstraģētām skaidām [47, 190]. Tas ir tāpēc, ka ekstraģētām skaidām ir vairāk brīvi pieejamu koksne esošo -OH grupu, kas palielina ūdens absorbciju, un nav mazmolekulāro savienojumu, kas darbojas kā plastifikatori [47]. Turklāt jāatzīmē, ka daļai NM koksnes ekstraktvielu piemīt hidrofobas un mikroorganismiem toksiskas īpašības [270]. Tā kā TM koksnei ekstraktvielu veids ir pilnīgi atšķirīgs no NM koksnes, tad

situācija šo skaidu gadījumā var būt arī savādāka. TM koksnei pārsvarā ir ūdenī šķīstošas ekstraktvielas, no kurām lielākā daļa ir organiskas skābes [10].

Termiskās modificēšanas rezultātā celulozes saturs koksnē ir palielinājies. Tas ir svarīgs aspekts arī KPK kontekstā, jo celuloze ir viens no galvenajiem armējošiem komponentiem, kas nosaka koksnes skaidu mehāniskās īpašības [28]. Bet ir jāņem vērā, ka arī celuloze termiskās apstrādes procesā tiek daļēji izmainīta. Ir noskaidrots, ka palielinās kristāliskuma pakāpe un samazinās vidējā polimerizācijas pakāpe [118, 271]. Salīdzinot celulozes daudzumu starp dažādām koka sugām, ir redzams, ka vismazāk celulozes ir eglē, bet arī šajā gadījumā to saturs skaidās termiskās modificēšanas rezultātā palielinās pārsvarā uz citu koksnes pamatkomponentu degradēšanās rēķina.

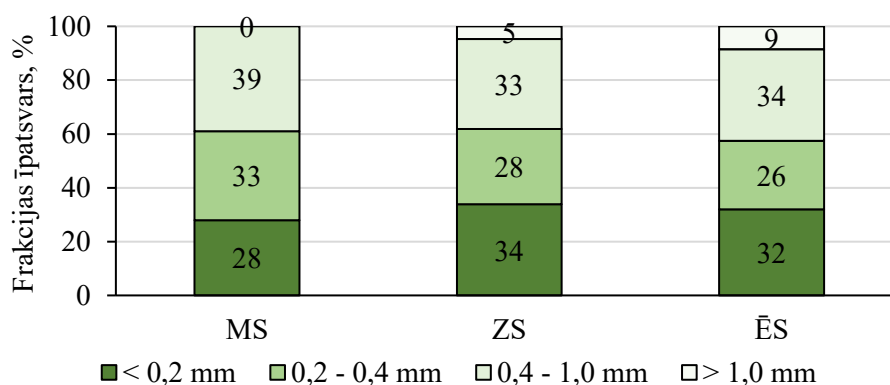
Lignīna saturs bērza skaidās pie vājākiem koksnes termiskās modificēšanas režīmiem (WTT 160/1 un WTT 170/1) ir samazinājies, bet pie stiprākā (WTT 170/3) atkal palielinājies, kas varētu būt skaidrojams ar to, ka sākotnēji notiek lignīna degradācija, veidojot fenola tipa savienojumus, kam seko lignīna šķērssaistīšanās reakcijas, kuras pārsvarā notiek ar hemiceluložu degradācijas produktiem, kā arī ar iepriekš izveidotajiem fenola tipa savienojumiem [10]. Ar to varētu izskaidrot arī ekstraktvielu satura samazināšanos pie stiprākajiem WTT režīmiem. Protams, liela ietekme ir arī hemiceluložu samazinājumam, uz kā rēķina palielinās citu koksnes komponentu saturs [10, 114]. Priedes un egles gadījumā, pastiprinoties apstrādes intensitātei, lignīna saturs vienmērīgi palielinās. Turklāt vienmērīgi palielinās arī ekstraktvielu daudzums. Līdzīga tendence ir novērojama abām termiskās modificēšanas metodēm. Ir zināms, ka skuju koku lignīns ir termiski stabilāks nekā lapu koku lignīns, kas arī var izskaidrot šādu vienmērīgu pieaugumu. Termiskā stabilitāte ir saistīta ar skuju koku lignīnā esošām termiski stabilākām gvajacil grupām [272]. Līdz ar to skuju kokos mazāk dominējoša varētu būt lignīna degradācija, bet pastiprināta varētu būt lignīna šķērssaistīšanās, kā arī hemiceluložu degradācija.

Apskatot un salīdzinot hemiceluložu saturu skaidās, varam redzēt, ka TM koksnes skaidām ir ievērojami mazāks hemiceluložu saturs. Bērzam stiprākā režīma gadījumā WTT 170/3 hemiceluložu saturs ir pat līdz 3,1 reizes mazāks nekā NM koksnei. WTT 170/3 priedes gadījumā samazinājums ir vēl būtiskāks (3,6 reizes mazāks). Apskatot visintensīvāko Thermo metodes režīmu Thermo-D, gan priedes, gan egles gadījumā samazinājums ir līdzīgs, bet nav pat tuvu WTT 170/3 režīmam. Thermo-D priedei un eglei attiecīgi ir 1,7 un 1,5 reizes mazāk hemiceluložu nekā NM koksnes gadījumā. Thermo-S eglei samazinājums ir vēl mazāks, kas liecina par to, ka šo skaidu gadījumā var gadīties, ka netiek nodrošināts pārāk būtisks uzlabojums KPK mitrumizturībā. Šie rezultāti norāda uz to, ka TM koksnes skaidas ir vairāk hidrofobas un mazāk spējīgas piesaistīt ūdeni, jo higrofilo hemiceluložu samazinājuma dēļ ir ievērojami samazinājies arī koksnē esošo -OH grupu skaits [273]. Turklāt samazinās arī šo skaidu polaritāte, kas var nodrošināt labāku savstarpējo mijiedarbību starp polimēra matricu un koksnes daļiņām. Līdz ar to no šiem rezultātiem varam secināt, ka, izmantojot TM koksnes skaidas KPK izgatavošanai, tām vajadzētu nodrošināt gan uzlabotu mitrumizturību, gan labākas mehāniskās īpašības. Par skaidu piemērotību KPK liecina arī iepriekš minētie faktori, tādi kā palielinātais celulozes un lignīna saturs, kā arī lielāka L/D attiecība. Turklāt ļoti svarīgs ir arī

koksnes atlikumu frakciju sastāvs, kas, kā iepriekš tika noskaidrots, TM koksnes atlikumu gadījumā ir vairāk piemērots KPK izgatavošanai.

3.1.3. TERMISKI MODIFICĒTAS KOKSNES ATLIKUMU VEIDA IETEKME

Lai noskaidrotu, kādi TM koksnes atlikumi bez dažādiem koksnes atgriezumiem vēl papildus veidojas TM koksnes dēļu rūpnieciskajā ražošanas procesā, tika apmeklēta AS *Stora Enso Latvija* TM koksnes ražotne, no kuras arī tika iegūti TM koksnes atlikumi. Šajā gadījumā tika iegūtas zāģskaidas un ēveļskaidas, kas ir veidojušās kokapstrādes procesos no TM (Thermo-D) priedes. Ķīmiskais sastāvs šiem atlikumiem ir pielīdzināms iepriekš aprakstītajam (skat. 3.1.2.), bet būtiskākās atšķirības varētu būt saistītas ar daļiņu izmēriem un L/D attiecību, kas arī tika izpētītas detalizētāk. Daļiņu izmēra sadalījums zāģskaidām un ēveļskaidām tika noteikts bez jebkādas papildus mehāniskas apstrādes, un rezultāti ir apkopoti 3.8 att.

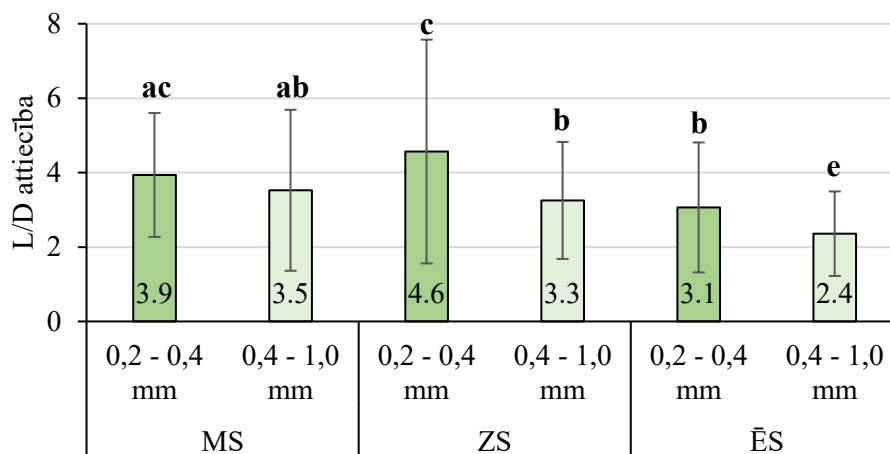


3.8. att. Skaidu izmēru sadalījums (%) Thermo-D priedei atkarībā no koksnes atlikumu veida (MS – skaidas iegūtas malšanas procesā, samaļot caur 1 mm sietu Thermo-D priedes atgriezumus, ZS – zāģskaidas un ĒS – ēveļskaidas)

Apskatot iegūtos rezultātus, ir redzams, ka koksnes atlikumi, kas veidojas TM koksnes dēļu ražotnē, ir pārsvarā ar izmēru < 1,0 mm. Turklāt aptuveni 60 % no skaidām ir ar izmēru < 0,4 mm. Tas nozīmē, ka šādi atlikumi jau varētu būt pilnīgi atbilstoši tālākai KPK izgatavošanai. Ņemot vērā, ka modificēšanas intensitāte būtiski ietekmē šos aspektus, tad vājāku režīmu gadījumā (piem., Thermo-S) pastāv iespēja, ka būs nepieciešama vēl papildus skaidu malšana. Izmantojot atlikumus no intensīvākas apstrādes, kas varētu būt WTT gadījumā, liels daļiņu īpatsvars varētu būt optimālajās izmēru robežās (līdz 0,7 mm), kam nebūtu vajadzīga nekāda papildus apstrāde [183]. Iespējama ir arī situācija, ka pietiekami labi izmantojamas varētu būt arī skaidas līdz 1,0 mm, jo optimālais izmērs TM skaidu gadījumā nav zināms, un tas var atšķirties no NM skaidām. Runājot par atšķirībām starp ēveļskaidām un zāģskaidām, ir redzams, ka atlikumu fracionālais sastāvs ir ļoti līdzīgs. Šie lielumi var nedaudz mainīties atkarībā no izmantotajām iekārtām, tehnoloģiskajiem parametriem, kā arī no koksnes īpatnībām (mitruma saturs, blīvums utt.) [270]. Bet vispārīgā situācija ir skaidra, ka šajos procesos veidojas pietiekami maza izmēra koksnes atlikumi.

Iepriekš tika noskaidrots, ka, vienādos apstākļos maļot TM un NM koksni, var iegūt lielāku L/D attiecību TM koksnes gadījumā. Bet nav skaidrs, kāda ir L/D attiecība TM koksnes

atlikumiem no zāģēšanas un ēvelēšanas procesiem. Ir zināms, ka vidējā L/D attiecība NM zāģskaidām parasti ir robežās starp 3–4 atkarībā no daļiņu izmēra, koka sugas un citiem faktoriem [28]. L/D attiecība dažādiem koksnes atlikumu veidiem, kas ir veidojušies rūpnieciskas mehāniskas apstrādes rezultātā no Thermo-D priedes dēļiem, ir atspoguļota 3.9 att.



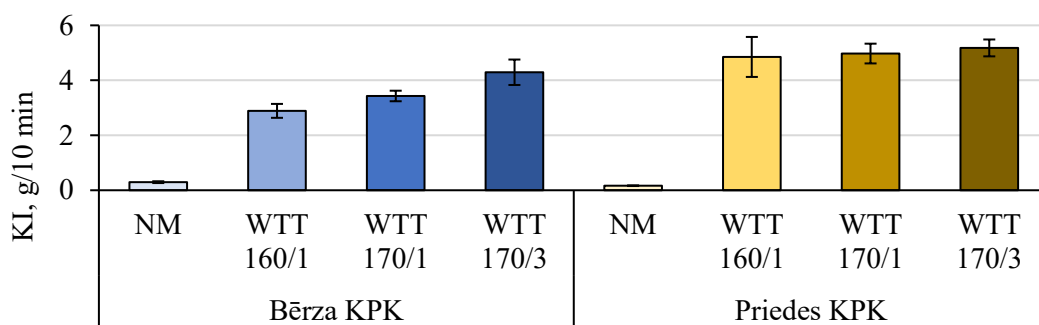
3.9. att. Garums/diametrs (L/D) attiecība Thermo-D priedes skaidu 0,2–0,4 mm un 0,4–1,0 mm izmēru frakcijām atkarībā no koksnes atlikumu veida (MS – skaidas iegūtas malšanas procesā, samāļot caur 1 mm sietu Thermo-D priedes atgriezumus, ZS – zāģskaidas un ĒS – ēvelskaidas); Starp paraugu sērijām ar vienādu burtu nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$)

Ēvelskaidām neatkarīgi no skaidu frakcijas ir vismazākā L/D attiecība salīdzinājumā ar citiem atlikumu veidiem. Šie rezultāti norāda uz to, ka ēvelskaidu gadījumā iegūtais KPK būs ar sliktākām mehāniskajām īpašībām, nekā tas būtu, ja tiktu izmantots cits koksnes atlikumu veids. Tas nenozīmē, ka ēvelskaidas nevar izmantot KPK izgatavošanā, bet tas nozīmē tikai to, ka šādi iegūtam KPK ir jāatrod atbilstošs pielietojums. Skaidu frakcijām ar izmēru 0,4–1,0 mm statistiski būtiskas atšķirības netika novērotas starp skaidām, kas iegūtas maļot koksnes atgriezumus, un zāģskaidām, bet toties skaidu frakcijai ar izmēru 0,2–0,4 mm L/D attiecība zāģskaidu gadījumā bija par 16 % lielāka. Tām vidējā L/D attiecība bija 4,6, kas ir ievērojami lielāka nekā NM koksnes atlikumiem (L/D attiecība ir 3 – 4). Tas liecina par to, ka, iespējams, arī no ražotnes nākušiem koksnes atlikumiem pastāv iepriekš novērotā sakarība, ka TM koksnes daļiņām ir lielāka L/D attiecība nekā NM koksnes daļiņām. Bet, lai to apgalvotu, būtu jāveic vēl papildus izpēte, kas konkrētā darba ietvaros nebija galvenā prioritāte. Salīdzinot skaidu frakciju ietekmi uz L/D attiecību, varam redzēt, ka arī zāģskaidu un ēvelskaidu gadījumā, samazinoties skaidu izmēram, L/D attiecība palielinās. Kopumā var secināt, ka, izmantojot zāģskaidas, var nodrošināt KPK ar visaugstāko izturību.

3.2. Termiski modificētas koksnes daļiņu ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām

Iepriekšējā apakšnodaļā tika raksturotas koksnes daļiņas, tagad ir jānoskaidro, kā šīs daļiņas ietekmē KPK īpašības. Jāatzīmē, ka vairākos koksnes daļiņām raksturīgajos parametros TM koksnes skaidas bija labākas un atbilstošākas KPK izgatavošanai nekā NM skaidas. Sākotnēji tika apskatīta TM koksnes skaidu vispārīga ietekme uz KPK īpašībām un salīdzināta ar referenci, kas šajā gadījumā ir KPK ar NM koksnes skaidām. Šo mērķu sasniegšanai tika izmantotas divas koka sugas (priede un bērzs), kuras abas tika modificētas atbilstoši WTT metodei trīs dažādos režīmos (WTT 160/1, WTT 170/1 un WTT 170/3). Visi izgatavotie KPK sastāvēja no 50 m.% koksnes daļiņām un 50 m.% PP. Koksnes daļiņas netika frakcionētas, bet to izmēru sadalījumu var apskatīt 3.5. att. Iegūtajiem KPK tika pārbaudītas reoloģiskās, fizikālās, mehāniskās un ekspluatācijas īpašības, lai noskaidrotu priekšrocības un trūkumus, kas piemīt KPK ar TM koksnes skaidām.

Viens no svarīgākajiem tehnoloģiskajiem parametriem ir **kausējuma indekss (KI)**, kas raksturo KPK reoloģiskās īpašības. No tā ir atkarīgs, kādas rūpnieciskās pārstrādes metodes ir izmantojama izstrādājumu izgatavošanai konkrēta materiāla gadījumā. Ja KI ir lielāks par 2,3 g/10 min, tad šo materiālu var izmantot izlietu produktu izgatavošanā, izmantojot spiedliešanas iekārtas. Ja KI ir lielāks par 0,1 g/10 min, tad var izmantot ekstrūderi dažādu profilu, cauruļu, dēļu u.c. līdzīgu produktu izgatavošanā. Savukārt, ja KI ir mazāks par 0,1 g/10 min, tad vienīgā šāda materiāla pārstrādes metode ir presēšana [27]. KI mērījumu rezultāti KPK ir atspoguļoti 3.10. att.

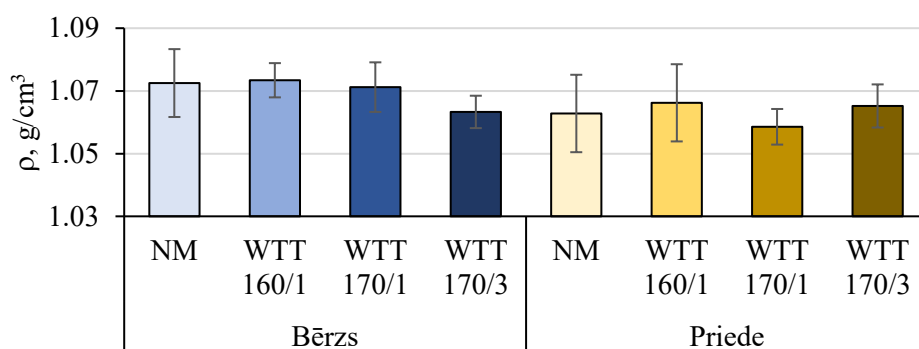


3.10. att. Kausējuma indekss (KI) KPK ar NM un WTT koksnes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP)

KPK ar NM koksnes skaidām KI ir salīdzinoši mazs. Bērza un priedes gadījumā KI vērtības attiecīgi ir 0,3 g/10 min un 0,2 g/10 min, kas liecina par to, ka pārstrādes iespējas šo kompozītu gadījumā ir ierobežotas bez lubrikantu pievienošanas. Toties KPK ar WTT koksnes skaidām KI vērtības ir ievērojami (vairāk nekā 10 reizes) lielākas, un līdz ar to šos KPK var pārstrādāt gan ar ekstrūzijas metodi, gan ar spiedliešanu, kas ļauj ievērojami palielināt produkcijas sortimentu. Iegūtos rezultātus var skaidrot ar to, ka WTT koksnes skaidām ir labāka mijiedarbība ar PP matricu, kas noved pie labākas daļiņu disperģēšanās polimērā (mazāki daļiņu aglomerātu), kā arī ļoti liela nozīme varētu būt ekstraktvielu daudzumam skaidās (skat. 3.2. tabulu), kuru klātbūtne skaidas un polimēra matricas robežvirsmā var veicināt KPK

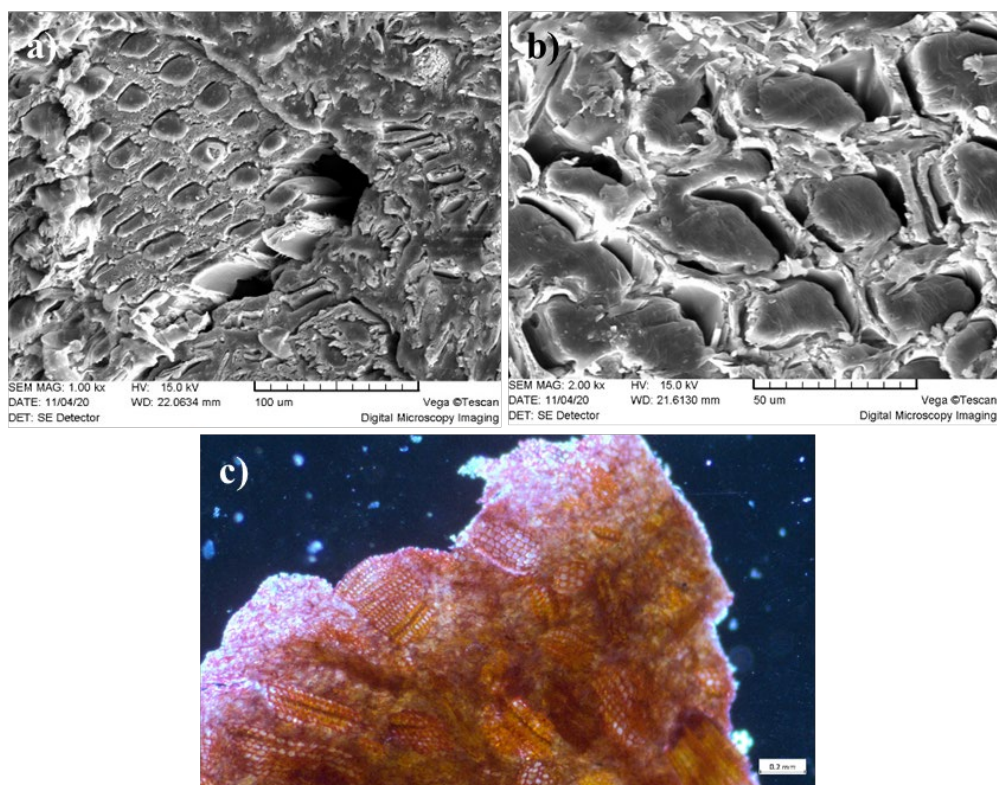
kausējuma tecētspējas palielināšanos [274]. Balstoties uz šiem rezultātiem, svarīgi ir pieminēt arī to, ka KPK ar WTT koksnes skaidām ir iespēja palielināt skaidu saturu kompozītā, vienlaicīgi saglabājot pietiekami labu kompozīta kausējuma tecētspēju. Spriežot pēc literatūras datiem, KI strauji samazinās (aptuveni par 25 %), palielinot skaidu saturu KPK par 10 m.%, bet, tā kā šiem kompozītiem ir pietiekami liels KI, tad pastāv iespēja, ka pie lielāka koksnes skaidu satura joprojām būs laba materiāla pārstrādājamība un nebūs nepieciešamas papildus piedevas [275]. Apskatot WTT apstrādes intensitātes radīto ietekmi uz KPK tecētspēju, var secināt, ka bērza gadījumā tai ir būtiska ietekme, un, palielinoties termiskās modificēšanas intensitātei, palielinās tecētspēja. Bet priedes gadījumā nav novērojama statistiski būtiska atšķirība starp dažādiem WTT koksnes režīmiem.

Ļoti svarīgs jebkura materiāla fizikāls raksturlielums ir **blīvums**, kas dod informāciju gan par potenciālā produkta svaru, gan par tā mehānisko izturību. Blīvums KPK ar priedes un bērza skaidām atkarībā no koksnes termiskās modificēšanas intensitātes ir apkopots 3.11. att.



3.11. att. KPK blīvums (ρ) NM un WTT koksnes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP)

Iegūtie rezultāti norāda uz to, ka blīvums visos gadījumos ir ļoti līdzīgs, un nav novērojamas statistiski būtiskas atšķirības ne starp koka sugām, ne starp modificēšanas intensitātēm vienas koka sugas ietvaros. Vienīgais izņēmums ir KPK ar WTT 170/3 bērza skaidām, kura gadījumā ir statistiski būtiski mazāks blīvums. Samazināts KPK blīvums šajā gadījumā varētu būt skaidrojams ar to, ka TM koksnei, palielinoties modificēšanas intensitātei, samazinās koksnes vielas blīvums, kā arī samazinās virsmas enerģija, kas var pasliktināt tās slapēšanas spēju un līdz ar to arī polimēra kausējuma iekļūšanu koksnes struktūrā [276, 277]. Interesanti ir tas, ka, lai arī abām koka sugām ir ļoti atšķirīgi blīvumi (bērzs $\sim 0,65 \text{ g/cm}^3$ un priede $\sim 0,50 \text{ g/cm}^3$), iegūto KPK blīvums nav būtiski atšķirīgs un ir aptuveni $1,06\text{--}1,07 \text{ g/cm}^3$ robežās. Tā kā paša PP blīvums ir tikai $0,89 \text{ g/cm}^3$, tad tas nozīmē, ka KPK izgatavošanas laikā PP kausējums iekļūst koksne esošajos tukšumos, tādā veidā ievērojami palielinot materiāla blīvumu un pietuvinot to koksnes vielas blīvumam. PP iekļūšana koksnes struktūrā ir novērota jau iepriekš [83]. Bet arī promocijas darbā tā tika pierādīta, analizējot KPK paraugus skenējošā elektronu mikroskopā (SEM) un caurejošās gaismas mikroskopā. Iegūtie attēli ir apskatāmi 3.12. att. Attēlos ir redzama situācija KPK ar NM priedes skaidām, bet tā bija līdzīga visiem KPK neatkarīgi no koka sugas un modificēšanas režīma.



3.12. att. KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) struktūra skenējošajā elektronu mikroskopā uzņemta pie $1000\times$ (a) un $2000\times$ (b) palielinājuma un atstarotās gaismas mikroskopā uzņemta pie $50\times$ palielinājuma (c)

Apskatot SEM attēlu (skat. 3.12 a att.), ir redzams, ka praktiski visi koksne esošie lumeni ir aizpildīti ar PP, kas arī izskaidro salīdzinoši lielo KPK blīvumu. Turklāt ir redzams arī tas, ka mijiedarbība starp koksnes šūnu sienīņu un PP ir salīdzinoši vāja, jo ir redzamas plaisas starp abām sastāvdaļām (skat. 3.12 b att.), kuras ir veidojušās atdzišanas rezultātā, sarūkot PP. Apskatot caurejošās gaismas mikroskopa attēlu (skat. 3.12.c att.), ir redzams, ka koksnes lumenu aizpildīšanās ir ļoti vienmērīga viscaur materiālam. Šie rezultāti nozīmē to, ka būtiskas atšķirības KPK blīvumā nevar sagaidīt izmantojot, piemēram, pēc iespējas atšķirīgāka blīvuma koksni. Vienīgais veids, kā būtiski var izmainīt KPK blīvumu, ir piedevu pievienošana. Piemēram, lai blīvumu samazinātu, būtu jāpievieno putojošas piedevas vai fizikāli jāievada gāze, bet, lai blīvumu palielinātu, būtu jāpievieno neorganiskas pildvielas. Jāpiemin arī tāds fakts, ka, ja tiek izmantota mazāka blīvuma koksne, tad tas nozīmē, ka vairāk polimēra kausējuma tiek patērēts koksnes tukšumu aizpildīšanai, kā rezultātā var būt lielākas grūtības šādos gadījumos iegūt KPK ar ļoti lielu koksnes saturu.

Mehāniskās īpašības ir ļoti būtiskas KPK, jo lielākā daļa produktu, ko izgatavo no tiem, tiek pakļauti mehāniskai slodzei ekspluatācijas laikā. Kā pirmo apskatīsim lieci un ar to saistītos raksturlielumus. Iegūtie rezultāti ir atspoguļoti 3.3. tabulā. Iekavās norādītās procentuālās vērtības parāda konkrētā raksturlieluma relatīvo palielinājumu vai samazinājumu katras koka sugas ietvaros, salīdzinot WTT režīmus ar NM.

3.3. tabula

Lieces īpašības (lieces stiprība (σ_L), relatīvā deformācija liecē pie maksimālās stiprības (ε_L), lieces elastības modulis (E_L)) PP un koksnes polimēra kompozītiem ar NM un WTT koksnes skaidām; (skaidas m.% : PP m.%);

(+ palielināšanās/ - samazināšanās pret KPK ar NM koksnes skaidām)

* nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$) salīdzinājumā ar NM

Modificēšanas režīms		σ_L , MPa	ε_L , %	E_L , GPa
PP (0:100)	-	45,1 ± 1,4	5,9 ± 0,2	1,5 ± 0,1
Bērza KPK (50:50)	NM	37,1 ± 1,2	1,8 ± 0,2	3,5 ± 0,1
	WTT 160/1	38,3 ± 0,8 (+3 %)	1,6 ± 0,1 (−10 %)	3,9 ± 0,1 (+11 %)
	WTT 170/1	40,3 ± 1,5 (+9 %)	1,5 ± 0,1 (−17 %)	4,3 ± 0,2 (+24 %)
	WTT 170/3	38,8 ± 2,4 (+5 %*)	1,3 ± 0,1 (−28 %)	4,2 ± 0,2 (+21 %)
Priedes KPK (50:50)	NM	35,5 ± 0,8	1,8 ± 0,1	3,3 ± 0,1
	WTT 160/1	37,1 ± 0,8 (+5 %)	1,7 ± 0,1 (−5 %*)	3,7 ± 0,1 (+11 %)
	WTT 170/1	38,7 ± 0,9 (+9 %)	1,6 ± 0,1 (−12 %)	4,1 ± 0,2 (+22 %)
	WTT 170/3	43,3 ± 2,0 (+22 %)	1,3 ± 0,1 (−29 %)	4,6 ± 0,2 (+38 %)

Apskatot iegūtos rezultātus, var redzēt, ka visos gadījumos KPK ar WTT koksnes skaidām ir lielāka lieces stiprība (σ_L), mazāka relatīvā deformācija liecē pie maksimālās stiprības (ε_L) un lielāks lieces elastības modulis (E_L) nekā atbilstošajiem KPK ar NM koksnes skaidām. Tas ir izskaidrojams ar to, ka starp WTT koksnes skaidām un PP matricu ir uzlabota savietojamība, kā rezultātā ir izveidojies labāks kontakts un līdz ar to vairāk fizikālas dabas saites, kuras apgrūtina skaidas izraušanos no PP matricas (nepieciešama lielāka enerģija). Savu ietekmi, iespējams, dod arī labāka koksnes daļiņu disperģēšanās, kas nodrošina vienmērīgāku daļiņu izkliedi, un tā rezultātā efektīvāku spriegumu pārneši. Visbūtiskāko ietekmi šādi uzlabojumi parasti atstāj uz materiāla stingumu, ko labi atspoguļo ievērojamais ε_L vērtības samazinājums un E_L vērtības pieaugums. Līdzīgus novērojumus, ka lieces modulis būtiski uzlabojas, bet mazākā mērā vai vispār neuzlabojas lieces stiprība, ir publicēti saistībā ar KPK, kas ir izgatavoti no ķīmiski modificētām skaidām [278]. Šajā pētījumā koksnes daļiņām tika samazināta to polaritāte, modificējot OH grupas vai aizvācot higroskopiskās koksnes komponentes. Kā vēl viens ietekmējošais faktors uzlabotām mehāniskajām īpašībām WTT koksnes skaidu gadījumā varētu būt skaidu izmērs, jo, apskatot 3.5. att., varam redzēt, ka WTT koksnes daļiņas ir ar būtiski mazāku izmēru (lielāku īpatnējo virsmu) nekā NM koksnes daļiņas, kas papildus var uzlabot lieces īpašības KPK ar WTT koksnes skaidām. Turklāt, kā iepriekš tika noskaidrots, mazāka izmēra daļiņām ir arī labāka L/D attiecība (skat. 3.7. att.), kas arī noteikti veicināja labākus mehāniskos rādītājus TM koksnes skaidu gadījumā. TM koksnes daļiņu izmēra ietekmes nozīmība uz KPK īpašībām promocijas darba turpinājumā (3.3. apakšnodaļā) tiks vēl analizēta detalizētāk.

Apskatot WTT režīmu ietekmi uz lieces īpašībām, redzam, ka vislabākās KPK lieces īpašības uzrādīja KPK ar WTT 170/1 bērza skaidām un KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām. Saistībā ar WTT apstrādes intensitātēm ir novērojama tendence, ka palielinoties WTT režīma

stiprībai, palielinās KPK lieces stiprība un elastības modulis, bet samazinās deformācijas spēja. Vienīgais izņēmums ir KPK ar WTT 170/3 režīma bērza skaidām, kura gadījumā bez deformācijas samazināšanās ir novērojama arī lieces stiprības un moduļa samazināšanās salīdzinājumā ar WTT 170/1 režīmu. Tas varētu būt izskaidrojams ar to, ka šis termiskās modificēšanas režīms ir pārāk intensīvs, kā rezultātā ir ievērojami izmainījusies bērza koksnes skaidu mehāniskā stiprība, ko var izraisīt celulozes polimerizācijas pakāpes samazināšanās un struktūras izmaiņas [271]. Savukārt ļoti labās īpašības KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām varētu būt saistītas ar ļoti labu koksnes skaidas un PP matricas mijiedarbību, un tajā pašā laikā pietiekamu skaidu stiprību. Rezultāti norāda arī uz to, ka viens no galvenajiem faktoriem, kas uzlabo lieces īpašības, ir savstarpējās mijiedarbības uzlabošanās starp skaidām un polimēru, bet mazāka ietekme ir skaidu izmēram, jo pie dažādiem WTT režīmiem skaidu izmēra sadalījums bija salīdzinoši līdzīgs (skat. 3.5. att.), bet lieces īpašības bija būtiski atšķirīgas. Lieces īpašības tika pārbaudītas arī PP stienveida paraugiem, lai noskaidrotu tendences, kas pēc literatūras apskata bija neviennozīmīgas, piemēram, kā mainās lieces stiprība, ievadot polimērā NM koksnes skaidas. No iegūtajiem rezultātiem redzam, ka, ievadot PP 50 m.% skaidas, lieces stiprība un relatīvā deformācija liecē pie maksimālās stiprības samazinās, bet lieces elastības modulis palielinās. Līdzīgā veidā ir apkopoti arī triecienizturības (A) un mikrociētības (MH) rezultāti, kas ir attēloti 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Triecienizturība (A) un mikrociētība (MH) polipropilēnam un koksnes polimēra kompozītiem ar NM un WTT koksnes skaidām; (skaidas m.% : PP m.%)

(+ palielināšanās/ - samazināšanās pret KPK ar NM koksnes skaidām)

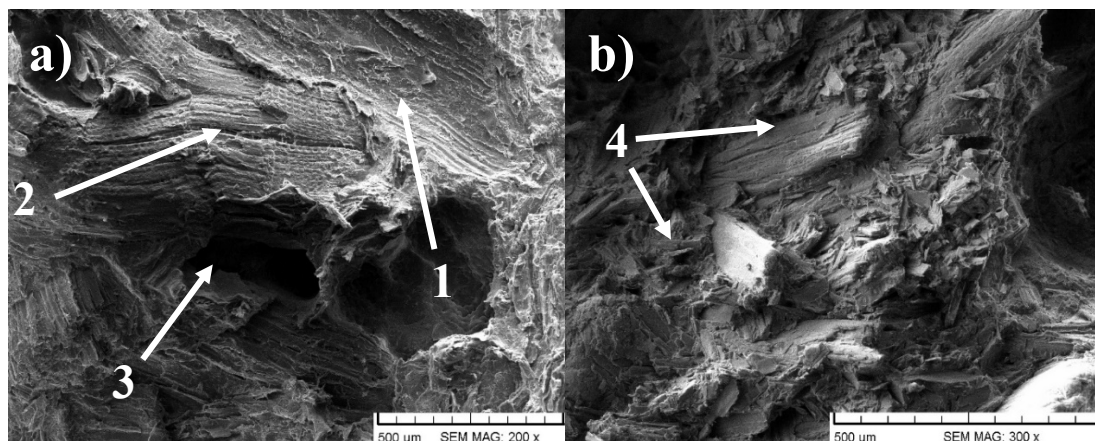
* nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$) salīdzinājumā ar NM

Modificēšanas režīms		A, kJ/m ²	MH, MPa
PP (0:100)	-	Nesalūza	110 ± 9
	NM	5,5 ± 0,4	108 ± 16
Bērza KPK (50:50)	WTT 160/1	4,9 ± 0,7 (-11 %)	130 ± 9 (+20 %)
	WTT 170/1	4,6 ± 0,4 (-16 %)	129 ± 12 (+19 %)
	WTT 170/3	3,8 ± 0,6 (-30 %)	130 ± 12 (+20 %)
	NM	4,6 ± 0,5	109 ± 11
Priedes KPK (50:50)	WTT 160/1	4,2 ± 0,4 (-7 %*)	117 ± 14 (+8 %*)
	WTT 170/1	4,2 ± 0,5 (-9 %*)	130 ± 13 (+20 %)
	WTT 170/3	3,5 ± 0,3 (-23 %)	139 ± 14 (+28 %)

Ievadot PP matricā NM koksnes skaidas, ievērojami pasliktinās triecienizturība, bet būtiska ietekme uz mikrociētību nav novērojama. Analizējot TM skaidu ietekmi uz KPK īpašībām, ir redzams, ka WTT koksnes skaidu gadījumā ir pasliktināta triecienizturība, bet uzlabota mikrociētība salīdzinājumā KPK ar NM koksnes skaidām. Palielinot WTT režīma intensitāti, šāda tendence, kopumā pastiprinās. Vienīgais izņēmums ir KPK ar WTT bērza skaidām, kur mikrociētība būtiski neizmainās, palielinot modificēšanas intensitāti. Mikrociētība ir ļoti atkarīga no daļiņu izmēra. Ir noskaidrots, ka mazāka izmēra daļiņas būtiskāk uzlabo polimēra

matricas mikrocietību [276]. Kā iepriekš tika noskaidrots, TM skaidām ir lielāks maza izmēra daļiņu īpatsvars. Šis aspekts, visticamāk, ir arī noteicošais, kāpēc, ievadot polimēra matricā TM skaidas, ir novērojams būtiskāks uzlabojums KPK mikrocietībā nekā NM skaidu gadījumā. Turklāt, spriežot pēc bērsa KPK rezultātiem, ja ir sasniegts kaut kāds noteikts mazo daļiņu īpatsvara apjoms, tad tālāk, samazinot daļiņu izmēru, vairs nav novērojams nekāds uzlabojums. Savu ietekmi uz mikrocietību rada arī uzlabotā savstarpējā mijiedarbība starp koksnes skaidām un polimēra matricu, jo, piemēram, mikrocietība uzlabojas arī tādā gadījumā, ja izmanto starpfāžu modifikatoru [279]. Bet uzlabojums drīzāk ir saistīts nevis ar adhēzijas uzlabošanu, bet ar vienmērīgāku daļiņu disperģēšanos polimērā. Triecienizturības pasliktināšanos TM skaidu gadījumā var izskaidrot ar adhēzijas uzlabošanu starp skaidu un PP matricu, kuras rezultātā materiāls kļūst stingāks, bet trauslāks (mazāk spējīgs deformēties, skat. 3.3. tabulā ϵ_L vērtības). Līdz ar to lielāka daļa trieciena enerģijas tiek patērēta tieši materiāla sagraušanai, un tikai niecīga enerģijas daļa tiek izkliedēta materiāla deformēšanai. Otrs ietekmējošais faktors varētu būt koksnes daļiņu izmērs, bet to ietekmi uz triecienizturību apskatīsim 3.3. apakšnodaļā.

Izmantojot SEM, tika uzņemti attēli KPK triecienizturības paraugiem to lūzuma vietās ar mērķi mēģināt noskaidrot KPK sagraušanas mehānismu gan NM, gan TM koksnes skaidu gadījumā.



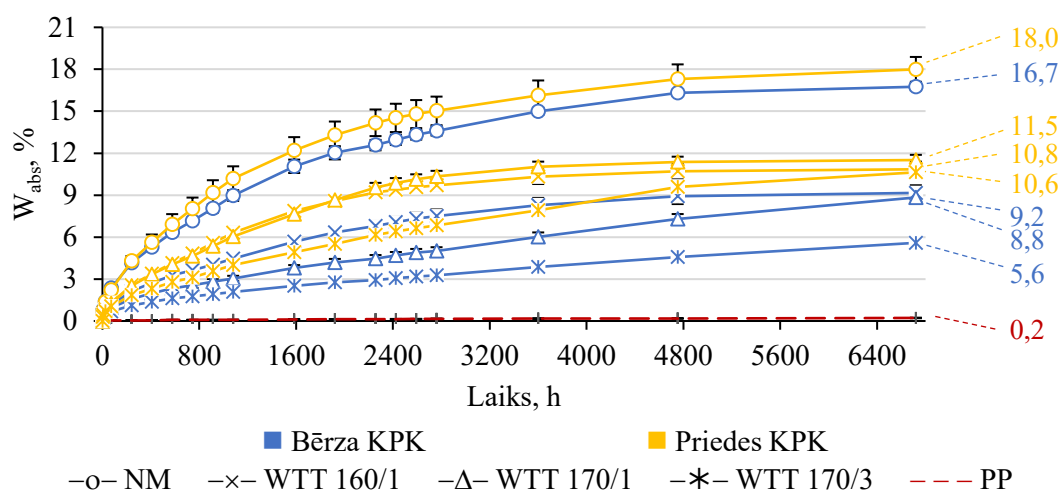
3.13. att. Triecienizturības paraugu lūzuma vietu SEM attēli:

- a) KPK ar NM priedes koksnes skaidām (uzņemts pie $200 \times$ palielinājuma),
- b) KPK ar WTT 170/3 priedes koksnes skaidām (uzņemts pie $300 \times$ palielinājuma)

Apskatot 3.13. att., varam redzēt, ka situācija starp KPK ar NM priedes skaidām (a) un KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām (b) dažos aspektos atšķiras, bet kopumā sagraušanas mehānisms ir līdzīgs. Sākotnēji apskatot katru situāciju atsevišķi, redzams, ka KPK ar NM koksnes skaidām (skat. 3.13 a att.) vājākā vieta kompozītā ir tieši robežvirsmā starp koksnes daļiņām un polimēra matricu. Par to liecina vairākas attēlā norādītās vietas 1–3. Ar ciparu 1 ir parādīta vieta, kur ir atradies koksnes daļiņa, jo polimēra matricā ir palicis izteikts skaidas nospiedums. Šī daļiņas būtu redzama, apskatot pretējo lūzuma vietu konkrētajam paraugam. Cipars 2 norāda uz vietu, kur ir novērojama līdzīga situācija, bet šajā gadījumā skaida ir palikusi polimēra šajā pusē. Turklāt, apskatot skaidu detalizētāk, varam redzēt, ka tā ir pilnībā atsegta un pat ir redzama koksnei raksturīgā struktūra, kas norāda uz ļoti vāju adhēziju starp koksnes daļiņu un PP

matricu. Ar ciparu 3 ir attēlota vēl viena vieta, kas norāda uz vājo adhēziju. Šeit ir bijusi skaida, bet, paraugam sagraustot, tā ir izrauta, atstājot PP matricā caurumu. Salīdzinoši līdzīga situācija ir KPK ar WTT 170/3 koksnes skaidām (skat. 3.13 b att.). Arī šajā gadījumā vajākā vieta kompozītā ir robežvirsmā starp koksnes daļiņu un PP matricu. Par to liecina ar ciparu 4 atzīmētās vietas, kurās ir redzami atsegti WTT skaidu gali. Var redzēt, ka atsegtās skaidas ir vairāk noklātas ar polimēru (mazāk tīras), kā tas ir NM gadījumā. Tas norāda uz uzlabotu adhēziju starp abām komponentēm. Kopumā no iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka KPK sagraušanas mehānisms ir saistīts ar vājo adhēziju starp koksnes daļiņām un PP matricu, kuras rezultātā skaida tiek izrauta no polimēra matricas, un materiāls sagraust. Jāatzīmē, ka nevienā no gadījumiem netika novērota skaidu pārlūšana.

KPK pārsvarā izmanto produktu ražošanai, kas ir paredzēti lietošanai ārtelpā, kā dārza mēbeles, terases dēļi, sētas u.c. Tāpēc ļoti svarīgas ir KPK īpašības, kas raksturo **izturību pret ūdeni**. Salīdzinājumā ar monolītu koksnī kopumā KPK ir būtiski samazināta ūdens absorbcija un briešana ūdens ietekmē, bet joprojām tā nav pilnībā novērsta. Arī šiem materiāliem ūdens klātbūtne izmaina lielāko daļu to īpašības un turklāt veido labvēlīgu vidi mikroorganismu attīstībai, kas var novest pie materiāla priekšlaicīgas bionodārdīšanās.

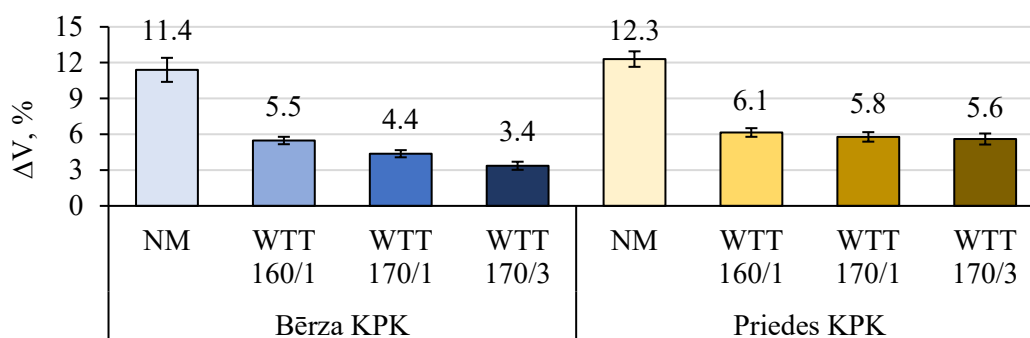


3.14. att. Ūdens absorbcijas dinamika PP un KPK ar NM un WTT koksnes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP)

Rezultāti par PP un KPK ūdens absorbciju ir apkopoti 3.14. att. Apskatot sarkano līkni, varam redzēt, ka PP absolūtais mitruma saturs (W_{abs}) pēc 280 dienām ūdenī ir tikai ~0,2 %, kas ir šim polimēram atbilstošs, ņemot vērā, ka tā makromolekulā nav polāru grupu. Ievadot PP matricā koksnes skaidas, var redzēt, ka situācija būtiski izmainās. KPK ar 50 m.% koksnes skaidām ir aptuveni 90 reizes lielāks absolūtais mitrums pēc 280 dienām ūdenī, sasniedzot attiecīgi 16,7 % un 18,0 % bērza un priedes gadījumā. Tas liecina par to, ka lielākā daļa koksnes daļiņas nav pilnībā iekapsulētas polimēra matricā, kā arī, spriežot pēc absorbcijas dinamikas, ūdens ilgākā laika periodā ir spējīgs difundēt cauri polimēra kārtiņai, kas nosedz skaidas. Jebkurā gadījumā ūdens absorbcijas process, līdz tiek sasniegts maksimāli iespējamais ūdens saturs, ir ļoti ilgs, jo, kā redzams, tikai pēc 280 dienām NM skaidu gadījumā KPK jau gandrīz ir sasniedzis līdzsvara stāvokli. Cita sastāva KPK gadījumā līdzsvara stāvoklis tiek sasniegts

ātrāk, bet joprojām tas ir ilgāk nekā 120 dienas [166]. TM skaidu ievadīšana PP matricā ievērojami samazina KPK ūdens absorbcijas maksimālo vērtību, kā arī absorbcijas tempu. Pēc 280 dienām ūdenī KPK ar WTT koksnes skaidām atkarībā no koka sugas un modificēšanas intensitātes ir aptuveni 2–3 reizes mazāks W_{abs} nekā KPK ar NM skaidām. Turklāt ūdens absorbcija samazinās, palielinot modificēšanas režīma intensitāti. Iegūtos rezultātus var izskaidrot ar pašu WTT skaidu mazāku ūdens absorbcijas spēju (uz hemiceluložu satura samazinājuma rēķina), kā arī ar labāku skaidas un PP matricas savstarpējo mijiedarbību, kas veicina efektīvāku koksnes daļiņu disperģēšanos un iekapsulēšanos polimēra matricā. Savu ietekmi uz ūdens absorbciju rada arī atšķirīgais daļiņu izmērs, kas visbūtiskāk varētu ietekmēt tieši ūdens absorbcijas ātrumu [280]. Ja salīdzina ūdens absorbcijas maksimālās vērtības, tad redzam, ka pie ļoti ilgiem mērcēšanas apstākļiem vairs nav novērojama tik būtiska atšķirība starp termiskās modificēšanas intensitātēm. Šie rezultāti norāda uz to, ka modificēšanas intensitātei ir lielāka ietekme uz ūdens absorbcijas ātrumu, nevis uz maksimālo uzņemto ūdens daudzumu, kas liek domāt, ka starp režīmiem lielāka loma KPK ūdens izturības nodrošināšanai ir uzlabotai savietojamībai, nevis pašu skaidu samazinātai ūdens absorbcijai.

Apskatot ūdens absorbcijas rezultātā izraisīto KPK tilpuma izmaiņu pēc 150 dienu izturēšanas ūdenī (skat. 3.15. att.), varam redzēt, ka ir līdzīgas tendences iepriekš apskatītajai ūdens absorbcijai. Šajā gadījumā, izmantojot WTT koksnes skaidas, KPK tilpuma izmaiņa salīdzinājumā ar NM koksnes skaidām pildītu KPK samazinājās 2,0–3,4 reizes atkarībā no WTT režīma un koka sugas. Tilpuma izmaiņas KPK rodas, birstot koksnes skaidām, kā rezultātā birst arī pats kompozīts. Nopietna problēma var rasties mitra KPK žūšanas procesā, kad notiek skaidu rukušana, jo, vājās adhēzijas dēļ, var veidoties tukšumi starp polimēru un sarukušo skaidu, kas noved pie mehānisko īpašību pasliktināšanās.

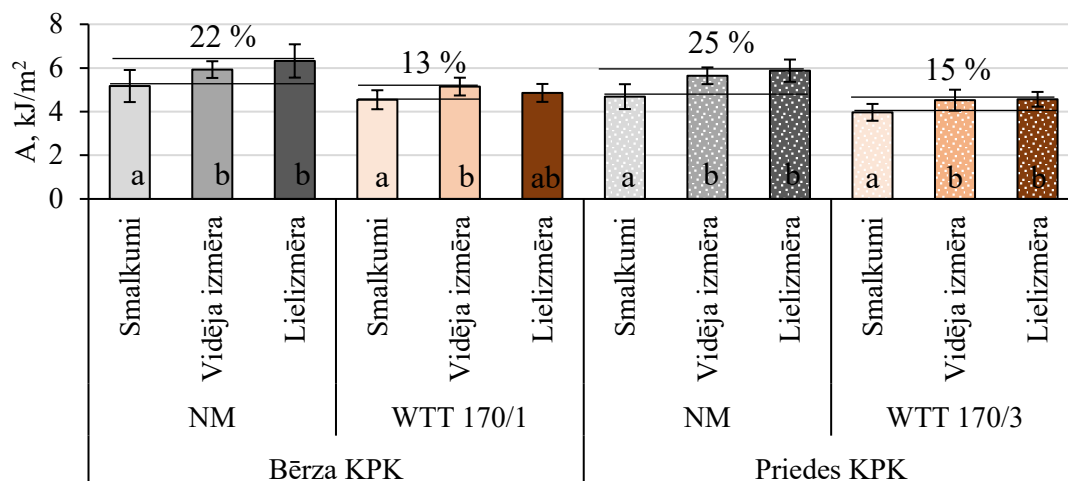


3.15. att. Tilpuma izmaiņas (ΔV) KPK ar NM un WTT koksnes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) pēc 150 dienu izturēšanas ūdenī

3.3. Koksnes daļiņu izmēra ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām

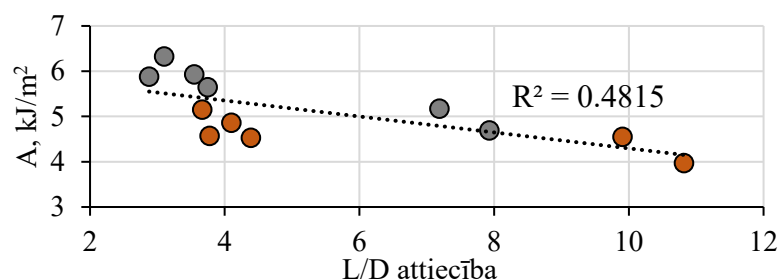
Iepriekšējā apakšnodaļā bieži tika pieminēts, ka koksnes daļiņu izmēri var ietekmēt, kādu konkrētu KPK īpašību. NM koksnes gadījumā daļiņu izmēru ietekme uz KPK īpašībām ir relatīvi daudz pētīta, bet informācija par TM koksnes daļiņu izmēru ietekmi ir minimāla [28, 184-186]. Tāpēc tika izgatavoti KPK, izmantojot dažāda izmēra skaidu frakcijas (smalkumi: <

0,2 mm; vidēja izmēra: 0,2–0,4 mm; lielizmēra: 0,4–1,0 mm), kuru īpatsvars pēc dēļu koksnes malšanas ir attēlots 3.6. att. Katras izmantotās skaidu frakcijas garuma/diametra (L/D) attiecība ir atspoguļota 3.7. att. Koksnes daļiņu ietekmi uz KPK īpašībām tika pārbaudīta WTT 170/1 bērza un WTT 170/3 priedes gadījumā, jo šie režīmi, ņemot vērā iepriekš aprakstītos rezultātus, katrai koka sugai WTT metodes gadījumā ir uzskatāmi par optimāliem mitrumizturīgu KPK iegūšanai. Tika pārbaudīta skaidu izmēra ietekme uz KPK mehāniskajām un fizikālajām īpašībām, kuras var tikt ietekmētas atkarībā no skaidu izmēra. Triecienizturības rezultāti ir atspoguļoti 3.16. att.



3.16. att. Koksnes daļiņu izmēra ietekme uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) triecienizturību (A); Smalkumi: < 0,2 mm; vidēja izmēra: 0,2–0,4 mm; lielizmēra: 0,4–1,0 mm; Starp paraugu sērijām vienas grupas ietvaros ar vienādu burtu nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$)

Apskatot iegūtos rezultātus, varam redzēt, ka koksnes daļiņu izmēri ietekmē KPK triecienizturības vērtības, un ir novērojama tendence, ka, jo mazāka izmēra koksnes daļiņas, jo sliktāka KPK triecienizturība. ņemot vērā rezultātu izkliedi, nevienā no gadījumiem nav statistiski būtisku atšķirību ($p > 0,05$) starp vidēja izmēra skaidām un lielizmēra skaidām. Tas ir skaidrojams ar salīdzinoši līdzīgām L/D attiecībām (skat. 3.7. att.). Savukārt smalkumiem ir lielākā L/D attiecība un tajā pašā laikā mazākais daļiņu izmērs, kas nodrošina tām lielāku robežvirsmu ar polimēra matricu un vairāk ierobežo polimēra makromolekulu kustību. Tā rezultātā KPK ir mazāk spējīgi deformēties, un tāpēc lielākā trieciena enerģijas daļa tiek patērēta materiāla sagraušanai. Turklāt mazāka izmēra daļiņu gadījumā kompozītā veidojas arī vairāk potenciālas mikroplaisu veidojošas vietas, kuras atrodas skaidu galos [281]. Runājot par L/D attiecības ietekmi uz triecienizturību, 3.17. att. ir redzams, ka ir vidēja korelācija starp abiem parametriem.



3.17. att. Korelācija starp triecienizturību un L/D attiecību KPK ar NM (●) un WTT (●) koksnes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP)

Ja salīdzina skaidu izmēra ietekmi NM un WTT koksnes skaidu gadījumā, ir redzams (skat. 3.16. att.), ka KPK ar WTT skaidām ir novērojama mazāka triecienizturības vērtību atšķirība konkrētajā skaidu izmēra diapazonā. WTT gadījumā triecienizturības vidējo vērtību atšķirības vienas sērijas ietvaros ir līdz 13 % un 15 % attiecīgi bērza un priedes gadījumā. KPK ar NM koksnes skaidām atšķirības ir būtiskākas, proti, 22 % un 25 % attiecīgi bērzam un priedei. Rezultāti norāda uz to, ka TM skaidu gadījumā, iespējams, nav nepieciešams atdalīt kādu konkrēta izmēra skaidu frakciju, jo ir salīdzinoši neliela ietekme uz triecienizturību. Bet, tā kā daļiņu izmērs var ietekmēt arī citas KPK īpašības, tad šādu secinājumu vēl nevar izteikt.

3.5. tabula

Koksnes daļiņu izmēra ietekme uz KPK lieces īpašībām (lieces stiprība (σ_L), relatīvā deformācija liecē pie maksimālās stiprības (ϵ_L), lieces elastības modulis (E_L))
(+ palielināšanās/ - samazināšanās pret KPK ar skaidu frakciju < 0,2 mm)

* nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$)

	Skaidu frakcija, mm	σ_L , MPa	ϵ_L , %	E_L , GPa
NM bērza KPK	< 0,2	39,6 ± 0,8	1,6 ± 0,1	3,6 ± 0,2
	0,2 – 0,4	38,7 ± 0,7 (–2 %)	1,8 ± 0,1 (+12 %)	3,5 ± 0,1 (–2 %*)
	0,4 – 1,0	35,2 ± 1,4 (–11 %)	2,2 ± 0,1 (+34 %)	2,9 ± 0,2 (–20 %)
WTT 170/1 bērza KPK	< 0,2	38,2 ± 0,8	1,4 ± 0,0	4,0 ± 0,2
	0,2 – 0,4	38,6 ± 0,8 (+1 %*)	1,5 ± 0,1 (+4 %*)	4,0 ± 0,2 (0 %*)
	0,4 – 1,0	38,7 ± 1,0 (+1 %*)	1,5 ± 0,1 (+6 %*)	4,0 ± 0,1 (0 %*)
NM priedes KPK	< 0,2	37,3 ± 1,0	1,4 ± 0,0	3,7 ± 0,2
	0,2 – 0,4	37,1 ± 0,9 (–1 %*)	1,9 ± 0,1 (+30 %)	3,5 ± 0,2 (–5 %)
	0,4 – 1,0	35,0 ± 0,8 (–6 %)	2,2 ± 0,1 (+54 %)	3,0 ± 0,1 (–19 %)
WTT 170/3 priedes KPK	< 0,2	39,4 ± 0,9	1,2 ± 0,1	4,3 ± 0,2
	0,2 – 0,4	39,5 ± 0,9 (0 %*)	1,3 ± 0,1 (+12 %)	4,2 ± 0,2 (–2 %*)
	0,4 – 1,0	38,4 ± 0,9 (–3 %)	1,5 ± 0,1 (+29 %)	3,9 ± 0,2 (–9 %)

Koksnes daļiņu izmēra ietekme uz lieces īpašībām ir apkopota 3.5. tabulā. Lai lieces rezultāti būtu vieglāk uztverami un varētu spriest par tendencēm, tika salīdzinātas KPK īpašības smalkumu (< 0,2 mm) gadījumā ar KPK īpašībām pārējo koksnes skaidu frakciju gadījumā

(vidēja izmēra: 0,2–0,4 mm un lielizmēra 0,4–1,0 mm). Šie rezultāti ir attēloti iekavās aiz konkrētā raksturlieluma vērtības 3.5. tabulā. Iegūtie rezultāti liecina par to, ka koksnes daļiņu izmērs atsevišķos gadījumos var būtiski ietekmēt KPK lieces īpašības, bet, līdzīgi kā iepriekš triecienliecei NM koksnes skaidu gadījumā, tas ir izteiktāks. KPK ar WTT 170/1 bērza skaidām daļiņu izmēram netika novērota nekāda ietekme ($p > 0,05$) uz lieces īpašībām. Tas nozīmē, ka konkrētajā koksnes daļiņu izmēra diapazonā nav nozīmes skaidu sijāšanai, lai atbrīvotos no kādas nevēlamas vai iegūtu kādu īpaši vēlamu skaidu frakciju. Līdzīga situācija ir arī KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām, ja salīdzina smalkumus ar vidēja izmēra skaidām, kuru gadījumā vienīgais raksturlielums, kas statistiski būtiski ($p < 0,05$) izmainās, ir ε_L (par 12 %). Savukārt, ja salīdzina KPK ar lielizmēra skaidām un KPK ar smalkumiem, tad jau atšķirība ir statistiski būtiska visos lieces raksturlielos, bet tāpat izmaiņas ir relatīvi mazas pēc absolūtajām vērtībām. KPK ar NM koksnes skaidām daļiņu izmērs jau būtiskāk ietekmē lieces īpašības. To visizteiktāk var redzēt, salīdzinot KPK ar smalkumiem un ar lielizmēra skaidām. Bērza gadījumā KPK izgatavošanai, izvēloties smalkumu vietā lielizmēra skaidas, iegūtais KPK būs ar par 11 % mazāku σ_L , par 34 % lielāku ε_L un par 20 % mazāku E_L , bet priedes gadījumā σ_L būs mazāks par 6 %, ε_L būs lielāks par 54 % un E_L būs mazāks par 19 %. Kā redzams, skaidu izmēram lielāka ietekme ir tieši uz KPK deformāciju un lieces elastības moduli, bet mazāka uz lieces stiprību, kas ir loģiski, jo, izmainot daļiņu izmēru, netiek būtiski izmainīta saišu stiprība starp koksnes skaidām un polimēra matricu. Palielinātu lieces moduli un samazinātu deformāciju smalkumu gadījumā var skaidrot ar lielāku L/D attiecību, kas nodrošina efektīvāku spriegumu pārnese no matricas uz skaidu. Līdzīgas sakarības ir novērotas arī citās KPK sistēmās [282].

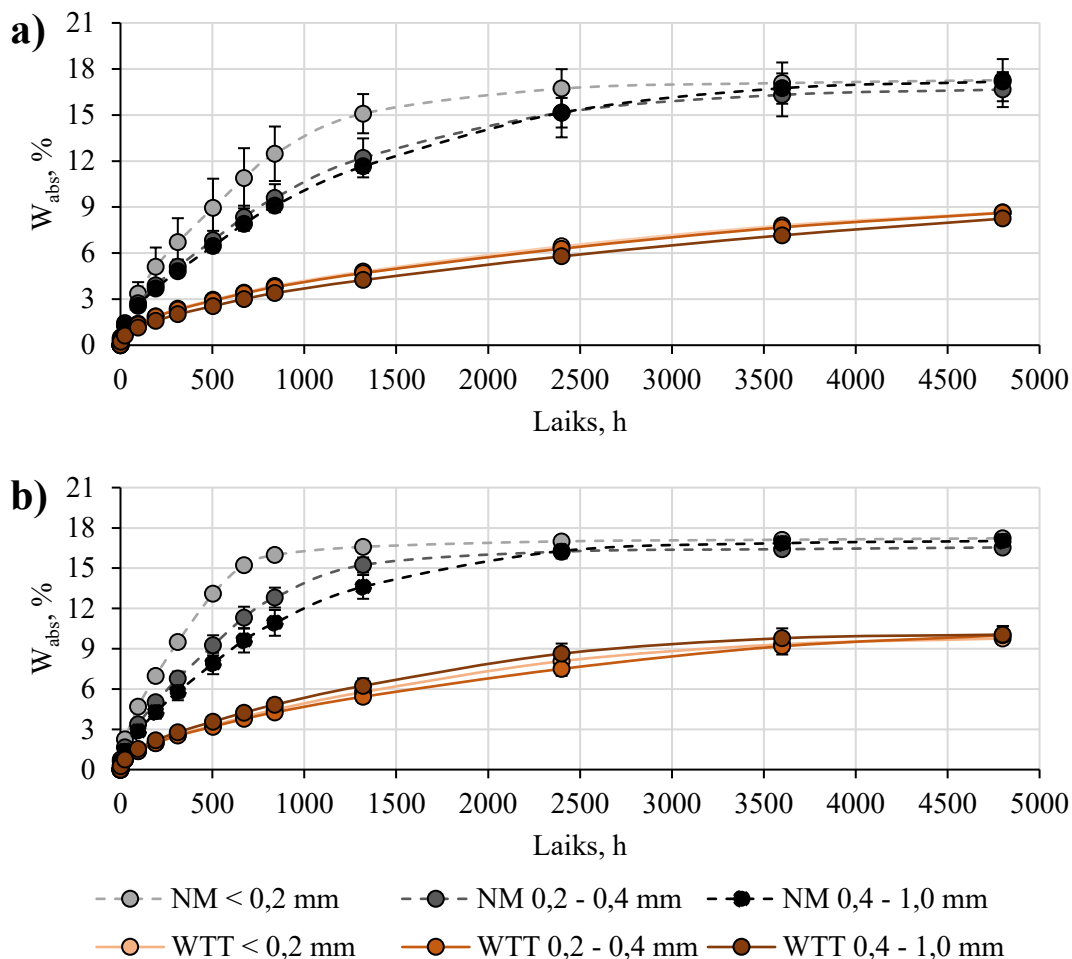
Tika pārbaudīta arī koksnes daļiņu izmēra ietekme uz KPK fizikālajām īpašībām. Rezultāti par KPK tilpuma izmaiņām pēc paraugu 200 dienu izturēšanas ūdenī, kā arī blīvumu ir atspoguļoti 3.6. tabulā.

3.6. tabula

Koksnes daļiņu izmēra ietekme uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) fizikālajām īpašībām

	Skaidu frakcija, mm	Blīvums, g/cm ³	Tilpuma izmaiņa pēc 200 dienām ūdenī, %
NM bērza KPK	< 0,2	1,075 ± 0,008	12,3 ± 1,2
	0,2 – 0,4	1,072 ± 0,008	13,2 ± 0,7
	0,4 – 1,0	1,069 ± 0,008	13,6 ± 1,0
WTT 170/1 bērza KPK	< 0,2	1,079 ± 0,007	6,4 ± 0,4
	0,2 – 0,4	1,070 ± 0,007	6,8 ± 0,5
	0,4 – 1,0	1,072 ± 0,006	6,8 ± 0,3
NM priedes KPK	< 0,2	1,086 ± 0,006	14,2 ± 0,7
	0,2 – 0,4	1,085 ± 0,004	13,7 ± 0,8
	0,4 – 1,0	1,079 ± 0,005	14,8 ± 1,5
WTT 170/3 priedes KPK	< 0,2	1,081 ± 0,007	7,2 ± 0,3
	0,2 – 0,4	1,072 ± 0,010	6,9 ± 0,3
	0,4 – 1,0	1,081 ± 0,010	7,3 ± 0,4

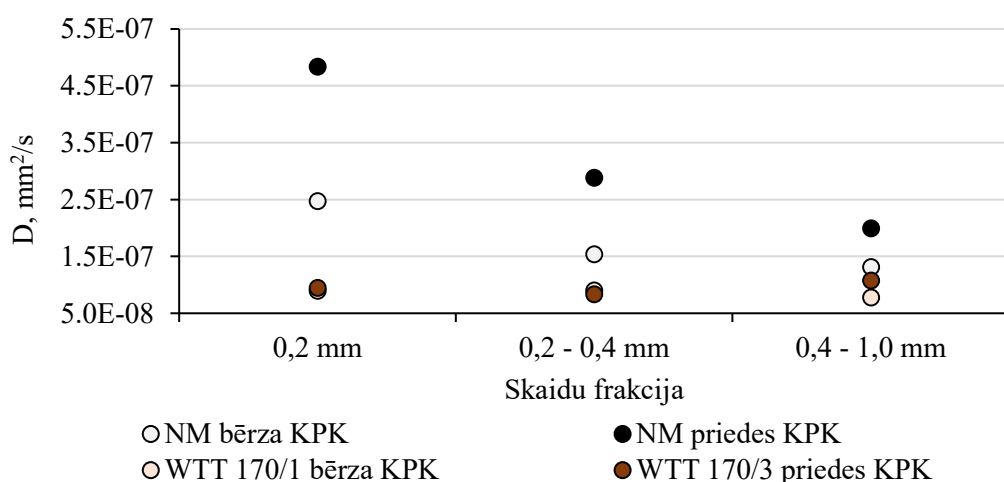
No iegūtajiem rezultātiem varam secināt, ka koksnes daļiņu izmēram nav nekāda statistiski būtiska ietekme uz šīm KPK fizikālajām īpašībām. Tas nozīmē, ka, neatkarīgi no skaidu izmēra, polimēra kausējums KPK izgatavošanas laikā var vienlīdzīgi labi aizpildīt koksnes skaidās esošos tukšumus (skat. 3.12. att.), kā arī ilgstošas mērcēšanas rezultātā ūdens var iekļūt kompozītā vienādā apmērā.



3.18. att. Koksnes daļiņu izmēra ietekme uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) ūdens absorbcijas dinamiku: a) KPK ar NM un WTT 170/1 bērza skaidām; b) KPK ar NM un WTT 170/3 priedes skaidām

Tika apskatīta arī koksnes daļiņu ietekme uz KPK ūdens absorbcijas dinamiku, kuras rezultāti ir atspoguļoti 3.18. att. Varam redzēt, ka situācija gan KPK ar bērza skaidām (skat. 3.18 a att.), gan KPK ar priedes skaidām (skat. 3.18 b att.) ir līdzīga. Iegūtie rezultāti liecina, ka NM koksnes skaidu gadījumā to izmērs atstāj būtisku ietekmi uz KPK ūdens absorbcijas dinamiku, bet maksimāli uzņemto ūdens daudzumu tas neietekmē. Eksperimenta sākumā visstraujākā ūdens absorbcija ir novērojama KPK ar vismazākā izmēra NM skaidām (< 0,2 mm), un, skaidu izmēram palielinoties, KPK ūdens absorbcijas ātrums samazinās. Tas ir precīzāk redzams, apskatot 3.19. att., kurā ir doti izotropiskie difūzijas koeficienti (D) atkarībā

no koksnes daļiņu izmēra. Iegūtā sakarība varētu būt skaidrojama ar mazo koksnes daļiņu lielo īpatnējo virsmu, kas rada lielāku saskares virsmu starp virsmas tuvumā esošajām koksnes daļiņām un ūdeni. Turklāt mazāka izmēra koksnes daļiņas var vieglāk aglomerēties, veidojot lielāku skaitu kontaktvirsmu starp neatkarīgām daļiņām, tādā veidā izveidojot ūdens transporta ceļus [283]. Koksnes daļiņu izmēra ietekme sāk izzust brīdī, kad KPK ar NM koksnes skaidām tuvojas maksimālajam ūdens piesātinājumam. No D rezultātiem arī ir redzams, ka NM priedes gadījumā absorbcija ir straujāka un vairāk atkarīga no daļiņu izmēra nekā NM bērza gadījumā. D tika aprēķināts, balstoties uz iegūtajām ūdens absorbcijas kinētikas līknēm, atbilstoši Kaboorani (2017) publikācijā norādītai informācijai [284].



3.19. att. Izotropiskais difūzijas koeficients (D) KPK ar NM un WTT koksnes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) atkarībā no koksnes daļiņu izmēra

KPK ar WTT koksnes skaidām situācija atšķiras, jo konkrētajā intervālā skaidu izmēram nav nekāda ietekme uz ūdens absorbcijas dinamiku (skat. 3.19. att.), kā arī uz maksimāli absorbēto ūdens daudzumu (skat. 3.18. att.). Tas varētu būt saistīts ar labāku WTT skaidu un PP matricas mijiedarbību, kas veicina skaidu iekapsulēšanos un to vienmērīgāku izkliedi polimēra matricā, samazinot daļiņu aglomerēšanos. Rezultātā ūdens molekulām ir jādifundē cauri plānajam polimēra slānim, lai nokļūtu līdz skaidai, un šajā gadījumā skaidu izmērs vairs nespēlē tik būtisku lomu. Par WTT skaidu labāku iekapsulēšanos liecina arī vienmērīgā KPK ūdens absorbcija, par ko var spriest pēc ūdens absorbcijas kinētikas līknēm. Iegūtie rezultāti norāda uz to, ka TM skaidu sijāšana apskatītajā skaidu intervālā nav nepieciešama, jo nerada nekādu ietekmi uz ūdens absorbciju un dimensionālo stabilitāti.

Svarīgi ir arī noskaidrot, kā izmainās KPK mehāniskās īpašības pēc izturēšanas ūdenī, jo, koksnes daļiņām briestot un sarūkot, būtiski pasliktinās skaidu un polimēra matricas savstarpējā mijiedarbība. Turklāt šo procesu rezultātā gan polimērā, gan skaidās var veidoties arī mikroplaisas [69]. Lai pārbaudītu, cik liela ietekme šiem faktoriem ir uz KPK īpašībām, tika veikts lieces tests 200 dienas ūdenī izturētiem KPK paraugiem pēc to izžāvēšanas, un rezultāti ir apkopoti 3.7. tabulā.

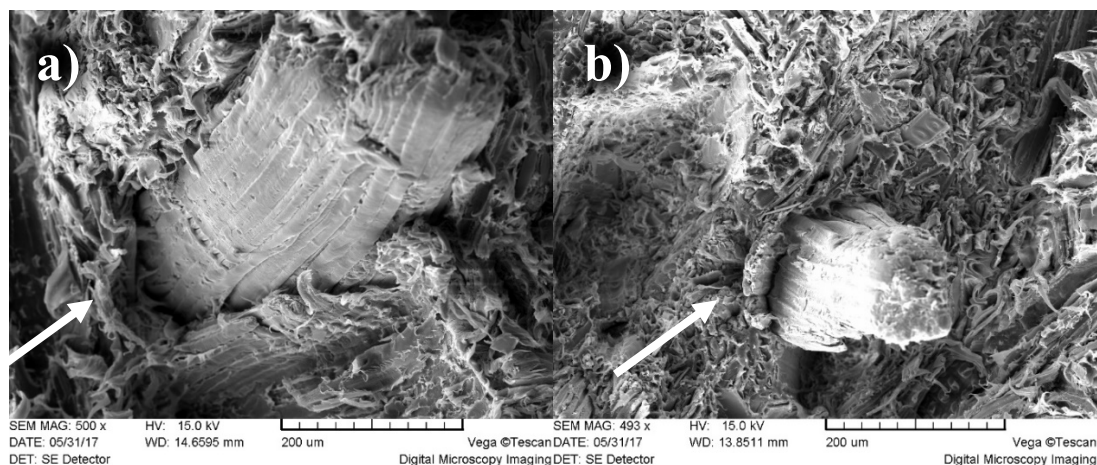
3.7. tabula

Lieces īpašības (lieces stiprība (σ_L), relatīvā deformācija liecē pie maksimālās stiprības (ϵ_L), lieces elastības modulis (E_L)) KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) ar dažāda izmēra koksnes daļiņām pēc 200 dienām ūdenī, un to relatīvās izmaiņas salīdzinājumā ar nemērcētiem KPK

(+ palielināšanās/ - samazināšanās pret izejas KPK (skat. 3.5. tabulu))

	Skaidu frakcija, mm	σ_L , MPa	ϵ_L , %	E_L , GPa
NM bērza KPK	< 0,2	32,6 ± 1,0 (−18 %)	2,7 ± 0,3 (+66 %)	2,3 ± 0,1 (−35 %)
	0,2 – 0,4	32,2 ± 0,9 (−17 %)	2,9 ± 0,3 (+57 %)	2,2 ± 0,1 (−37 %)
	0,4 – 1,0	29,2 ± 1,3 (−17 %)	3,0 ± 0,3 (+40 %)	1,9 ± 0,1 (−36 %)
WTT 170/1 bērza KPK	< 0,2	35,8 ± 1,0 (−6 %)	1,7 ± 0,1 (+18 %)	3,4 ± 0,2 (−13 %)
	0,2 – 0,4	35,2 ± 1,8 (−9 %)	1,8 ± 0,2 (+21 %)	3,3 ± 0,2 (−18 %)
	0,4 – 1,0	36,6 ± 1,1 (−5 %)	1,9 ± 0,2 (+28 %)	3,4 ± 0,2 (−15 %)
NM priedes KPK	< 0,2	29,5 ± 0,8 (−21 %)	3,2 ± 0,2 (+120 %)	2,1 ± 0,1 (−43 %)
	0,2 – 0,4	28,9 ± 1,2 (−22 %)	3,2 ± 0,4 (+72 %)	2,0 ± 0,1 (−44 %)
	0,4 – 1,0	27,9 ± 1,0 (−20 %)	3,5 ± 0,4 (+57 %)	1,7 ± 0,1 (−43 %)
WTT 170/3 priedes KPK	< 0,2	34,5 ± 1,0 (−13 %)	1,5 ± 0,2 (+27 %)	3,3 ± 0,1 (−23 %)
	0,2 – 0,4	35,1 ± 1,5 (−11 %)	2,0 ± 0,1 (+51 %)	3,0 ± 0,2 (−28 %)
	0,4 – 1,0	32,9 ± 0,4 (−14 %)	2,3 ± 0,2 (+48 %)	2,6 ± 0,1 (−32 %)

Varam redzēt, ka visiem KPK ir samazinājusies lieces stiprība, lieces elastības modulis un palielinājusies relatīvā deformācija liecē pie maksimālās stiprības. Ūdens iedarbībai lielāka ietekme ir tieši uz KPK deformāciju un lieces elastības moduli. Deformācijas palielināšanās un lieces elastības moduļa samazināšanās liecina par skaidas un PP robežvirsmas stiprības pasliktināšanos. Tomēr, neskatoties uz to, KPK ar WTT koksnes skaidām lieces īpašību izmaiņas ir būtiski mazākas (aptuveni divas reizes) nekā KPK ar NM koksnes skaidām. Tas ir izskaidrojams ar samazinātu WTT skaidu ūdens absorbciju un briešanu, kā arī ar uzlabotu savietojamību starp skaidām un PP matricu. Apskatot KPK absolūtā mitruma saturu pēc 200 dienām ūdenī (skat. 3.18. att.) un saliekot to kopā ar konkrētajiem lieces pārbaudes rezultātiem, varam redzēt, ka ir novērojama sakarība starp absorbēto ūdens daudzumu un lieces īpašību izmaiņām. KPK ar vismazāk absorbēto ūdens daudzumu (bērza KPK ar WTT 170/1 skaidām) ir arī vismazākās lieces īpašību izmaiņas pēc izturēšanas ūdenī un sekojošas izžāvēšanas. No iegūtajiem rezultātiem varam arī secināt, ka, ņemot vērā eksperimentālo rezultātu izkliedi, skaidu izmēram nav novērojama būtiska ietekme uz KPK lieces stiprības un lieces elastības moduļa relatīvajām izmaiņām pēc 200 dienām ūdenī, gan NM, gan WTT skaidu gadījumā. Lai mēģinātu noskaidrot lieces īpašību pasliktināšanās iemeslus, ko izraisījusi paraugu mērcēšana ūdenī un žāvēšana, tika uzņemti SEM attēli liecē sagrautu paraugu lūzuma vietām.



3.20. att. Pēc 200 dienām ūdenī mērcētu lieces paraugu lūzuma vietu SEM attēli:
a) KPK ar NM priedes skaidām; b) KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām

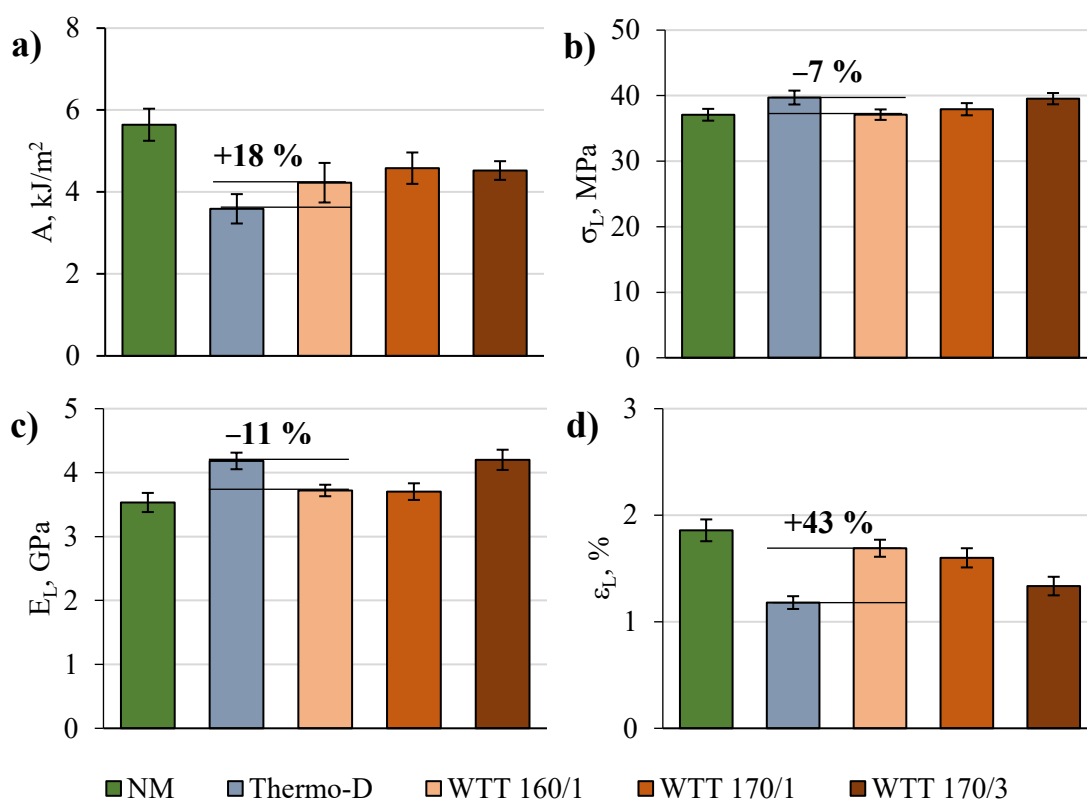
Apskatot šos attēlus (skat. 3.20. att.), varam redzēt, ka viens no lieces īpašību ietekmējošajiem faktoriem ir pavājināta robežvirsmā starp koksnes daļiņām un PP matricu. Par to liecina SEM attēlos norādītās vietas, kurās ir redzams, ka ir izveidojusies plaisa starp koksnes skaidu un PP matricu. Šāda veida plaisu veidošanās ir saistīta ar skaidu uzbriešanu ūdens absorbcijas rezultātā, kas deformē pašu PP matricu, un sekojošu rukšanu, skaidai žūstot, kuras rezultātā skaidas atgūst savus sākotnējos izmērus, bet PP matrica neatgūst sākotnējo stāvokli nesašūtiem polimēriem piemītošās neatgriezeniskās šķīdes deformācijas dēļ. Apskatot KPK ar NM priedes skaidām (skat. 3.20 a att.) un KPK ar HTM 170/3 priedes skaidām (skat. 3.20 b att.), varam redzēt, ka abos gadījumos situācija ir līdzīga, bet, spriežot pēc lieces īpašībām, WTT koksnes skaidu gadījumā robežvirsmā starp skaidu un PP matricu ir mazāk bojāta mazākas koksnes uzbriešanas dēļ. Analogiska situācija tika novērota arī bērza KPK gadījumā. Runājot par sagraušanas mehānismu, arī 200 dienas ūdenī mērcētiem KPK paraugiem galvenais to sagraušanas mehānisms liecē ir saistīts ar skaidas izraušanu no polimēra matricas.

Apkopojot iegūtos rezultātus par skaidu izmēru ietekmi uz KPK īpašībām, varam secināt, ka WTT skaidu izmēriem ir relatīvi niecīga ietekme uz KPK īpašībām, un vienīgā ietekme atsevišķos gadījumos ir uz materiāla mehāniskajām īpašībām. Eksperimentu rezultāti liecina par to, ka gan bērza, gan priedes WTT skaidas ar izmēriem līdz 1,0 mm nav nepieciešams sijāt, sadalot tās vairākās frakcijās, jo skaidu frakcionēšana būtiski neietekmē lielāko daļu KPK īpašību.

3.4. Koksnes modificēšanas metodes ietekme uz KPK īpašībām

Termiskās modificēšanas metodei, visticamāk, varētu būt salīdzinoši neliela ietekme uz KPK īpašībām. Par to liecina 3.1.1. apakšnodaļā aprakstītie rezultāti par koksnes skaidu īpašību atšķirībām atkarībā no termiskās modificēšanas metodes, kuri norāda uz to, ka vienīgā būtiskā atšķirība starp modificēšanas metodēm (Thermo un WTT) ar līdzīgu modificēšanas intensitāti ir ekstraktvielu saturā. To saturs WTT skaidu gadījumā bija aptuveni divas reizes lielāks. Kā jau tika iepriekš noskaidrots, vislīdzīgākie modificēšanas režīmi priedes gadījumā starp abām

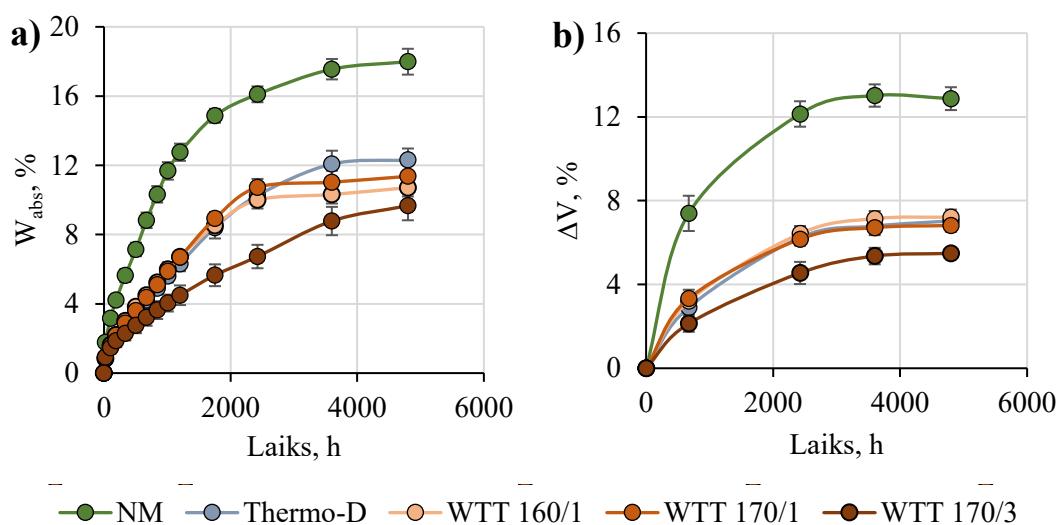
modificēšanas metodēm ir WTT 160/1 un Thermo-D. Šie divi režīmi arī tika savā starpā salīdzināti, lai noskaidrotu modificēšanas metodes ietekmi uz KPK īpašībām. Tā kā tika noskaidrots, ka neliela ietekme uz KPK mehāniskajām īpašībām ir arī skaidu izmēriem, tad, lai pēc iespējas vairāk izslēgtu mainīgos faktorus, KPK izgatavošanai tika izmantotas tikai vidēja izmēra (0,2–0,4 mm) skaidas. Salīdzināšanai rezultātos atspoguļoti ir arī dati KPK ar NM, WTT 170/1 un WTT 170/3 priedes skaidām. Galvenā ietekme ekstraktvielām ir uz KPK mehāniskajām īpašībām un ūdens rezistenci [190], kuras arī tika analizētas šajā gadījumā. Termiskās modificēšanas metodes ietekme uz KPK mehāniskajām īpašībām ir atspoguļota 3.21. att.



3.21. att. Priedes modificēšanas metodes ietekme uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) a) triecienizturību (A), b) lieces stiprību (σ_L), c) lieces elastības moduli (E_L) un d) relatīvo deformāciju liecē pie maksimālās stiprības (ε_L)

Iegūtie rezultāti liecina, ka termiskās modificēšanas metodei ir ietekme uz KPK mehāniskajām īpašībām. Salīdzinot līdzīgas intensitātes režīmus (Thermo-D un WTT 160/1), redzams, ka KPK ar Thermo-D skaidām ir stingāki, kas noved pie samazinātas deformēšanās spējas, samazinātas triecienizturības, bet uzlabota lieces moduļa. Turklāt lieces stiprības rezultāti parāda, ka Thermo-D gadījumā ir arī uzlabota adhēzija starp koksnes daļiņām un polimēra matricu. Šie rezultāti ir izskaidrojami ar iepriekš minētajām atšķirībām ekstraktvielu saturā, jo citos KPK pētījumos ir noskaidrots, ka ekstraktvielas, kā jau mazmolekulāri savienojumi, darbojas kā plastifikatori, kuri palielina materiāla deformēšanās spēju, kā arī pasliktina koksnes skaidu un polimēra matricas mijiedarbību, tām atrodoties robežvirsmā [285,

286]. Ir noskaidrots, ka, izekstraģējot NM priedes ekstraktvielas, KPK var uzlabot lieces stiprību pat par 43 % atkarībā no izmantotā ekstrahenta [285]. Turklāt lieces moduļa uzlabojums ir vēl ievērojamāks, un, tāpat kā lieces stiprības gadījumā, tas cieši korelē ar ekstraktvielu daudzumu skaidās. Promocijas darbā iegūtie rezultāti arī parāda, ka, pastiprinot modificēšanas intensitāti, WTT gadījumā lieces īpašības uzlabojas, sasniedzot Thermo-D apstrādes līmeni. Turklāt šiem KPK saglabājas un pat uzlabojas triecienizturība, kas liecina, ka ar režīmiem, kas ir intensīvāki par Thermo-D un WTT 160/1, var sasniegt vēl labākas KPK īpašības. Atšķirīgais ekstraktvielu saturs bez mehāniskajām īpašībām var ietekmēt arī mitrumizturību, līdz ar to tika pārbaudīts, kā modificēšanas metode ietekmē KPK paraugu ūdens absorbciju un dimensionālo stabilitāti.



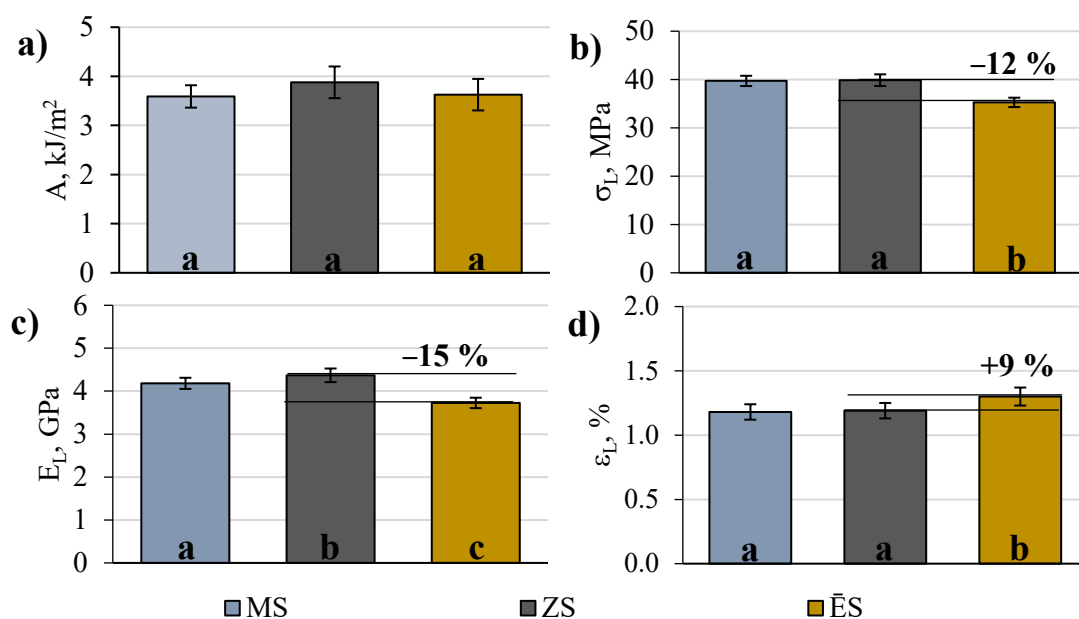
3.22. att. Priedes modificēšanas metodes ietekme uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) a) ūdens absorbciju (absolūtais mitrums (W_{abs})) un b) dimensionālo stabilitāti (tūluma izmaiņas (ΔV))

Iegūtie rezultāti (skat. 3.22. att.) norāda uz to, ka termiskās modificēšanas metode ietekmē arī KPK mitrumizturību, bet ietekme ir tikai uz ūdens absorbciju. Šajā gadījumā KPK ar Thermo-D koksnes skaidām ir palielināta ūdens absorbcija, kas varētu būt saistīta ar mazāku ekstraktvielu daudzumu, kā rezultātā arī koksne esošās OH grupas ir mazāk nosegtas. Pētot NM koksnes un citu dabas šķiedru ekstraktvielu ietekmi uz KPK mitrumizturību, ir novērojama līdzīga tendence, ka, aizvācot ekstraktvielas, palielinās KPK mitruma un ūdens absorbcija [47, 287]. Cits izskaidrojums, kas TM koksnes skaidu gadījumā ir pietiekami reāls, ir tas, ka esošās ūdenī šķīstošās ekstraktvielas mērcēšanas laikā var tikt aizvadītas, kā rezultātā KPK masa samazinās, un rada mājīgu priekšstatu par samazinātu ūdens absorbciju. Runājot par termiskās modificēšanas metodes ietekmi uz dimensionālo stabilitāti, netika novērota būtiska atšķirība, bet pēc literatūras datiem atsevišķos pētījumos arī briešana izekstraģētu NM koksnes skaidu un dabas šķiedru gadījumā ir mazāka [287]. Tomēr jāsaprot, ka ir arī pētījumi, kuros nekonstatēja būtiskas izmaiņas ūdens absorbcijā un dimensionālajā stabilitātē, veicot NM koksnes skaidu ekstrakciju [47]. Turklāt ir arī tādi pētījumi, kuros, tieši pretēji, KPK dimensionāla stabilitāte

pat uzlabojās un ūdens absorbcija samazinājās, veicot NM koksnes skaidu ekstrakciju [288, 289]. Šāda veida rezultātu nekonsekvence norāda uz to, ka ļoti liela nozīme ūdens izturības pētījumos ir ne tikai ekstraktvielu saturam, bet arī ekstraktvielu ķīmiskajam sastāvam. Kopumā rezultāti norāda uz to, ka KPK izgatavošanai var izmantot TM priedes koksnes atlikumus no jebkuras modificēšanas metodes, bet ir jāņem vērā, ka iegūtajiem KPK var būt nelielas atšķirības mehāniskajās īpašībās un ūdens absorbcijā, ko izraisa atšķirības koksnes ekstraktvielu saturā.

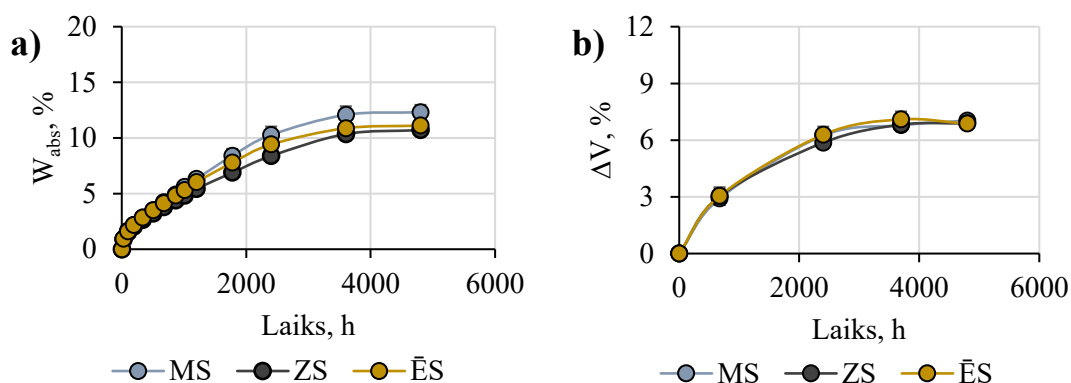
3.5. Termiski modificētas koksnes atlikumu veida ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām

Kokapstrādes procesos var veidoties dažāda veida koksnes atlikumi atkarībā no apstrādes metodes un citiem faktoriem. Promocijas darbā tika analizēti TM koksnes atlikumi no Thermo-D priedes, kas veidojušies ražotnē koksnes zāģēšanas un ēvelēšanas procesos. Salīdzināšanas nolūkos tika apskatīti arī malšanas rezultātā iegūti koksnes atlikumi. Visu šo koksnes atlikumu veidu īpašību salīdzinājums jau ir izklāstīts iepriekš 3.1.3 apakšnodaļā. Šajā nodaļā tiks apskatīts, kā koksnes atlikumu veids ietekmē KPK īpašības. Lai pēc iespējas vairāk samazinātu blakus faktoru radīto ietekmi, arī šajā gadījumā tika atdalīta konkrēta izmēra skaidu frakcija (0,2–0,4 mm), kura tālāk tika izmantota KPK izgatavošanai. TM koksnes atlikumu veida ietekme uz KPK mehāniskajām īpašībām ir apkopota 3.23. att.



3.23. att. Termiski modificētas Thermo-D priedes atlikumu veida (MS – skaidas iegūtas malšanas procesā, samaļot caur 1 mm sietu Thermo-D priedes atgriezumus, ZS – zāģskaidas un ĒS – ēvelskaidas) ietekme uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) a) triecienizturību (A), b) lieces stiprību (σ_L), c) lieces elastības moduli (E_L) un d) relatīvo deformāciju liecē pie maksimālās stiprības (ε_L); Starp paraugu sērijām ar vienādu burtu nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$)

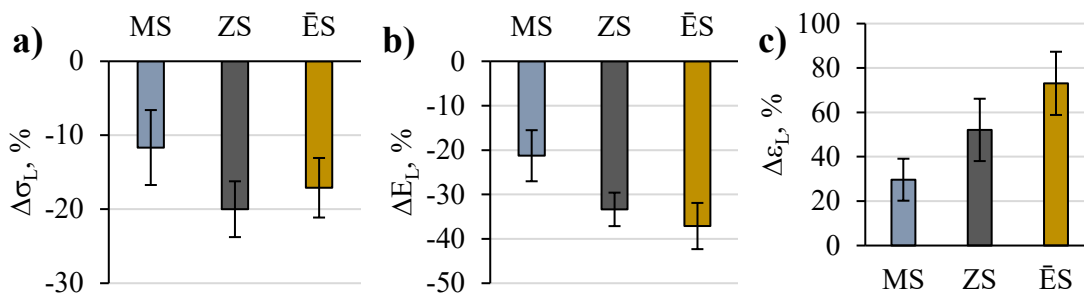
Rezultāti norāda uz to, ka TM koksnes atlikumu veidam ir būtiska ietekme uz KPK mehāniskajām īpašībām. Ņemot vērā atšķirības L/D attiecībā starp dažādiem atlikumu veidiem (skat. 3.9. att.), iepriekš tika prognozēts, ka KPK ar ēveļskaidām (salīdzinoši vismazākā L/D attiecība) uzrādīs visliktākās mehāniskās īpašības. Rezultāti to arī apstiprina, jo KPK ar ēveļskaidām ir vismazākā lieces stiprība un lieces modulis, kā arī vislielākā deformācija pie maksimālās stiprības, bet triecienizturība visiem atlikumu veidiem ir līdzīga. Tomēr jāsaņem, ka pasliktinājums lieces īpašībās ir salīdzinoši mazs: –12 % lieces stiprībai un –15 % lieces modulim. Līdz ar to arī TM koksnes ēveļskaidām ir potenciāls tās izmantot KPK izgatavošanai. Pētījumi rāda, ka arī NM koksnes skaidu gadījumā mazāka L/D attiecība noved gan pie lieces stiprības, gan pie lieces moduļa pasliktināšanās, bet triecienizturība tiek mazāk ietekmēta [282]. Atšķirības starp zāģskaidām un skaidām, kuras ir iegūtas, maļot koksnes atgriezumus, ir statistiski nenozīmīgas, izņemot attiecībā uz lieces moduli, kur zāģskaidu gadījumā ir statistiski būtisks uzlabojums, bet tas nepārsniedz pat 5 %. No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka arī rūpnieciski veidojušies koksnes atlikumi ir izmantojami KPK izgatavošanā. Svarīgi ir arī piebilst, ka, izmantojot ēveļskaidas, iegūtie KPK kopumā ir ar relatīvi labām mehāniskajām īpašībām, bet ir jāņem vērā, ka ir neliels pasliktinājums gan lieces elastības modulī, gan lieces stiprībā salīdzinājumā ar citiem atlikumu veidiem, bet šo pasliktināšanos var samazināt, KPK izgatavošanā izmantojot dažāda veida koksnes atlikumu maisījumus.



3.24. att. Termiski modificētas Thermo-D priedes atlikumu veida (MS – skaidas iegūtas malšanas procesā, samaļot caur 1 mm sietu Thermo-D priedes atgriezumus, ZS – zāģskaidas un ĒS – ēveļskaidas) ietekme uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) a) ūdens absorbciju un b) dimensionālo stabilitāti

Dažādu TM koksnes atlikumu veidu ietekme uz KPK ūdens absorbciju un dimensionālo stabilitāti ir apkopota 3.24. att. Kā redzams, apskatot ūdens absorbcijas dinamikas līknes (skat. 3.24 a att.), to forma ir līdzīga neatkarīgi no izmantotā koksnes atlikumu veida, bet atšķirības ir maksimāli uzņemtajā ūdens daudzumā, kur malšanas procesā iegūto skaidu gadījumā, ūdens daudzums pēc 200 dienām ūdenī ir par ~12 % lielāks salīdzinājumā ar abiem pārējiem atlikumu veidiem. Savukārt atšķirības dimensionālajā stabilitātē (skat. 3.24 b att.) starp atlikumu veidiem netika konstatētas, kas liecina, ka KPK izgatavošanas procesā MS gadījumā ir veidojušies gaisa ieslēgumi, kas, iespējams, ir palielinājuši maksimāli uzņemtā ūdens daudzumu. Kopumā salīdzinoši nelielo koksnes atlikumu veida ietekmi uz KPK īpašībām var skaidrot ar salīdzinoši

niecīgo L/D attiecības ietekmi uz KPK ūdens rezistences īpašībām [282]. Runājot par koksnes skaidu fizikālajām īpašībām, tomēr jāsaprot, ka lielāka ietekme uz ūdens rezistenci ir skaidu izmēriem, nevis to formai [283]. Zinot, ka ūdens klātbūtne rada neatgriezenisku KPK mehānisko īpašību pasliktinājumu, tika pārbaudīta arī mehāniskā izturība izžāvētiem paraugiem pēc 200 dienu mērcēšanas ūdenī. Atlikumu veida ietekme uz mehānisko īpašību izmaiņām ūdens ietekmē ir apkopota 3.25. att.



3.25. att. Ūdens absorbcijas izraisīta ietekme uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) a) lieces stiprību (σ_L), b) lieces elastības moduli (E_L) un c) relatīvo deformāciju liecē pie maksimālās stiprības (ϵ_L) pēc 200 dienu mērcēšanas ūdenī atkarībā no Thermo-D priedes atlikumu veida (MS – skaidas iegūtas malšanas procesā, samaļot caur 1 mm sietu Thermo-D priedes atgriezumus, ZS – zāģskaidas un ĒS – ēvelskaidas)

Iegūtie rezultāti liecina par to, ka ūdens absorbcija izraisa būtisku mehānisko īpašību pasliktināšanos visiem pārbaudītajiem KPK, bet samazinājums ir atšķirīgs atkarībā no TM koksnes atlikumu veida. Kā redzams, vismazākā ietekme uz KPK mehānisko īpašību izmaiņām ūdens ietekmē ir MS gadījumā, bet vislielākā ietekme ir ĒS gadījumā. Ņemot vērā, ka visiem atlikumu veidiem gan ķīmiskais sastāvs, gan daļiņu izmērs ir līdzīgs, tad šie rezultāti liek domāt, ka sava ietekme ir daļiņu formai. Kopumā iegūtie rezultāti norāda uz to, ka TM koksnes atlikumi ir izmantojami KPK izgatavošanā, un atlikumu veidam ir salīdzinoši maza ietekme uz KPK īpašībām. Vienīgais izņēmums ir 10–15 % pasliktinājums lieces īpašībās ēvelskaidu gadījumā.

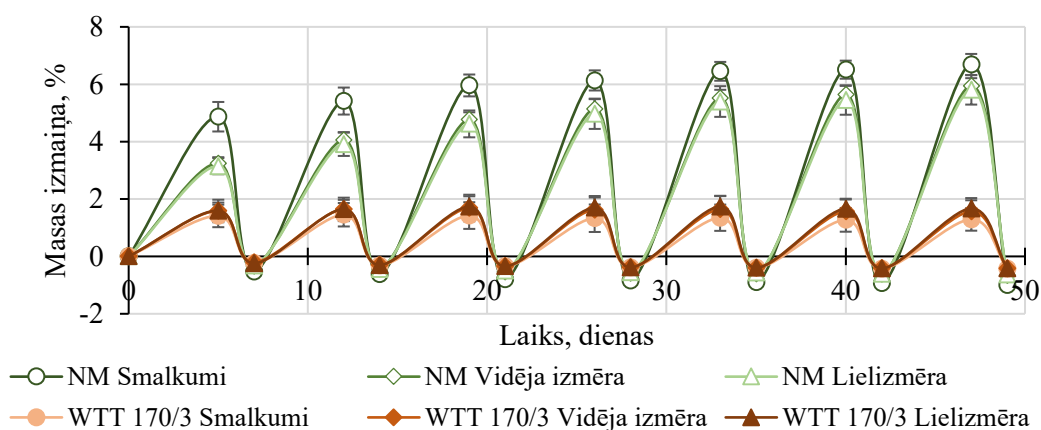
3.6. Koksnes polimēra kompozītu ar termiski modificētām koksnes skaidām ekspluatācijas īpašības

Bez jau apskatītajām īpašībām KPK ļoti svarīgas ir vēl citas, kuras ir specifiskas un galvenokārt saistītas ar materiāla konkrētu pielietojumu. Tā kā KPK pārsvarā tiek izmantoti ārtelpās, tad tiem jāspēj izturēt pietiekami nelabvēlīgus laika apstākļus, kas ietver gan mijiedarbību ar ūdeni, gan temperatūras svārstības, gan bioloģiskus uzbrukumus, kā arī UV starojumu. Lai arī KPK tiek uzskatīti par ļoti izturīgiem materiāliem, tomēr laika gaitā atklājās, ka tiem ir problēmas ne tikai ar krāsas izmaiņām UV starojuma ietekmē un mehānisko īpašību pasliktināšanos ūdens iedarbībā, bet arī ar trapes un pelējuma sēņu attīstību [169, 170]. Lai noskaidrotu, kā KPK ar TM koksnes skaidām spēj izturēt šādus apstākļus, tika pārbaudītas

ekspluatācijas īpašības, kas ietvēra KPK pakļaušanu ūdens iedarbībai, trapes sēņu iedarbībai un laikapstākļu ietekmei.

3.6.1. IZTURĪBA PRET ŪDENS IEDARBĪBU

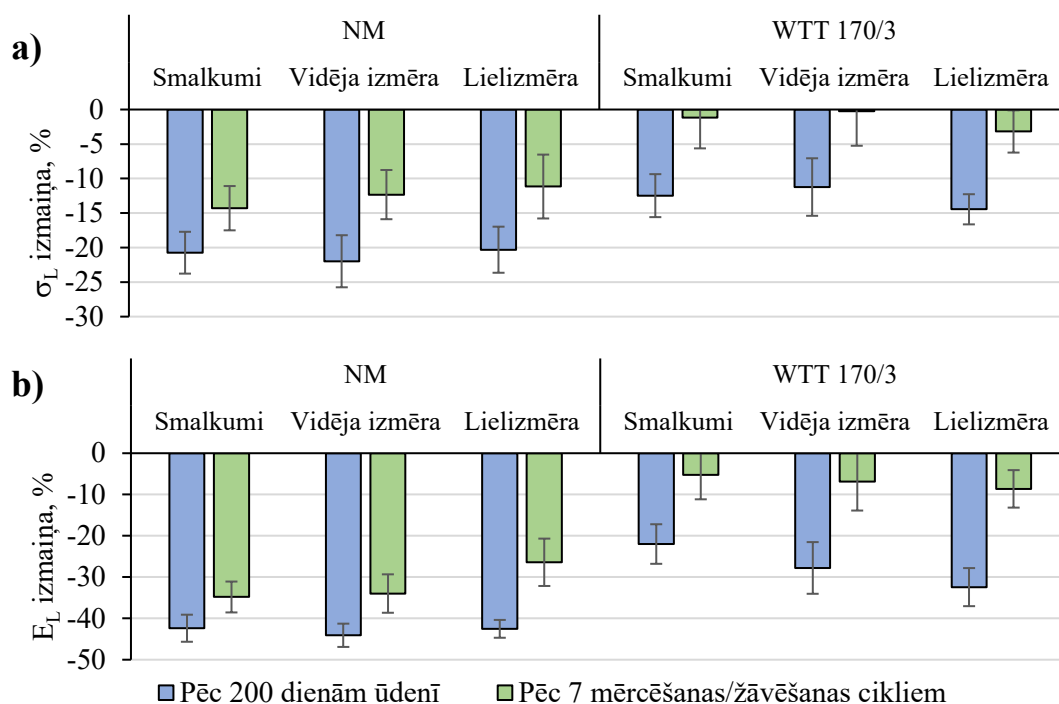
Būtisku KPK īpašību pasliktināšanos izraisa mijiedarbība ar ūdeni, kas ilgtermiņā var novest līdz materiāla sagrūšanai. Lai paildzinātu materiāla lietošanas laiku un paplašinātu tā pielietojamas iespējas, KPK ir svarīgi nodrošināt pēc iespējas labāku ūdensizturību. Jau iepriekš rezultāti norādīja uz to, ka KPK izgatavošanā, izmantojot TM koksnes atlikumus, var būtiski samazināt materiāla ūdens absorbciju, kā arī uzlabot dimensionālo stabilitāti. Lietošanas laikā KPK tiek pakļauti periodiskai ūdens iedarbībai, kas var pakāpeniski izraisīt materiāla degradēšanos. Lai noskaidrotu, cik būtiski cikliska ūdens iedarbība ietekmē KPK īpašības, tika veikti cikliskas mērcēšanas/žāvēšanas testi KPK ar NM un WTT 170/3 priedi. Testa laikā pēc katras cikla stadijas tika fiksēta paraugu masa, kas ļauj konstatēt degradēšanās dinamiku, katrā nākamajā mērcēšanas ciklā. Iegūtie rezultāti KPK gan ar NM, gan ar TM koksnes skaidām ir apkopoti 3.26. att.



3.26. att. Masas izmaiņas cikliskās mērcēšanas/žāvēšanas testa laikā KPK ar NM un WTT 170/3 dažāda izmēra (smalkumi: < 0,2 mm; vidēja izmēra: 0,2–0,4 mm; lielizmēra: 0,4–1,0 mm) priedes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP)

Masas izmaiņas rezultāti cikliskās mērcēšanas/žāvēšanas testa laikā norāda uz to, ka situācija TM skaidu gadījumā ir ievērojami labāka nekā NM skaidu gadījumā. Katrā nākamā ciklā, kas ietver paraugu izžāvēšanu līdz absolūti sausam stāvoklim un tam sekojošu mērcēšanu, uzņemtā ūdens daudzums KPK ar TM skaidām ir konstants atšķirībā no KPK ar NM skaidām, kuru gadījumā uzņemtā ūdens daudzums ar katru ciklu palielinās. Šāda tendence saglabājas visu mērcēšanas testa laiku, kas kopā ietver 7 ciklus. Rezultāti norāda uz to, ka NM skaidu gadījumā cikliska mērcēšana un žāvēšana rada materiālā plaisas vai kāda cita veida defektus, kas katra nākamā cikla mērcēšanas reizē atvieglo ūdens iekļūšanu KPK. Par to liecina vidēji par 5–10 % uzņemtā ūdens daudzuma pieaugums pēc katra nākamā cikla mērcēšanas stadijas. Tas nozīmē, ka KPK ar NM koksnes skaidām arī periodiskas ūdens iedarbības rezultātā tiek materiālā radīti bojājumi, kas ilgtermiņā var izraisīt būtiskas īpašību izmaiņas un veicināt mikroorganismu attīstību. KPK ar NM koksni būtiska ietekme uz mērcēšanas/žāvēšanas ciklu

rezultātiem ir arī skaidu izmēriem. Smalkumu gadījumā ūdens absorbcija ir lielāka pēc pirmās mērcēšanas reizes nekā vidēja izmēra vai lielizmēra skaidu gadījumā, bet ar katru nākamo ciklu absorbētā ūdens daudzuma palielinājums ir mazāks, kas ilgtermiņā noved pie līdzīgas ūdens absorbcijas, neatkarīgi no skaidu izmēra. Savukārt daļiņu izmēram TM koksnes gadījumā nav nekāda ietekme uz cikliskas mērcēšanas/žāvēšanas rezultātiem, kas labi sakrīt ar jau iepriekš noskaidroto nenožīmīgo daļiņu izmēra ietekmi uz ūdens absorbciju mērcējot (skat. 3.18. att.). Jāpiemin, ka visiem KPK cikliskās mērcēšanas laikā pēc žāvēšanas samazinājās to sausā masa, kas ir skaidrojams ar ūdenī šķīstošo ekstraktvielu aizvadišanu mērcēšanas laikā. Lai noskaidrotu, kādu ietekmi uz mehāniskajām īpašībām ir radījusi KPK pakļaušana 7 ciklu mērcēšanai/žāvēšanai, tika veikts lieces tests, kura rezultāti ir atspoguļoti 3.27. att. Salīdzināšanas nolūkam doti arī rezultāti par iespējamajām maksimālajām izmaiņām ūdens ietekmē, kuras varētu izraisīt ilgtermiņa mērcēšana līdz līdzsvara stāvoklim (200 dienas). Visi paraugi pēc mērcēšanas un lieces īpašību pārbaudes ir izžāvēti absolūti sausi un rekondicionēti (RH 65 % un 20 °C temperatūras) vismaz 2 nedēļas.



3.27. att. 200 dienu izturēšanas ūdenī un 7 mērcēšanas/žāvēšanas ciklu ietekme uz sausu KPK ar NM un WTT 170/3 dažāda izmēra (smalkumi: < 0,2 mm; vidēja izmēra: 0,2–0,4 mm; lielizmēra: 0,4–1,0 mm) priedes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) a) lieces stiprību (σ_L) un b) lieces elastības moduli (E_L))

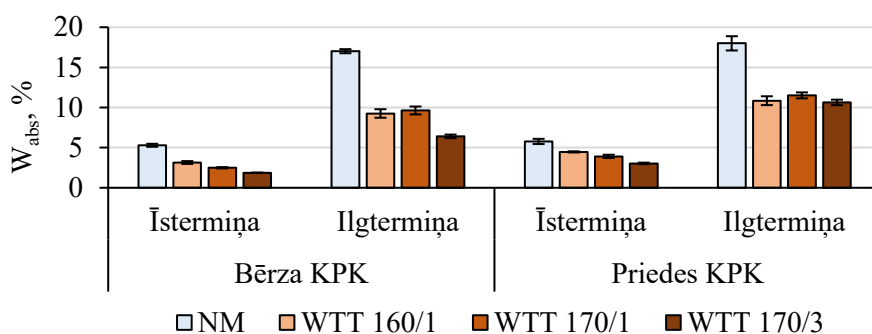
Arī lieces īpašību rezultāti gan pēc cikliskas mērcēšanas/žāvēšanas, gan arī pēc ilgtermiņa mērcēšanas norāda uz to, ka KPK ar TM koksnes skaidām ir ievērojami izturīgāki pret ūdens iedarbību nekā KPK ar NM koksnes skaidām. Pēc žāvēšanas/mērcēšanas testiem lieces stiprība un lieces modulis NM skaidu gadījumā pasliktinājās par attiecīgi 11–14 % un 26–35 % atkarībā no skaidu izmēra. Savukārt KPK ar TM koksnes skaidām lieces stiprības pasliktinājums nebija statistiski būtisks, bet lieces modulis samazinājās par 5–9 % atkarībā no skaidu izmēriem.

Runājot par ilgtermiņa mērcēšanas ietekmi uz lieces īpašībām, ir redzams, ka pasliktinājums ir vēl būtiskāks. KPK ar NM koksnes skaidām lieces stiprība un lieces modulis pasliktinājās attiecīgi par 20–22 % un 42–44 % atkarībā no skaidu izmēriem, bet KPK ar TM koksnes skaidām pasliktinājums bija aptuveni divas reizes mazāks: lieces stiprība samazinājās par 11–14 % un lieces modulis par 22–32 % atkarībā no skaidu izmēriem. Ūdens ietekme uz KPK mehāniskajām īpašībām ir pētīta arī iepriekš, un ir noskaidrots, ka mitros apstākļos KPK tiek būtiski pasliktinātas gan lieces īpašības, gan stiepes īpašības, gan arī triecienizturība, kas norāda uz to, ka tomēr ūdens iedarbība šiem materiāliem ir nevēlama, kas ilgtermiņā var novest pie ievērojamiem un neatgriezeniskiem materiāla bojājumiem [290–292]. Vienā no šiem pētījumiem, kurā KPK sastāvā bija 40 m.% koksnes skaidas un 60 m.% PP, ilgtermiņa mērcēšanas rezultātā lieces stiprība pasliktinājās par 22 % un lieces modulis par 39 %, kas ir līdzīgs rezultāts kā promocijas darbā pētītajiem NM koksnes skaidas saturošajiem KPK paraugiem [290]. Īpašību pasliktināšanos var skaidrot ar mijiedarbības pasliktināšanos un plaisu veidošanos starp koksnes skaidām un PP matricu, ko izraisa mitruma svārstību radīta koksnes briešana un rukšana, kā rezultātā tiek deformēta PP matrica un neatgriezeniskās šļūdes deformācijas dēļ tā nespēj atgriezties sākotnējā stāvoklī. Plaisu veidošanās starp abām komponentēm ir uzskatāmi parādīta SEM attēlos jau iepriekš (skat. 3.20. att.). Kā redzams, šāda veida ūdens izraisīta materiāla degradēšanās būtiskāk ietekmē KPK lieces moduli nekā lieces stiprību, kas liecina par to, ka ūdens klātbūtnē tiek pasliktināti tieši tie aspekti, kas ir ļoti cieši saistīti ar KPK stinguma nodrošināšanu, proti, kontaktvirsmu un līdz ar to Van der Vālsa saišu daudzums. Izmantojot TM koksnes skaidas KPK izgatavošanā, tiek ievērojami uzlabota izturība pret ūdens iedarbību, kas ļoti labi atspoguļojas reālajai dzīvei vairāk pietuvinātajam cikliskās mērcēšanas/žāvēšanas eksperimentam. Uzlabojums TM skaidu gadījumā ir skaidrojams gan ar skaidu labāku iekapsulēšanos polimēra matricā, kas apgrūtina KPK absorbēt ūdeni, gan arī ar pašu skaidu lielāku dimensionālo stabilitāti, kas samazina skaidu briešanas un rukšanas radīto ietekmi uz koksnes skaidu un PP matricas kontaktvirsmu [10]. Lai arī KPK ar TM koksnes skaidām uzlabojums mitrumizturībā ir ievērojams salīdzinājumā ar NM skaidām, tomēr ir jāņem vērā, ka īpašības ilgstošas mērcēšanas gadījumā pasliktināsies arī TM koksnes skaidu gadījumā, kas var ierobežot šo KPK pielietojumu īpaši mitrās vietās, kuras ir pakļautas regulāram un ilgstošam kontaktam ar ūdeni. Tā iemesla dēļ ir vērts apskatīt dažādu piedevu pievienošanu, kas varētu KPK nodrošināt pēc iespējas lielāku izturību pret ūdens iedarbību, saglabājot savas sākotnējās īpašības arī pastiprināta mitruma ekspluatācijas apstākļos.

3.6.2. BIOIZTURĪBA

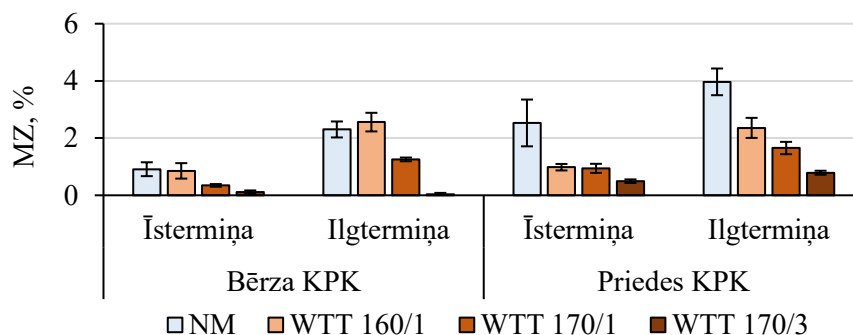
No absorbētā ūdens daudzuma ir ļoti atkarīga KPK bioloģiskā izturība. Tā kā šie materiāli salīdzinoši maz absorbē ūdeni, tad sākotnēji pastāvēja uzskats, ka KPK ir izturīgi pret mikroorganismu iedarbību. Bet vēlāk tika konstatēts, ka kompozīta virsējie slāņi noteiktos apstākļos spēj absorbēt un sasniegt mikroorganismu attīstībai nepieciešamo mitruma saturu (> 20 %) [293]. Darba rakstīšanas brīdī nebija izstrādāti atbilstoši standarti KPK bioizturības izvērtēšanai, tādēļ tika izmantots modificēts standarts, kas paredzēts koksni saturošiem materiāliem. Tā kā ūdens klātbūtne ir vitāli svarīga mikroorganismu attīstībai, tad, pētot KPK bioloģisko izturību, tika izmantotas divas ūdens priekšapstrādes metodes: īstermiņa (2 nedēļas)

un ilgtermiņa (52 nedēļas). Pēc ūdens priekšapstrādes iegūto paraugu absolūtā mitruma skaitliskās vērtības ir attēlotas 3.28. att.



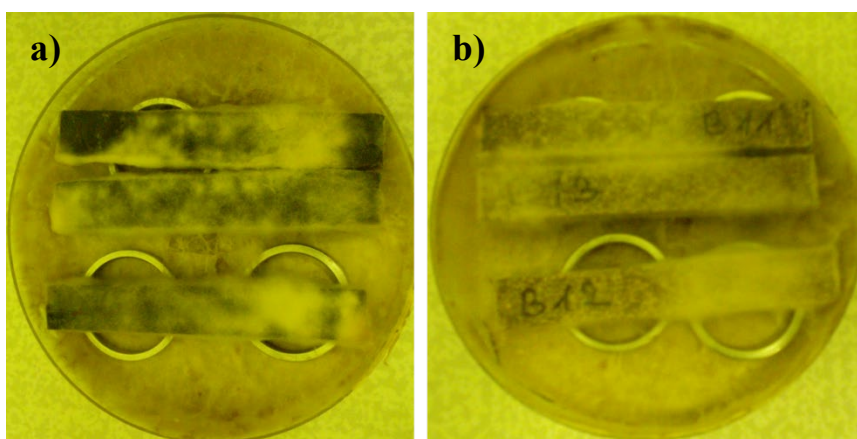
3.28. att. KPK paraugu (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) absolūtā mitruma saturs (W_{abs}) pēc īstermiņa (2 nedēļas) un ilgtermiņa (52 nedēļas) ūdens priekšapstrādes

Varam redzēt, ka paraugi pēc ilgtermiņa ūdens priekšapstrādes ir absorbējuši 2,4–3,9 reizes vairāk ūdens (atkarībā no izmantotās koksnes pildvielas) nekā pēc īstermiņa ūdens priekšapstrādes, kas ir veikta atbilstoši koksni saturošu materiālu AWWA E10-12 standartam, ko arī citi autori ir izmantojuši KPK bioloģiskās izturības izvērtēšanai [209]. Šāda veida īstermiņa ūdens priekšapstrāde KPK ar WTT koksnes skaidām var nenodrošināt atbilstošus apstākļus koksnes trupes sēņu attīstībai. Tādēļ tika izmantota arī ilgtermiņa ūdens priekšapstrāde, kas nodrošinātu pēc iespējas optimālus apstākļus mikroorganismu attīstībai un reprezentētu sliktāko iespējamo scenāriju. KPK paraugu degradēšanās koksnes trupes sēņu iedarbības rezultātā tika izvērtēta pēc paraugu masas zuduma (MZ). Tas ir arī galvenais indikators KPK gadījumā, jo, piemēram, mehānisko īpašību izmaiņas šiem materiāliem būtiskāk ietekmē briešanas un rukšanas procesi nekā mikroorganismu iedarbība [294]. Tā kā virulence baltās trupes sēnes (*Trametes versicolor*) gadījumā bija < 20 % (zema sēnes aktivitāte), tad ar šo sēni iegūtos rezultātus nevarējām tālāk izmantot. Brūnās trupes (*Coniophora puteana*) gadījumā sēnes aktivitāte bija atbilstoša prasībām. MZ rezultāti KPK pēc brūnās trupes sēņu iedarbības ir apkopoti 3.29. att.



3.29. att. KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) masas zudumi (MZ) pēc sēņu testa ar *Coniophora puteana* paraugiem ar īstermiņa (2 nedēļas) un ilgtermiņa (52 nedēļas) ūdens priekšapstrādi

No iegūtajiem rezultātiem varam secināt, ka KPK ar priedes skaidām ir lielāki MZ nekā KPK ar bērza skaidām, kas ir skaidrojams ar to, ka brūnā trupe agresīvāk noārda tieši skujkoku koksni [52]. Runājot par ūdens priekšapstrādes ietekmi uz KPK MZ, varam redzēt, ka ilgtermiņa priekšapstrāde nodrošina labvēlīgāku vidi brūnās trapes attīstībai gan KPK ar NM skaidām, gan KPK ar WTT skaidām, kas atspoguļojas lielākā paraugu MZ. Izmantojot ilgtermiņa ūdens priekšapstrādi, var spriest par KPK bioloģisko izturību pastāvīgi mitrās vietās. Apskatot WTT koksnes skaidu ietekmi uz KPK bionoārdīšanās procesu, varam redzēt, ka pārsvarā visos gadījumos izturība pret brūno trupi ir lielāka nekā KPK ar NM koksnes skaidām. Izņēmums ir vienīgi bērza koksnes režīms WTT 160/1, kura gadījumā nav novērojams statistiski būtisks uzlabojums bioizturībā. No tā var secināt, ka režīms WTT 160/1 nav pietiekami intensīvs, lai nodrošinātu KPK ar uzlabotu bioizturību, lai arī ir novērojams būtisks mitrumizturības uzlabojums. Vislielāko izturību pret brūnās trapes iedarbību uzrādīja KPK ar WTT 170/3 bērza skaidām, kura gadījumā MZ nepārsniedz 0,2 % neatkarīgi no ūdens priekšapstrādes veida. Tā kā pret lapu kokiem agresīvāka ir baltā trupe, tad iespējams, ka rezultāti ar šo sēni būtu atšķirīgi. KPK ar WTT priedes skaidām ir par 40–80 % mazāks MZ (atkarībā no režīma) nekā KPK ar NM priedes skaidām. Kopumā no MZ rezultātiem var secināt, ka WTT režīmam ir būtiska ietekme uz KPK bioizturību, un ir novērojama tendence, jo stiprāks WTT režīms, jo lielāka izturība pret brūnās trapes sēni. Svarīgākais, ko var secināt ir tas, ka TM skaidu izmantošana spēj būtiski uzlabot KPK bioizturību salīdzinājumā ar NM skaidām. Uzlabojums ir skaidrojams ar pašu WTT skaidu uzlabotu bioizturību, kā arī ar labāku starpfāžu mijiedarbību starp skaidām un polimēra matricu, kas veicina to iekapsulēšanos. Uzlabojumu varētu nodrošināt arī vielu klātbūtne, kurām piemīt fungicīdu īpašības, bet, apskatot 3.30. att., varam redzēt, ka gan KPK ar WTT skaidām, gan arī KPK ar NM skaidām nepiemīt šādas īpašības, jo visu analizēto KPK gadījumā paraugi vienmērīgi apauga ar trapes sēni. Tātad sēņu attīstību KPK ar TM skaidām pamatā kavē pazeminātais mitrums, koksnes daļiņu iekapsulēšanās, kā arī skaidu ķīmiskā sastāva izmaiņas.



3.30. att. KPK paraugi (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) sēņu testa ar *Coniophora puteana* laikā a) KPK ar WTT 170/3 bērza skaidām; b) KPK ar NM bērza skaidām

Tā kā sēņu testam tika izvēlēti paraugi ar izmēriem 4 mm × 10 mm × 70 mm, kas ir atbilstoši mehānisko īpašību testiem, tad šiem paraugiem tika analizētas arī to lieces īpašības. Saistībā ar

MZ noteikšanu ir jāpiemin tas, ka masas izmaiņas noteikšanas procesā tiek iekļauta arī pašas sēnes masa, kuru atsevišķos gadījumos pirms svēršanas nevar pilnvērtīgi attīrīt, jo tā ir iekļuvusi materiālā. Šādi ienesta kļūda bieži ir problēma koksnes gadījumā, jo var būt tāda situācija, ka pie niecīga MZ ir jau būtiskas mehānisko īpašību izmaiņas, bet sēnes klātbūtnes radītās kļūdas dēļ to nevar precīzi konstatēt ar MZ [295]. KPK gadījumā šādas nepilnības saistībā ar MZ nav konstatētas. KPK gadījumā, tieši pretēji, maldīgu sēņu ietekmi rada mehānisko īpašību analīzes pēc sēņu testiem, kas jau tika pieminēts iepriekš. Bet, neskatoties uz to, lai pārbaudītu šo aspektu arī konkrēto KPK gadījumā, tika veikta lieces īpašību pārbaude pēc sēņu testa un rezultāti ir apkopoti 3.8. tabulā.

3.8. tabula

Lieces īpašības (lieces stiprība (σ_L), relatīvā deformācija liecē pie maksimālās stiprības (ϵ_L), lieces elastības modulis (E_L)) PP un KPK ar NM un WTT koksnes skaidām pēc sēnes *Coniophora puteana* iedarbības; a) īstermiņa ūdens priekšapstrāde (2 nedēļas), b) ilgtermiņa ūdens priekšapstrāde (52 nedēļas); (skaidas m.% : PP m.%);

(+ palielināšanās/ - samazināšanās pret izejas KPK)

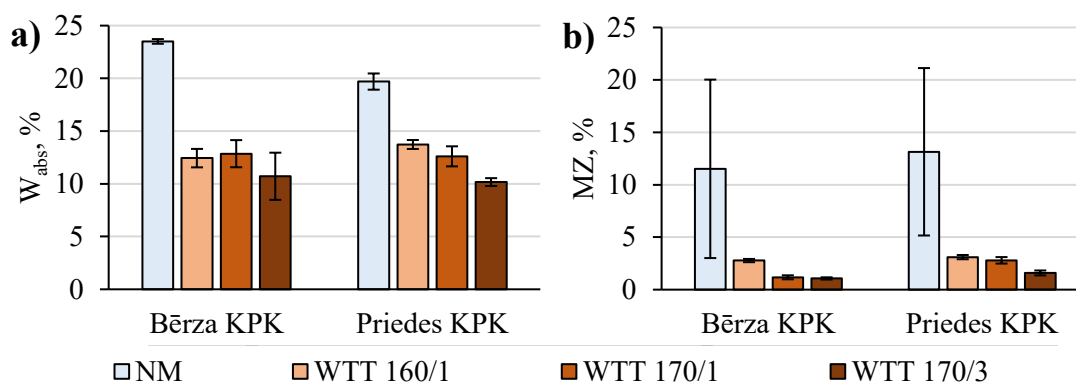
* nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0.05$)

a)	Modificēšanas režīms	σ_L , MPa	ϵ_L , %	E_L , GPa
Bērza KPK (50:50)	NM	36,0 ± 2,3 (−3 %*)	2,3 ± 0,2 (+33 %)	2,8 ± 0,1 (−21 %)
	WTT 160/1	39,1 ± 1,2 (+2 %*)	2,0 ± 0,1 (+24 %)	3,4 ± 0,2 (−13 %)
	WTT 170/1	40,8 ± 0,6 (+1 %*)	1,6 ± 0,0 (+10 %)	4,1 ± 0,1 (−6 %)
	WTT 170/3	39,3 ± 0,4 (+1 %*)	1,4 ± 0,1 (+13 %)	4,2 ± 0,1 (−2 %*)
Priedes KPK (50:50)	NM	33,2 ± 0,9 (−7 %)	2,6 ± 0,3 (+47 %)	2,4 ± 0,1 (−27 %)
	WTT 160/1	36,0 ± 0,8 (−3 %*)	2,2 ± 0,1 (+32 %)	3,0 ± 0,1 (−21 %)
	WTT 170/1	38,1 ± 0,9 (−1 %*)	2,0 ± 0,3 (+29 %)	3,2 ± 0,2 (−20 %)
	WTT 170/3	43,3 ± 2,0 (+0 %*)	1,4 ± 0,1 (+10 %)	4,3 ± 0,1 (−7 %)
b)	Modificēšanas režīms	σ_L , MPa	ϵ_L , %	E_L , GPa
Bērza KPK (50:50)	NM	30,5 ± 1,9 (−18 %)	3,1 ± 0,1 (+73 %)	2,0 ± 0,2 (−44 %)
	WTT 160/1	36,1 ± 2,5 (−6 %)	2,7 ± 0,1 (+70 %)	2,6 ± 0,2 (−34 %)
	WTT 170/1	36,0 ± 0,3 (−11 %)	2,1 ± 0,0 (+46 %)	3,0 ± 0,1 (−30 %)
	WTT 170/3	35,4 ± 1,0 (−9 %)	1,7 ± 0,2 (+35 %)	3,4 ± 0,2 (−20 %)
Priedes KPK (50:50)	NM	29,8 ± 0,9 (−16 %)	3,3 ± 0,2 (+89 %)	1,9 ± 0,1 (−43 %)
	WTT 160/1	34,3 ± 1,9 (−8 %)	2,3 ± 0,1 (+38 %)	2,7 ± 0,2 (−28 %)
	WTT 170/1	36,6 ± 0,8 (−5 %)	2,2 ± 0,2 (+43 %)	2,9 ± 0,1 (−29 %)
	WTT 170/3	39,6 ± 1,0 (−9 %)	2,1 ± 0,1 (+66 %)	3,4 ± 0,1 (−27 %)

Iegūtie rezultāti, kā jau tas tika prognozēts, liecina par to, ka sēņu iedarbībai uz mehānisko īpašību pasliktināšanos ir niecīga ietekme KPK gadījumā, kur galveno lomu spēlē ūdens radītie bojājumi. Tas ir labi redzams, ja salīdzinām lieces īpašību izmaiņas pēc sēņu testa ilgtermiņa (52 nedēļas) ūdens priekšapstrādes gadījumā (skat. 3.8 b tabula) ar lieces īpašību izmaiņām pēc

200 dienu mērcēšanas testa (skat. 3.7. tabula). Priedes gadījumā KPK ar WTT 170/3 skaidām lieces stiprība un lieces modulis pēc sēņu testa samazinājās par attiecīgi 9 % un 27 %, bet pēc 200 dienu mērcēšanas testa samazinājums bija attiecīgi 11 un 28 %. Līdzīga situācija ir arī KPK ar NM priedes skaidām, kuru gadījumā lieces stiprība un lieces modulis samazinājās par 16 % un 43 % pēc sēņu testa, bet pēc 200 dienu mērcēšanas testa samazinājums bija attiecīgi 22 % un 44 %. Bērza skaidu gadījumā situācija bija analoga. Šie rezultāti līdz ar to apstiprina, ka mehānisko īpašību pētīšana pēc sēņu testa nedod nekādu būtisku informāciju par sēnes radītajiem bojājumiem materiālā. Tā kā galveno un, iespējams, arī vienīgo ietekmi uz KPK mehāniskajām īpašībām sēņu testā rada ūdens izraisīta degradācija, tad sēņu testa rezultāti ļoti labi sakrīt ar ūdensizturības testa rezultātiem, kuros arī tika konstatēts, ka ilgstošas mērcēšanas rezultātā mehāniskās īpašības pasliktinās visu analizēto KPK gadījumā. Turklāt arī šie rezultāti parāda, ka KPK ar TM koksnes skaidām ir aptuveni divas reizes mazākas izmaiņas mehāniskajās īpašībās nekā KPK ar NM skaidām.

Lai noskaidrotu, kā sēņu iedarbība ietekmē KPK virsējos slāņus, sēņu tests tika veikts arī KPK plēvē ar izmēriem 1 mm × 25 mm × 25 mm. Atšķirībā no iepriekšējā testa, šajā gadījumā tika veikta tikai īstermiņa priekšapstrāde, jo ar to bija pietiekami, lai sasniegtu līdzsvara mitrumu. Absolūtā mitruma saturs pēc ūdens priekšapstrādes, kā arī MZ pēc sēņu testa KPK plēvē ar NM un WTT skaidām ir apkopoti 3.31. att.



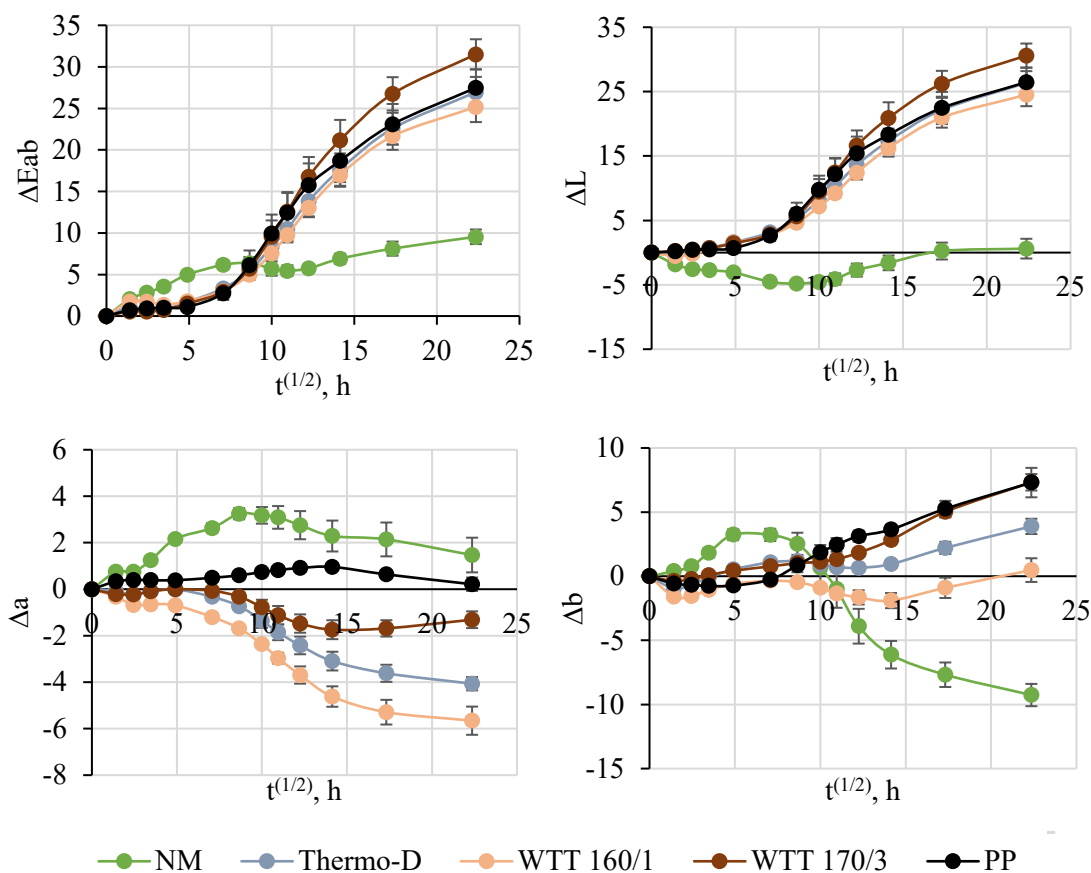
3.31. att. KPK plēvju (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) a) absolūtā mitruma saturs (W_{abs}) pēc ūdens priekšapstrādes (2 nedēļas) un b) masas zudums (MZ) pēc sēņu testa ar *Coniophora puteana*

Iegūtie ūdens absorbcijas rezultāti norāda uz to, ka plēvju gadījumā jau 2 nedēļu laikā ir iespējams sasniegt relatīvi lielu mitruma saturu, ko nebija iespējams sasniegt stieņveida paraugiem gada laikā. Līdz ar to šāda veida plēves var raksturot, kas notiek KPK produktu virskārtā, kurā ūdens absorbcija notiek pilnvērtīgāk un ātrāk. MZ rezultāti KPK plēvē pēc sēņu testa būtiski atšķiras no sēņu testa rezultātiem stieņveida paraugiem, lai gan tendence, ka KPK ar TM koksnes skaidām ir mazāks MZ, nemainās. Palielināti MZ un lielākas atšķirības starp TM un NM skaidām plēvju gadījumā ir izskaidrojamas ar optimāliem mitruma apstākļiem sēnes attīstībai, kā arī ar lielāku paraugu virsmu, kura tiek pakļauta sēnes iedarbībai, kā rezultātā lielāku lomu spēlē pašas pildvielas aizsardzības spēja. Iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka tomēr visu TM skaidu gadījumā ir ievērojams KPK bioizturības uzlabojums, par ko neliecināja

rezultāti KPK ar WTT 160/1 skaidām stienņveida paraugu gadījumā. Uzlabojums atkarībā no režīma un koka sugas ir aptuveni 4–10 reizes lielāks, kas ir ļoti būtisks, lai ievērojami samazinātu materiāla degradāciju tā lietošanas laikā, kā arī, iespējams, pavērtu jaunas iespējas izmantot šos materiālus īpaši mitrās vietās. Šie rezultāti ļoti labi sakrīt ar TM koksnes bioizturības testiem, kuros arī uzlabojums bija tikpat ievērojams līdzīgu režīmu apstrādei [296].

3.6.3. IZTURĪBA PRET ĀRĒJĀS VIDES IETEKMI

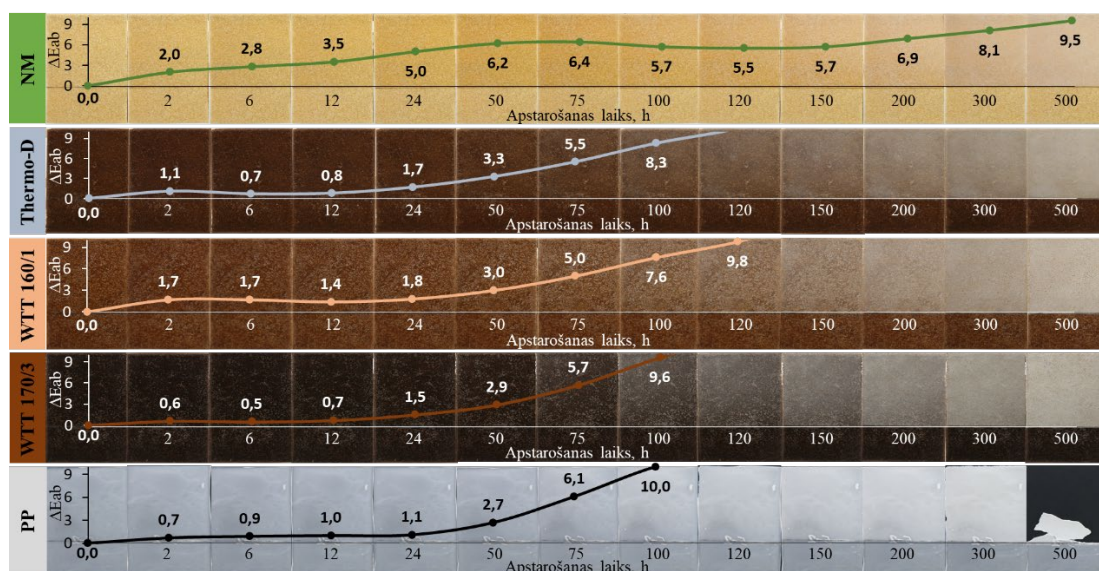
Dekoratīvās īpašības ir vienas no galvenajām, kas piesaista klientu un palielina produkta vērtību. Materiālam, kas spēj nodrošināt pietiekami labu krāsas stabilitāti visā produkta ekspluatācijas laikā, ir būtiskas priekšrocības, īpaši mūsdienās, kad klientam paaugstinās prasības pret izstrādājuma estētiskajām īpašībām un ilgmūžību [156]. Šajā aspektā situācija KPK gadījumā ir relatīvi slikta, jo tie, nonākot saules starojumā, īsā laika periodā ievērojami izmaina savu sākotnējo krāsu, tāpēc KPK bez UV absorberiem vai stabilizatoriem ārtelpās parasti netiek izmantoti [70]. Turklāt arī piedevu pievienošana nenodrošina pilnīgu krāsas stabilitāti, līdz ar to KPK ražotāji klientus parasti brīdina, ka pirmajos pāris mēnešos krāsa nedaudz izbalēs. Šāds aspekts klientam, kurš nevēlas, lai krāsa izmainītos uz nezināmu toni, liks nosvērties par labu kāda cita produkta alternatīvai. KPK pārsvarā tiek izmantoti ārtelpā, bet pēdējos gados ir novērojama tendence tos izmantot arī autobūvē, piemēram, automašīnu iekšpusē kā paneļus [158]. Līdz ar to, paplašinoties materiāla pielietojumam, tas tiek pakļauts cita veida iedarbībai, kuras ietekme uz materiālu vēl nav pilnība izpētīta. Šāda situācija var radīt neprognozētu produkta kvalitātes pasliktināšanos lietošanas laikā. Darbā, lai noskaidrotu, kā TM koksnes skaidas ietekmē KPK dekoratīvās, kā arī citas īpašības laikapstākļu un dažāda veida starojumu ietekmē, tika veikti gan mākslīgās, gan dabiskās novecināšanas testi. Lai arī ir zināms, ka UV starojums būtiski izmaina KPK krāsu, joprojām pastāv pretrunīgi uzskati saistībā ar krāsas izmaiņas mehānismu. Sākotnēji tika apskatīta KPK izturība mākslīgās novecināšanas apstākļos, kas ietver paraugu apstarošanu ar UV starojuma, kā arī cikliskos testus, kas ietver gan UV starojumu, gan ūdens apsmidzināšanu. Rezultāti, kas atspoguļo KPK kopējās krāsas izmaiņas (ΔE_{ab}), kā arī krāsu parametru izmaiņas (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) mākslīgās novecināšanas laikā, ir attēloti 3.32. att.



3.32. att. KPK ar priedes skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) un PP plēvju kopējās krāsas izmaiņas ΔE_{ab} un izmaiņas krāsu parametros (ΔL^* - baltā-melnā koordinātu ass, Δa^* - sarkanā-zaļā koordinātu ass, Δb^* - dzeltenā-zilā koordinātu ass) mākslīgās novecināšanas (tikai UV starojums) laikā

Pakļaujot UV starojumam KPK ar NM koksnes skaidām, to krāsa pēc 500 h būtiski izmainījās, sasniedzot 9.5 vienības (ΔE_{ab}), kas, ņemot vērā apstarošanas dozu, ir līdzīgi kā citos pētījumos [171, 174, 180]. Šajos pētījumos tika noskaidrots, ka pie lielākām apstarošanas dozām krāsas izmaiņas var sasniegt 15–20 vienības atkarībā no izmantotās koka sugas, kompozīta sastāva u.c. faktoriem. Situācija KPK ar TM priedes skaidām (Thermo-D, WTT 160/1 un WTT 170/3) būtiski atšķiras, jo krāsas izmaiņas UV starojuma iedarbībā jau pēc 120 h pārsniedza 9,5 vienības un turpināja ievērojamai palielināties, līdz sasniedza 25–32 vienības pēc 500 h apstarošanas. Turklāt, spriežot pēc krāsu izmaiņu dinamikas, maksimālās krāsu izmaiņas šajā laikā netika sasniegtas. Iegūtie rezultāti ir atbilstoši citam pētījumam, kurā arī tika veikta KPK ar TM koksnes skaidām mākslīgā novecināšana [297]. Arī šajā pētījumā tika secināts, ka KPK ar NM koksnes skaidām ir ievērojami labāka krāsas stabilitāte, bet netika veikta padziļināta izpēte, lai izskaidrotu šo sakarību. Runājot par PP krāsas izmaiņu, parasti literatūrā ir secināts, ka polimēra matricai krāsa UV ietekmē būtiski neizmainās un līdz ar to tā nevar būt atbildīga pie radītajām krāsas izmaiņām KPK [180, 297-300]. Bet, kā redzams iegūtajos rezultātos (skat. 3.32. att.), arī PP krāsas izmaiņas ir ļoti ievērojamas, un tās ir pielīdzināmas krāsas izmaiņām KPK ar TM koksnes skaidām. Tomēr ir jāsaka, ka tik

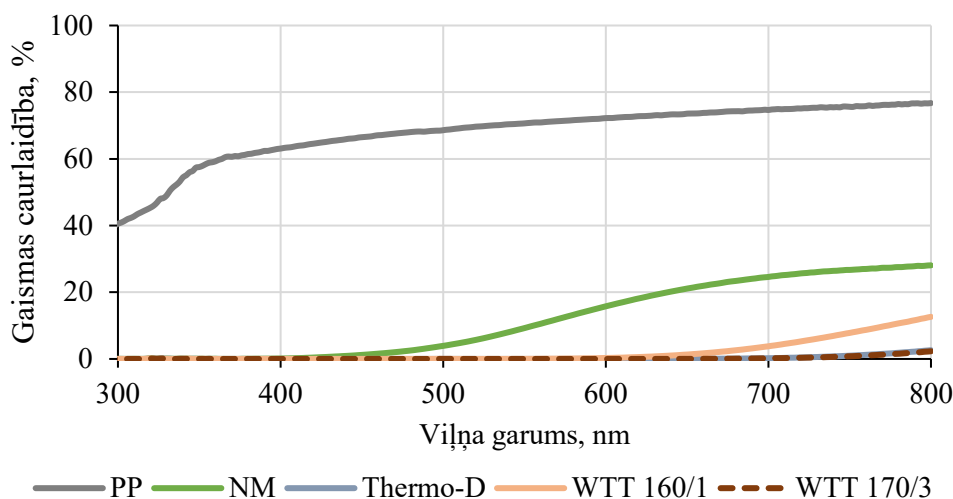
pretrunīgas atšķirības no literatūras pētījumos iegūtajiem rezultātiem ir tā iemesla dēļ, ka mūsu eksperiments tika veikts tā, lai līdzās PP krāsas izmaiņām tiktu analizēta arī gaismas caurlaidības izmaiņas. Tas tika panākts, krāsas mērīšanas brīdī zem PP plēves liekot melnu plāksni. Šādā veidā iepriekš neviens nav veicis mērījumus, un tādēļ ir veidojies maldīgs priekšstats, ka polimēra matricai nav nekādas saistības ar KPK krāsas izmaiņām. Pirms apstarošanas PP plēve bija baltā krāsā un daļēji gaismas caurlaidīga, un līdz ar to bija svarīgi analizēt abu šo faktoru izmaiņas. Iegūtie rezultāti deva pamatu tālākiem pētījumiem, lai noskaidrotu KPK krāsas izmaiņu mehānismu. Runājot par krāsas parametru ietekmi uz kopējām krāsas izmaiņām ir redzams, ka PP un KPK ar TM koksnes skaidām lielāko ietekmi rada L^* parametra izmaiņas, proti, gaišuma palielināšanās. KPK ar NM koksne skaidām L^* parametram ir ievērojami mazāka ietekme, un lielāku lomu spēlē krāsainības parametri, no kuriem lielākās izmaiņas ir b^* parametrā. Jebkurā gadījumā notiekošās krāsu izmaiņas ir pietiekami kompleksas, kas ietver dažādas ķīmiskas un fizikālas dabas pārvērtības saistībā gan ar koksnes skaidām, gan ar PP matricu. Lai labāk varētu uztvert krāsas izmaiņas dinamiku tika veikta fotofiksācija, kuras apkopojums ir parādīts 3.33. att.



3.33. att. Fotofiksācija KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) un PP plēvju krāsas izmaiņas dinamikai UV starojuma ietekmē

Tiek uzskatīts, ka koksnes gadījumā krāsu izmaiņas ir būtiska, ja ΔE_{ab} ir mazāks par 3 vienībām [301]. Kā redzams, KPK ar TM koksnes skaidām krāsa būtiski neizmainījās pirmajās 50 h, kam sekoja ļoti strauja krāsas izmaiņu palielināšanās, un turklāt visiem KPK vienlaicīgi, neatkarīgi no termiskās modificēšanas metodes vai režīma. Ja apskatām krāsas izmaiņas jeb, šajā gadījumā, gaismas caurlaidības izmaiņas PP, ir redzams, ka tieši tajā pašā brīdī, kad strauji izmainās krāsa KPK ar TM koksnes skaidām, strauji izmainās arī PP gaismas caurlaidība. Šie rezultāti liek domāt, ka PP gaismas caurlaidības samazināšanās ir cieši saistīta ar KPK krāsas izmaiņām. Turklāt jāpiemin, ka krāsa TM koksnei ir salīdzinoši izturīga pret UV iedarbību, līdz ar to negaidīta un strauja krāsas izmaiņu palalināšanās pēc 50 h KPK ar TM

koksnes skaidām, kas ievērojami pārsniedz kopējās krāsas izmaiņas KPK ar NM koksnes skaidām, TM koksnei nav raksturīga [121, 302, 303]. Kā arī, lai gan TM koksne UV ietekmē paliek gaišāka, tomēr nav konstatēta tik ievērojama izbalēšana, nemaz nerunājot par NM koksni, kura UV ietekmē kļūst tumšāka [304, 305]. Padziļināti analizējot krāsas izmaiņas KPK ar NM koksnes skaidām, ir redzams, ka sākotnēji (līdz 50 h robežai) krāsa, tajā skaitā, arī visi krāsas parametri, mainās līdzīgi kā NM koksnei. Abos gadījumos (NM priedei un KPK ar NM priedes skaidām) gaišuma parametrs (L^*) samazinās un krāsainības parametri palielinās jau pirmajās pāris stundās [74]. Šie rezultāti norāda uz to, ka sākotnēji krāsas izmaiņas KPK ir skaidrojamas un ir saistītas ar koksnes skaidu krāsas izmaiņām, bet ilgākā apstarošanas periodā noteicoša loma ir PP matricas gaismas caurlaidības izmaiņām. Lai tiešā veidā pārbaudītu, kā PP matricai UV ietekmē izmainās gaismas caurlaidība, PP plēves tika pakļautas UV starojumam un analizētas, izmantojot UV-Vis spektrometru. Izmantojot šo pašu metodi, arī KPK plēvēm tika noteikta gaismas caurlaidība, kas sniedz informāciju par ievadīto koksnes daļiņu ietekmi uz starojuma ekranēšanu un ļauj spriest par starojuma iekļūšanas dziļumu materiālā. Iegūtie rezultāti par PP un KPK gaismas caurlaidību ir apkopoti 3.34. att.

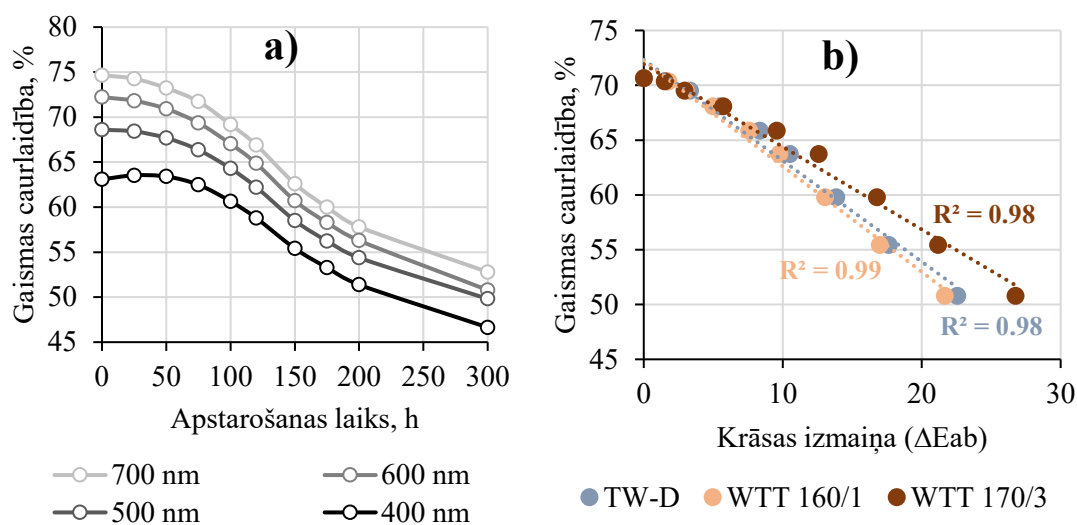


3.34. att. UV-Vis gaismas caurlaidības spektri 0,85 mm biezām KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) un PP plēvēm

Gaismas caurlaidības spektri norāda uz to, ka, ievadot PP matricā koksnes skaidas, materiālā tiek būtiski ierobežota starojuma izplatīšanās. Turklāt ir redzams, ka, atkarībā no izmantotā skaidu veida, rezultāts atšķiras. Šādus secinājumus netiešā veidā ir izdarījuši arī citi [5, 48]. Kopumā visām 0,85 mm biezajām KPK plēvēm skaidu klātbūtne nodrošināja pilnīgu UV starojuma ekranēšanu, kas liecina par to, ka UV starojuma nodarītie bojājumi KPK novecošanās gadījumā nav dziļāki par 0,85 mm. Kā redzams, PP plēvēm UV starojums netiek pilnībā ekranēts, un tas nozīmē, ka šādam materiālam UV starojuma iedarbībā tiks izraisīta fotodegradācija arī tā tilpumā, kas, atkarībā no dziļuma un produkta izmēra, var radīt spēcīgu ietekmi uz mehāniskajām īpašībām. Runājot par redzamās gaismas ekranēšanu, KPK ar NM koksnes skaidām redzamā gaisma netiek pilnībā ekranēta un, palielinoties viļņa garumam, palielinās gaismas caurlaidība. Konkrētajā KPK gadījumā aiz plēves tiek uztverts starojums ar

viļņa garumu lielāku par 450 nm. Monolītai koksnei arī šāda veida starojums var radīt izmaiņas virsmas ķīmiskajā sastāvā, kas KPK kontekstā var ietekmēt koksnes daļiņu mijiedarbību ar polimēra matricu [121]. KPK ar TM koksnes skaidām gaismas caurlaidība ir būtiski mazāka un, palielinoties režīma intensitātei, efekts pastiprinās. Apskatot konkrētāk, KPK ar WTT 160/1 skaidām redzamā gaisma ar viļņa garumu lielāku par 650 nm tiek uztverta aiz 0,85 mm biezas plēves, bet intensitāte ir niecīga (5 % pie 700 nm). KPK ar Thermo-D un WTT 170/3 režīmu ekranēts tiek viss redzamās gaismas spektrs. Jāpiemin, ka, samazinoties plēves biezumam, gaismas caurlaidība palielināsies, kā arī palielināsies caurlaidības spektrālais apgabals, iekļaujot starojumu ar mazāku viļņa garumu. Kopumā rezultāti norāda uz to, ka KPK ar TM koksnes skaidām spēj efektīvāk ekranēt starojumu nekā NM skaidu gadījumā, kas liecina, ka šo KPK gadījumā UV starojuma nodarītie bojājumi būs vairāk koncentrēti virsējos slāņos.

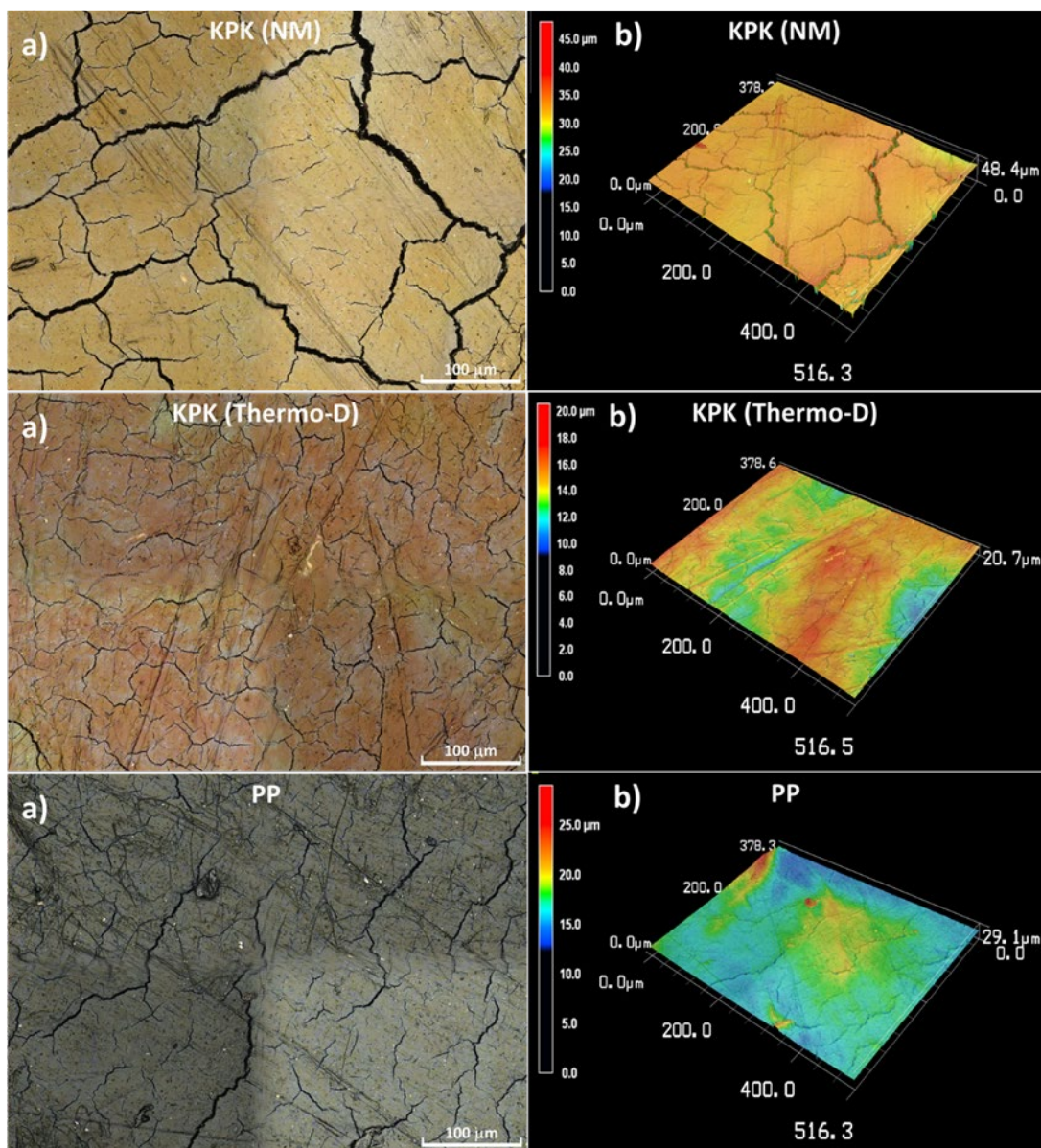
Atgriežoties pie KPK krāsu izmaiņu izskaidrošanas pēc 50 h UV apstarošanas, pētīta tika gaismas caurlaidība PP plēvei atkarībā no UV starojuma apstarošanas ilguma (skat. 3.35 a att.). Turklāt no iegūtajiem rezultātiem un iepriekš apkopotajām krāsas izmaiņām tika izveidoti korelācijas grafiki (skat. 3.35 b att.), lai noskaidrotu iespējamo abu mainīgo savstarpējo saistību. Mērķis bija iegūt papildus pierādījumus, ka gaismas caurlaidības samazināšanās PP matricā izraisa krāsas izmaiņas KPK.



3.35. att. UV starojuma ietekme: a) Gaismas caurlaidības izmaiņas pie 400, 500, 600 un 700 nm viļņu garuma 0,85 mm biežai PP plēvei atkarībā no UV starojuma ilguma; b) Korelācija starp PP plēves gaismas caurlaidības izmaiņām (pie 550 nm viļņu garuma) un KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) krāsas izmaiņām UV ietekmē

Iegūtie rezultāti sniedz tiešus pierādījumus, ka UV apstarošanas laikā notiek būtiska PP plēves gaismas caurlaidības samazināšanās. Kā redzams, izmaiņas ir līdzīgas neatkarīgi no viļņa garuma visā redzamās gaismas spektrā. Visstraujākās gaismas caurlaidības izmaiņas sākas pēc 50 h apstarošanas, kas labi sakrīt ar iepriekš aprakstītajām krāsas izmaiņām. Analizējot sakarību starp izmaiņām PP gaismas caurlaidībā un KPK krāsas izmaiņām visā eksperimenta laikā, tika konstatēta ļoti cieša negatīva korelācija. Šo eksperimentu kopums sniedz jau pietiekami pārliecinošus pierādījumus, lai apgalvotu, ka KPK krāsas izmaiņas, kas attiecas uz

izbalēšanu ilgākas apstarošanas rezultātā, ir saistītas ar PP matricas gaismas caurlaidības samazināšanos. Līdz ar to, lai novērstu KPK raksturīgo izbalēšanu to ekspluatācijas laikā, ir jāaizsargā polimēra matrica. PP matricā gaismas caurlaidības samazināšanos var izraisīt dažādi faktori, no kuriem viens varētu būt saistīts ar PP ķīmiskajām izmaiņām fotooksidācijas rezultātā. Tomēr citos pētījumos ir konstatēts, ka karbonilgrupu indeksa izmaiņas UV apstarošanas laikā mainās lineāri, kas visticamāk nevarētu izskaidrot eksponenciālo gaismas caurlaidības samazināšanos [141]. Cits faktors varētu būt PP vidējās molekulmasas samazināšanās, kas, kā ir publicēts tajā pašā pētījumā, izmainās ar gaismas caurlaidības izmaiņām līdzīgu eksponenciālu tendenci. Vidējās molekulmasas samazināšanās PP notiek fotodegradācijas rezultātā, notiekot makromolekulu ķēžu šķelšanās reakcijām, kas noved pie palielinātas kristalizācijas pakāpes un brīvo radikāļu veidošanās. Saistībā ar izmaiņām PP kristalizācijas pakāpē ir noskaidrots, ka UV ietekmē tā palielinās tikai par pāris procentiem, kas PP nevarētu radīt tik būtisku gaismas caurlaidības samazinājumu [306]. Līdz ar to paliek tikai brīvie radikāļi, kas, iesaistoties tālākās ķīmiskajās reakcijās, var veidot šķērssaites, kuras samazina makromolekulu mobilitāti, kas savukārt izraisa mikroplaisu veidošanos [139, 306]. Ņemot vērā, ka mikroplaisu veidošanās var būtiski izmainīt refrakcijas indeksu gan polimēros, gan arī citos materiālos, tas varētu būt viens no galvenajiem iemesliem PP gaismas caurlaidības samazinājumam [307]. Lai šo aspektu apskatītu detalizētāk, tika veikta UV apstaroto virsmu padziļināta izpēte ar 3D lāzerskenējošo mikroskopu (LSM) gan PP, gan KPK neilgi pēc straujās gaismas caurlaidības izmaiņu sākšanās, proti, pēc 120 h. Ar LSM var iegūt ne tikai kvalitatīvus virsmas mikroskopiskos attēlus, bet arī informāciju par virsmas topogrāfiju. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.36. att.

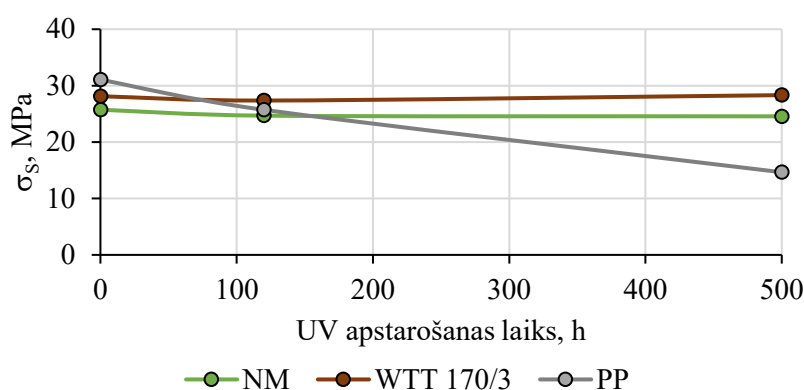


3.36. att. 3D lāzerskenējošā mikroskopa virsmu attēli, uzņemti pie $50 \times$ palielinājuma KPK ar NM skaidām, KPK ar Thermo-D skaidām (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) un PP pēc 120 h UV apstarošanas; a) lāzera + optiskie attēli; b) virsmas topogrāfijas attēli

Iegūtajos LSM attēlos ir redzams, ka visiem paraugiem pēc 120 h UV apstarošanas uz virsmas ir izveidojušās mikroplaisas. Vissazarotākās un visvairāk tās ir izveidojušās KPK ar Thermo-D koksnes skaidām. Uz PP virsmas mikroplaisu apjoms ir mazāks, bet vismazākais tas ir uz virsmas KPK ar NM koksnes skaidām. Tā kā mikroplaisu veidošanās ievērojami palielina gaismas izkliedi, tad KPK ar Thermo-D koksnes skaidām izbalēšanas efektam vajadzētu būt izteiktākam nekā KPK ar NM koksnes skaidām [307]. Apskatot iepriekšējos krāsas un gaišuma parametra (L^*) izmaiņu rezultātus (skat. 3.32. att. un 3.33. att.), ir redzams, ka šāda situācija ir arī novērojama, kas dod papildu pierādījumus, ka KPK izbalēšana UV starojuma ietekmē ir saistītā ar mikroplaisu veidošanos PP matricā. Lai gan plaisāšana ir vairāk izteikta KPK ar Thermo-D skaidām, tomēr plaisas ir ievērojami šaurākas un seklākas, kas ir redzams topogrāfijas attēlos (skat. 3.36 b att.). Lai ar skaitliskām vērtībām raksturotu plaisas, tika

noteikts vidējais plaisu dziļums, izmantojot lāzerskenējošā mikroskopa līnijas mērījumu iespējas. Ņemot vērā, ka parauga reljefs ir salīdzinoši nevienmērīgs, katras plaisas dziļums tika noteikts, kā distance starp plaisas zemāko punktu un blakus plaišai esošās virsmas nulles pozīciju. No iegūtajiem rezultātiem tika noskaidrots, ka KPK ar Thermo-D koksnes skaidām, apstarojot ar UV starojumu, uz virsmas izveidojas vidēji 2,6 μm dziļas plaisas, kuras ir aptuveni divas reizes seklākas nekā KPK ar NM koksnes skaidām (plaisu vidējais dziļums 6,1 μm). Turklāt plaisu garums arī ir ievērojami īsāks KPK ar Thermo-D koksnes skaidām. Iegūtie rezultāti liecina par to, ka UV starojumam būs mazāka ietekme uz mehāniskajām īpašībām KPK ar Thermo-D koksnes skaidām, jo no teorijas ir zināms, ka plaisu dziļums un garums ir galvenie faktori, kas pastiprina materiāla sagrūšanu [308]. Samazināta plaisu izplatīšanās KPK ar Thermo-D koksnes skaidām varētu būt izskaidrojama ar izteiktāku starojuma ekranēšanu, kas ir ļoti labi redzama gaismas caurlaidības spektros (skat. 3.34. att.). Arī iepriekš ir secināts, ka koksnes daļiņu spēja ekranēt gaismas starojumu ir viens no iespējamajiem iemesliem, kas aizsargā KPK no UV starojuma izraisītas mehānisko īpašību pasliktināšanās, salīdzinājumā ar pildvielu nesaturošu polimēra matricu [141].

Lai noskaidrotu UV starojuma ietekmi uz PP un KPK mehāniskajām īpašībām konkrētajā gadījumā, tik analizēta stiepes stiprība 2 mm bieziem paraugiem pirms un pēc UV apstarošanas. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.37. att.

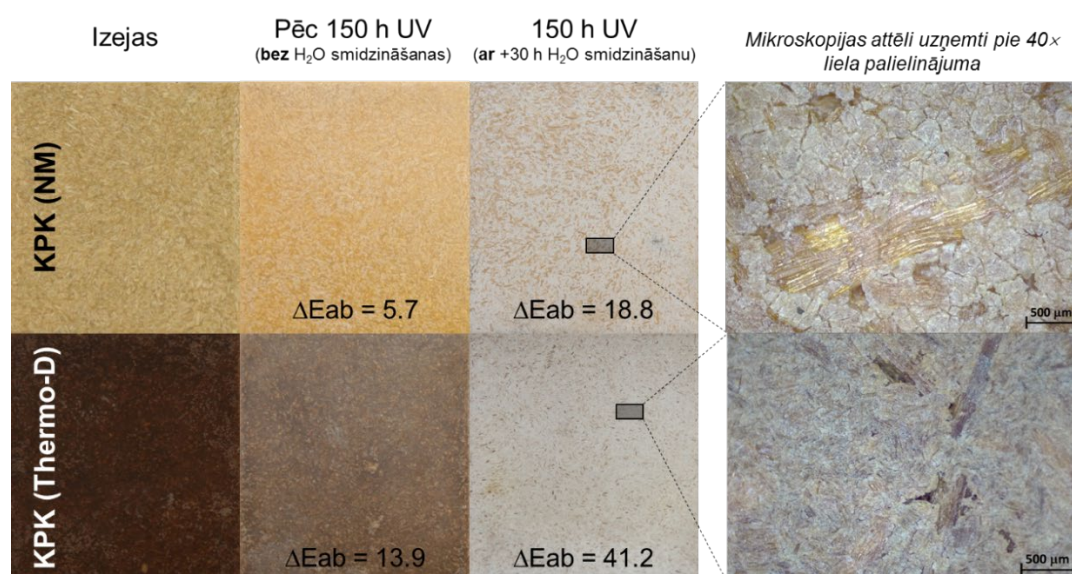


3.37. att. UV starojuma ietekme uz PP un KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) stiepes stiprību (σ_s)

Iegūtie rezultāti ir saskaņā ar citu autoru pētījumiem, kuros ir konstatēts, ka būtiska UV starojuma ietekme uz KPK mehāniskajām īpašībām nav novērojama [67, 141]. Samazinot plēves biezumu, situācija var mainīties, bet tas nemaina konstatēto faktu, ka fotodegradācija notiek KPK virsējos slāņos. Savukārt PP gadījumā UV apstarošanas rezultātā ir novērojama būtiska stiepes stiprības samazināšanās. Pēc 120 h UV stiepes stiprība ir samazinājusies par 17 %, bet pēc 500 h UV nodarītie bojājumi ir samazinājuši sākotnējo PP stiprību vairāk nekā uz pusi (53 %). Tas norāda uz to, ka UV starojums izraisa ievērojamu PP degradāciju arī tā tilpumā. Šie rezultāti ir izskaidrojami ar iepriekš iegūtajiem secinājumiem par atšķirībām UV gaismas caurlaidības spektros (skat. 3.34. att.), kas parādīja, ka koksnes skaidas spēj absorbēt starojumu, neļaujot tam nokļūt dziļākos materiāla slāņos. UV iedarbība nav vienīgais faktors,

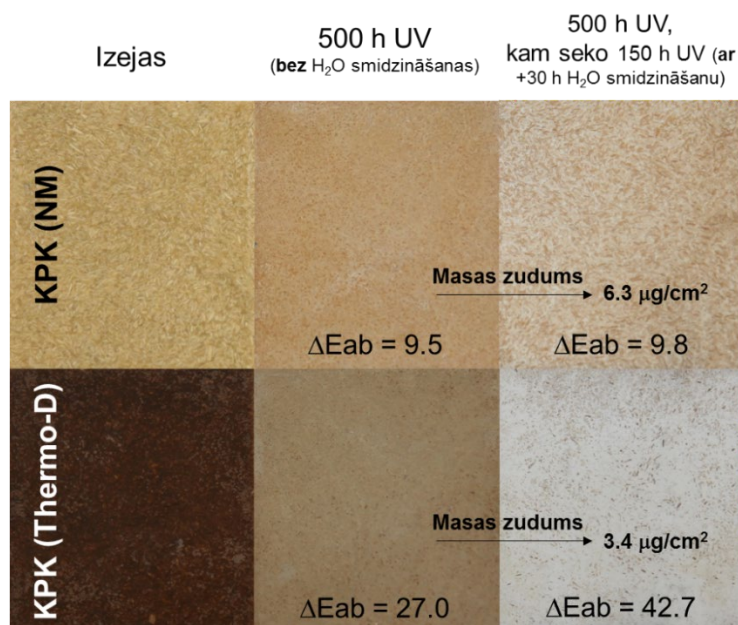
kas var izraisīt materiāla degradāciju ārtelpā, līdz ar to kopā ar citiem ietekmējošajiem faktoriem situācija KPK gadījumā var arī mainīties.

UV starojums kopā ar lietus ūdeni ir galvenie virsmas erozijas veicinātāji ļoti lielai daļai materiālu [308]. Turklāt ir noskaidrots, ka ūdens klātbūtnē krāsas izmaiņas KPK novecināšanas procesos būtiski palielinās. Tas ir saistīts gan ar fotooksidācijas procesu katalizēšanu, gan ar iepriekš minēto virsmas eroziju, kā arī ar dimensionālajām svārstībām, mainoties mitruma saturam [309]. Lai noskaidrotu, kā šie faktori ietekmē KPK ar TM koksnes skaidām, tika veikti novecināšanas testi, kas ietvēra gan UV starojumu, gan ūdens izsmidzināšanu. Šo testu laikā tika mērīta krāsa, veikta fotofiksācija un pētīta virsma, izmantojot mikroskopu. Rezultātu apkopojums, kas salīdzināšanas nolūkam ietver arī tikai UV starojumam pakļautos KPK paraugus, ir redzams 3.38. att.



3.38. att. Salīdzinājums starp UV starojuma un UV starojuma + ūdens izsmidzināšanas ietekmi uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) kopējām krāsas izmaiņām un virsmas īpašībām

Apkopotajos attēlos ir redzams, ka KPK ar NM koksnes skaidām ūdens klātbūtnē krāsas izmaiņas palielinās vairāk nekā trīs reizes, kas atbilst literatūrā publicētajiem datiem [309]. Līdzīga situācija ir novērojama KPK ar TM koksnes skaidām. Atšķirība ir tikai absolūtajās vērtībās, kur KPK ar TM koksnes skaidām krāsas izmaiņas pēc novecināšanas ūdens klātbūtnē bija divas reizes lielākas nekā KPK ar NM koksnes skaidām, sasniedzot 41,2 vienības. Arī šajā gadījumā izbalēšana ir saistīta ar polimēra matricas mikroplaisu veidošanos, kas ir redzams mikroskopijas attēlos (skat. 3.38. att.). Tajos ir arī redzamas pazīmes, ka ir notikusi virsmas erozija, par ko liecina atsegtās koksnes skaidas. Turklāt atsegto skaidu apjoms un apmērs KPK ar TM koksnes skaidām ir mazāks nekā KPK ar NM koksnes skaidām, liecinot par mazāk izteiktu virsmas eroziju. Lai šo aspektu kvantificētu, tika noteikts masas zudums KPK plēvē pēc ilgtermiņa UV apstarošanas un tai sekojošas cikliskas novecināšanas (UV apstarošana ar ūdens izsmidzināšanu). KPK plēvju virsmas erozijas rezultāti, to izskats testa laikā, kā arī krāsu izmaiņas ir apkopoti 3.39. att.

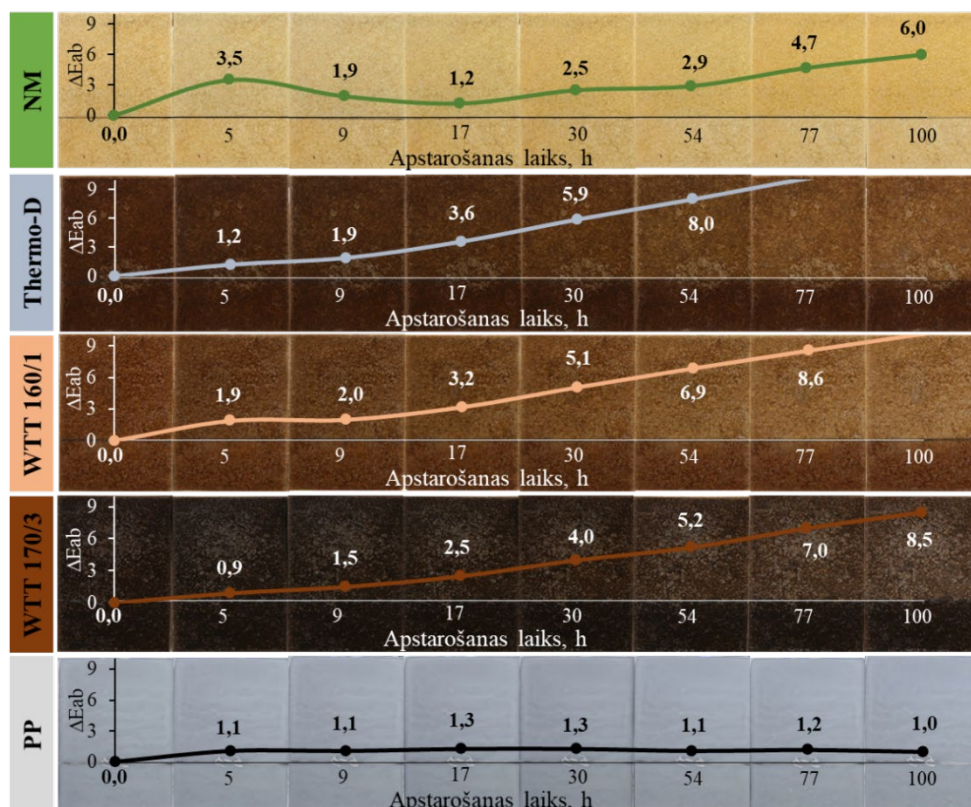


3.39. att. Salīdzinājums starp UV starojuma un UV starojuma + ūdens izsmidzināšanas ietekmi uz KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) krāsas izmaiņu un virsmas īpašībām

Ekspērimētā sākotnēji tika veikta UV apstarošana, lai pēc iespējas vairāk degradētu virskārtu, nodrošinot labvēlīgus apstākļus virsmas erozijai. No rezultātiem redzams, ka masas zudums KPK ar TM koksnes skaidām ir 3,4 μg/cm², kas ir gandrīz divas reizes mazāks nekā KPK ar NM koksnes skaidām, kuram masas zudums bija 6,3 μg/cm². Interessants ir novērojums, ka krāsas izmaiņas KPK ar NM koksnes skaidām pēc 500 h UV apstarošanas un 150 h UV apstarošanas + 30 h ūdens izsmidzināšanas ir divas reizes mazākas (skat. 3.39. att.) nekā pēc 150 h UV apstarošanas + 30 h ūdens izsmidzināšanas (skat. 3.38. att.), kas ir būtiski mazāk intensīvs novecināšanas režīms. Šāds novērojums ir izskaidrojams ar skaidu atsegšanas virsmas erozijas rezultātā, kas jau liecina par nopietnu virsmas degradēšanos. Skaidu atsegšanās atvieglo ūdens iekļūšanu materiālā un rada labvēlīgus apstākļus mikroorganismu attīstībai. Turklāt virsmas erozija var arī izraisīt dažādu piedevu, piemēram pigmentu, aizvadīšanu no materiāla, tādējādi zaudējot piedevas piešķirtās īpašības. Skaidu atsegšanās bija mazāk izteikta KPK ar TM koksnes skaidām, par ko netiešā veidā liecina līdzīgās krāsu izmaiņas pēc abiem minētajiem novecināšanas eksperimentiem, bet tiešā veidā to atspoguļo mikroskopiskā izpēte. Jāatzīmē, ka šāda koksnes daļiņu atsegšanās uz KPK virsmas var izraisīt paātrinātu ūdens uzsūkšanu un labvēlīgākus apstākļus mikroorganismu attīstībai [310]. Kopumā var secināt, ka KPK ar TM koksnes skaidām ir ievērojami izturīgāki pret novecināšanas procesiem nekā KPK ar NM koksnes skaidām. Tas ir izskaidrojams ar uzlaboto savstarpējo mijiedarbību starp PP matricu un TM koksnes skaidām. Vienīgais, šiem KPK ir ievērojami lielākas krāsas izmaiņas, kas arī ir ļoti svarīgs aspekts, ko ir nepieciešams novērst.

Mākslīgās novecināšanas testi dod iespēju ātrāk iegūt rezultātus par dažādu materiālu izturību laikapstākļu ietekmē, bet tie ne vienmēr spēj pilnībā raksturot reālo situāciju. Tā iemesla dēļ tika veikti dabiskās novecināšanas testi, un tie ietvēra dažāda veida starojumus, kuri

potenciāli var iedarboties uz materiālu tā ekspluatācijas laikā. Apstarošana tika veikta tiešā saules starojumā, saules starojumā aiz loga stikla un saules starojumā aiz automašīnas vējstikla. Katrā no gadījumiem starojuma spektrālais sadalījums būtiski atšķiras, samazinoties UV starojuma īpatsvaram iepriekš minētajā secībā. Turklāt jāpiemin, ka mākslīgās novecināšanas tests ietvēra tikai UV starojumu, bet ir zināms, ka arī redzamā gaisma var izraisīt būtiskas izmaiņas [67]. Saules starojuma radītā ietekme uz KPK un PP krāsu izmaiņu ir atspoguļota 3.40. att.

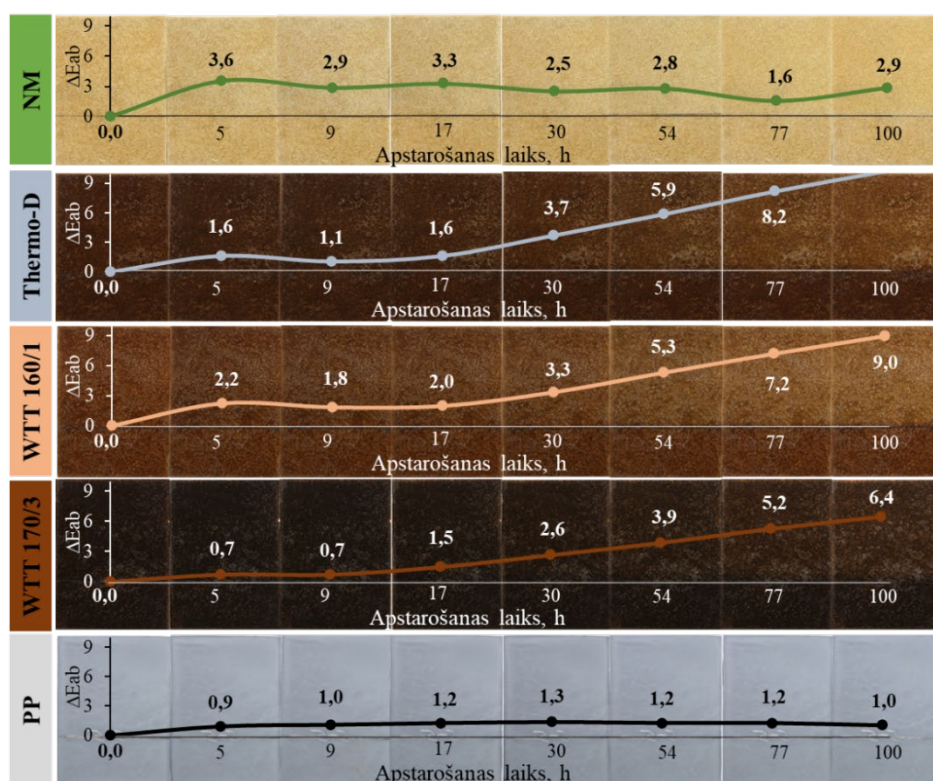


3.40. att. Krāsas izmaiņu dinamika saules starojuma ietekmē KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) un PP plēvēm

Rezultāti parāda, ka pēc 100 h ilgas apstarošanas saules starojums spēj būtiski izmainīt KPK krāsu, bet tas nerada būtiskas izmaiņas PP gaismas caurlaidībā. Apskatot attēlus, ir redzams, ka KPK ar NM koksnes skaidām pēc ļoti īsa apstarošanas laika (5 h) paliek gaišāki un pēc tam pakāpeniski paliek tumšāki, sasniedzot vizuāli pamanāmas krāsas izmaiņas, kas atbilst 6 vienībām. Šāda krāsas izmaiņas tendence saules starojuma ietekmē ir raksturīga arī NM koksnei [73, 311]. Saules ietekmē KPK ar TM koksnes skaidām kļūst gaišāki, kas savukārt ir raksturīgi TM koksnei [312]. Turklāt salīdzinājumā ar literatūras datiem jāsaaka, ka KPK gadījumā krāsas izmaiņas notiek lēnāk nekā koksnes gadījumā, bet tas ir skaidrojamas ar izmainītu starojuma intensitāti un spektrālo sadalījumu polimēra matricas dēļ. Apskatot krāsas izmaiņas PP plēvei, ir redzams, ka nav notikušas būtiskas izmaiņas ne krāsā, ne arī gaismas caurlaidībā, kas liecina, ka krāsas izmaiņas KPK nav saistītas ar polimēra matricas izmaiņām. Ilgākā apstarošanas periodā tas noteikti mainītos, ņemot vērā, ka saules starojumā ietilpst UV

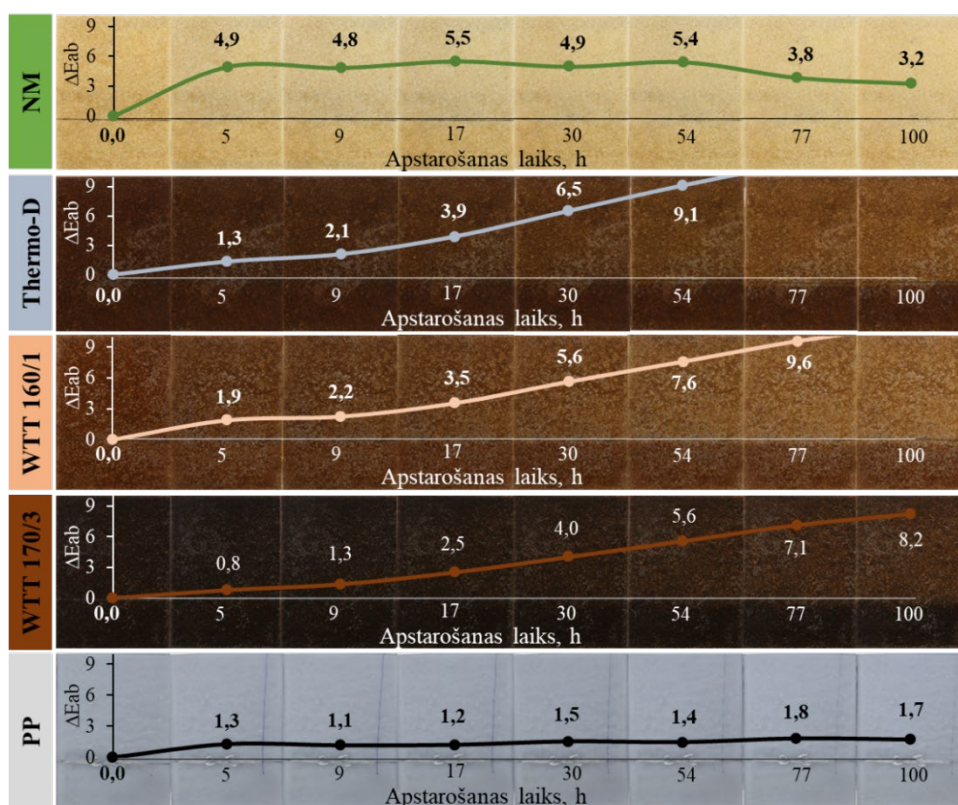
starojums, kas iepriekšējos eksperimentos spēja izraisīt PP matricas gaismas caurlaidības izmaiņas. Rezultāti norāda uz to, ka, lai nodrošinātu KPK krāsas stabilitāti saules starojuma iedarbībā, ir nepieciešams novērst koksnes skaidu krāsas izmaiņas, jo šajā gadījumā tās ir atbildīgas pie KPK krāsas izmaiņām. Tika arī novērots, ka izteiktākas krāsas izmaiņas ir raksturīgas KPK ar TM koksnes skaidām. Protams, šāds scenārijs, ka KPK tiktu pakļauti tikai saules starojumam, ir retos gadījumos, jo āra apstākļos pārsvarā būs arī lietus klātbūtne, kas, kā iepriekš tika noskaidrots, visu procesu tikai paātrinās. Tomēr ir svarīgi saprast katra ietekmējošā faktora lomu novecināšanas procesā, lai izveidotu efektīvu krāsas stabilitātes nodrošināšanas stratēģiju.

Nemot vērā, ka KPK izmantošana paplašinās arī iekštelpās, īpaši automašīnu interjerā, šie materiāli tiek pakļauti cita veida starojumam, kas iepriekš KPK kontekstā nav pētīts. Šādos gadījumos krāsas stabilitāte ir ļoti svarīga. Tā kā stikls ievērojami samazina UV starojumu, tad saules starojums aiz loga stikla ir ar ievērojami lielāku redzamās gaismas īpatsvaru. Ir zināms, ka gan NM, gan TM koksnei krāsu izmaiņa arī redzamā gaisma. Turklāt ir zināms, ka krāsas izmaiņas ir izteiktākas TM koksnes gadījumā [121]. Šie iepriekšējie pētījumi liek domāt, ka arī KPK šādos apstākļos būs novērojamas krāsu izmaiņas. Lai to pārbaudītu un noskaidrotu citus svarīgos faktorus, tika analizēti divi KPK apstarošanas scenāriji: saules starojums aiz loga stikla un saules starojums aiz automašīnas vējstikla. KPK krāsu izmaiņu dinamika saules starojuma aiz loga stikla ietekmē 100 h apstarošanas periodā ir apkopota 3.41. att.



3.41. att. Krāsas izmaiņu dinamika saules starojuma aiz loga stikla ietekmē KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) un PP plēvēm

Apskatot iegūtos rezultātus KPK ar TM koksnes skaidām, ir redzams, ka krāsu izmaiņu tendences būtiski neatšķiras no situācijas, kurā KPK tika apstaroti ar tiešu saules starojumu. Atšķirības ir tikai ātrumā, kur saules starojums aiz loga stikla radīja gausākas krāsu izmaiņas, sasniedzot 3 vienības tikai pēc 30 h KPK ar Thermo-D un KPK ar WTT 160/1 un pēc 57 h KPK ar WTT 170/3 gadījumā. Tiešā saules starojumā attiecīgajiem KPK līdzīgas izmaiņas tika sasniegtas jau pēc 17 h un 30 h. Iegūtie rezultāti labi sakrīt ar TM koksnes krāsu izmaiņām, jo ir konstatēts, ka vislielākās krāsu izmaiņas neizraisa UV starojums (295–400 nm), bet gan redzamā gaisma, īpaši īso viļņu apgabals [121]. Savukārt NM koksnei pamatā tas ir UV starojums [75]. Tas arī izskaidro salīdzinoši mazās krāsu izmaiņas KPK ar NM koksnes skaidām pretēji tam, kas tika novērots tiešā saules starojumā. Arī šajā eksperimentā PP matrica neuzrādīja būtiskas izmaiņas, norādot uz koksnes skaidu lielo lomu starojuma izraisītajās KPK krāsu izmaiņās.



3.42. att. Krāsu izmaiņu dinamika saules starojuma aiz automašīnas vējstikla ietekmē KPK (50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP) un PP plēvēm

Automašīnas vējstikls spēj ekranēt visu saules starojuma UV apgabalu, līdz ar to saules starojums, kas nonāk aiz vējstikla un kas ir spējīgs radīt krāsu izmaiņas, ietver tikai redzamās gaismas apgabalu. Šāda starojuma ietekme uz KPK krāsu izmaiņām ir atspoguļota 3.42. att. Visiem KPK ir novērojamas būtiskas krāsu izmaiņas starojuma ietekmē, bet uz PP plēvi būtiska ietekme nav novērojama. Ir redzams, ka KPK ar NM koksnes skaidām apstarošanas sākuma stadijā būtiski pastiprinās izbalēšana salīdzinājumā ar iepriekšējiem starojuma veidiem, kas liecina par garāko viļņu ietekmi uz šo procesu. Tas, ka starojuma īsākie viļņi izraisa gaišuma

samazināšanos, bet garākie viļņi gaišuma palielināšanos, ir konstatēts NM koksnei jau iepriekš [73]. Runājot par krāsas izmaiņām KPK ar TM koksnes skaidām, ir redzams, ka tās ir ievērojami lielākas nekā KPK ar NM koksnes skaidām. Turklāt krāsu izmaiņas ir pietiekami straujas, sasniedzot 8–13 vienības pēc 100 h apstarošanas atkarībā no modificēšanas režīma.

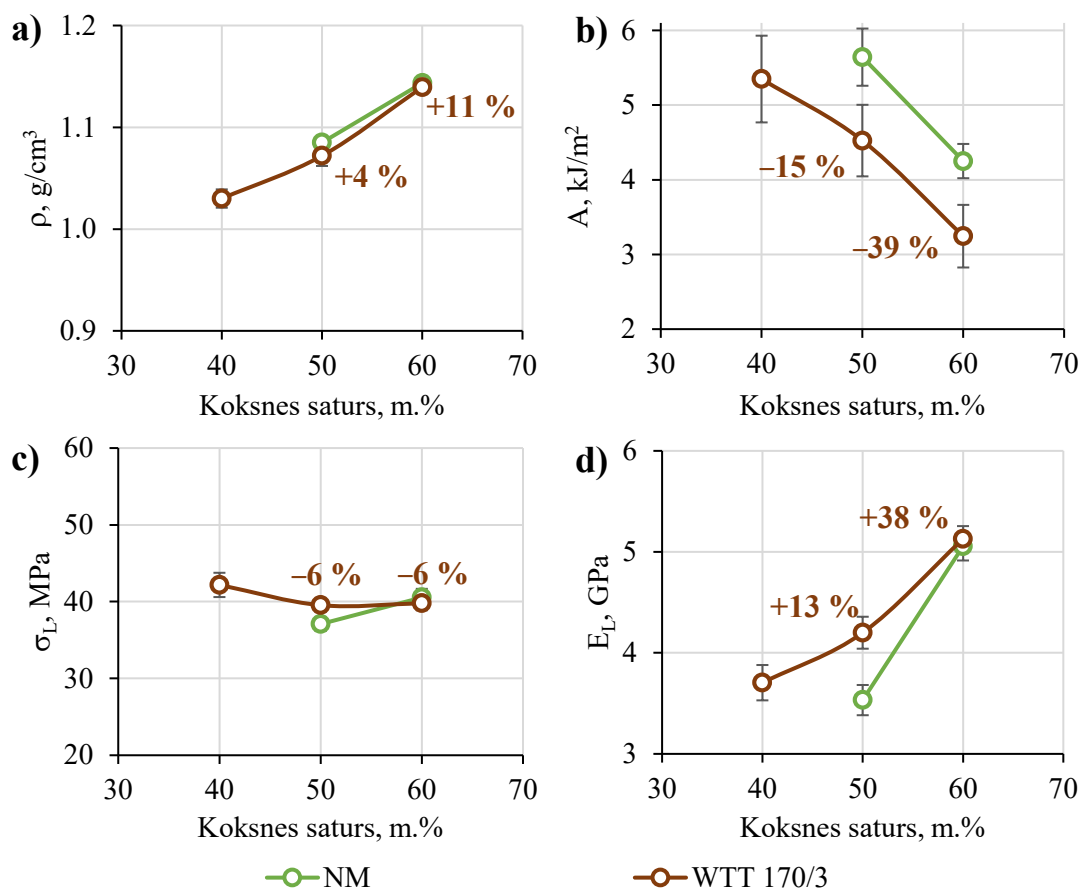
Kopumā rezultāti norāda, ka KPK ar TM koksnes skaidām ir salīdzinoši slikta krāsas stabilitāte gan UV, gan redzamās gaismas ietekmē. Līdz ar to, ja ir nepieciešams nodrošināt krāsas stabilitāti lietošanas laikā, tad piedevu pievienošana ir obligāta. Turklāt, lai KPK aizsargātu pret UV ietekmi, būtu jāizmanto UV stabilizatori, kas samazina polimēra matricas fotodegradācijas risku, bet, lai aizsargātu pret redzamās gaismas ietekmi, būtu jāizmanto pigmenti vai krāsvielas, kuras no fotodegradācijas spēj pasargāt koksnes skaidas.

3.7. Kompozīcijas sastāva ietekme uz KPK īpašībām

Lai izpētītu iespējas uzlabot un operatīvi pielāgot KPK īpašības konkrētajai situācijai, padziļināti tika analizēts kompozīcijas sastāvs, noskaidrojot piedevu un komponentu satura ietekmi. Tika pētīta koksnes satura, starpfāžu modifikatora, neorganiskas pildvielas un pigmentu ietekme uz KPK īpašībām. KPK izgatavošanai tika izmantotas tikai priedes koksnes skaidas ar sekojošajiem režīmiem: NM, WTT 170/3 un Thermo-D. Tika izvēlēta tikai priede, jo iepriekšējie rezultāti parādīja, ka pārējām darbā izmantotajām koka sugām ir līdzīgas tendences. TM priedei tika izvēlēts režīms WTT 170/3, jo tas iepriekš tika atzīts, kā visperspektīvākais no darbā apskatītajiem režīmiem. Thermo-D skaidas tika izmantotas, padziļināti pētīt pigmentu ietekmi uz KPK krāsas stabilitāti, jo konkrētā režīma KPK arī iepriekš darbā tika veltīta vislielākā uzmanība novecināšanas eksperimentos. Tā kā NM koksnes skaidu izmēri būtiski ietekmē lielāko daļu KPK īpašību, tad KPK izgatavošanā tika izmantotas 0,2–0,4 mm frakcijas koksnes daļiņas, kuras darbā uzrādīja optimālas īpašības. Šo pašu frakciju izmantojām arī WTT un Thermo-D koksnes skaidu gadījumā.

3.7.1. KOKSNES SATURA IETEKME

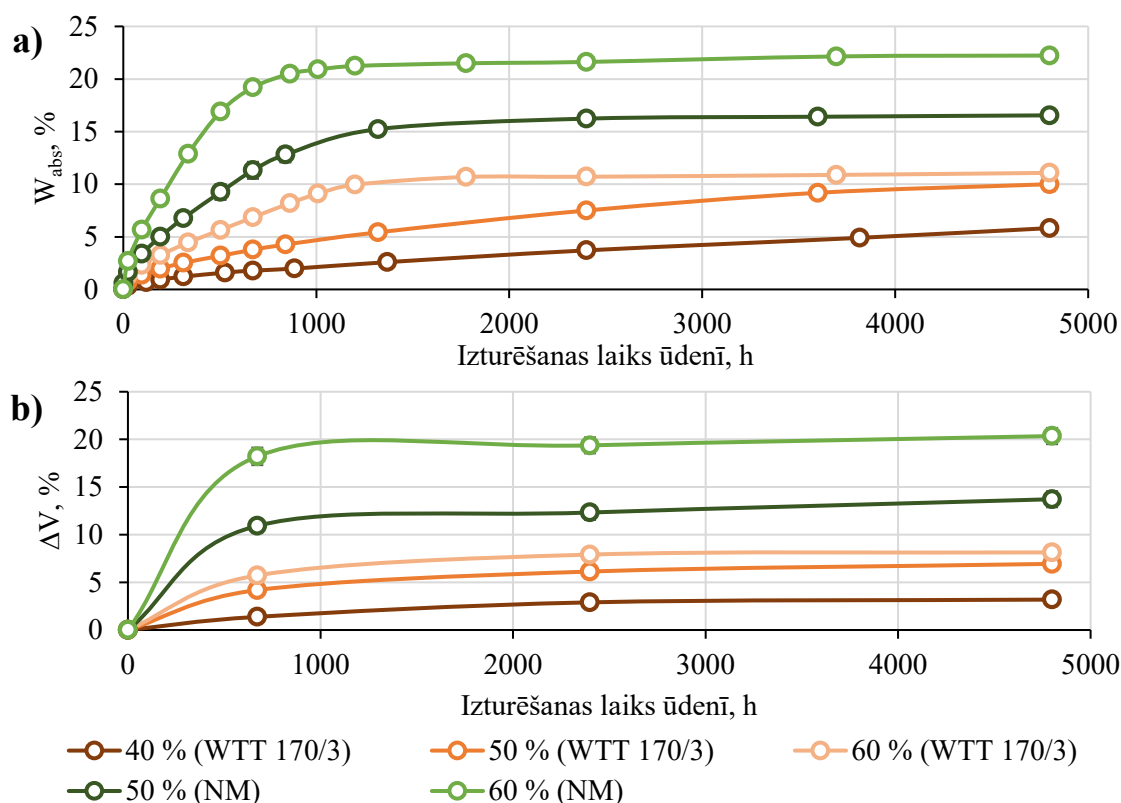
Literatūrā ir konstatēts, ka NM koksnes gadījumā koksnes saturam KPK ir ļoti liela ietekme uz to īpašībām [28, 129, 182]. Turklāt ietekme ir arī uz iegūtā produkta cenu un vides īpašībām. Šie pēdējie faktori parasti ir galvenie, kas motivē koksnes saturu kompozītā pēc iespējas vairāk palielināt. Bet cits faktors ir arī mehānisko īpašību, īpaši lieces moduļa uzlabojums, kas savukārt pie ļoti liela koksnes satura sāk samazināties. Turklāt ir jāņem vērā, ka, palielinoties koksnes saturam, KPK tiek būtiski pasliktināta ūdensizturība, dimensionālā stabilitāte, pārstrādājamība, kā arī citas īpašības. Noteicošais faktors šo vēlamu īpašību sasniegšanai ir pielietojums. Un, noskaidrojot galvenās tendences, materiāla īpašību pielāgošanu var veikt daudz efektīvāk. Viens no faktoriem, ko var mainīt, ir koksnes saturs, kas TM skaidu gadījumā ir maz pētīts. Koksnes satura ietekme uz KPK blīvumu un mehāniskajām īpašībām ir apkopota 3.43. att.



3.43. att. Koksnes satura ietekme uz KPK a) blīvumu (ρ); b) triecienizturību (A), c) lieces stiprību (σ_L) un d) lieces elastības moduli (E_L)

No iegūtajiem rezultātiem ir redzams, ka koksnes saturs būtiski ietekmē gan blīvumu, gan mehāniskās īpašības. Blīvuma palielināšanās (skat. 3.43. a) att.) KPK ir loģiska, ņemot vērā, ka koksnes vielas blīvums ir lielāks nekā PP matricas blīvums. Turklāt palielinājums ir atbilstošs maisījuma aditivitātes likumam. Mehānisko īpašību rezultāti norāda uz to, ka koksnes saturam abu KPK gadījumā lielākā ietekme ir uz lieces moduli un triecienizturību, bet salīdzinoši maza ietekme ir uz lieces stiprību. KPK ar WTT 170/3 skaidām, palielinot koksnes skaidu saturu no 40–60 m.%, lieces modulis uzlabojas par 38 %, bet triecienizturība tādā pašā apmērā pasliktinās. Šāds triecienizturības pasliktinājums var būtiski ierobežot šāda materiāla izmantošanas iespējas. Analogas izmaiņu tendences atkarībā no koksnes satura kompozītā ir publicētas arī citos pētījumos [129, 185]. Lieces moduļa palielināšanās, palielinoties koksnes saturam KPK, ir skaidrojama ar būtiski lielāku lieces moduli koksnes skaidām nekā polimēra matricai. Savukārt triecienizturības pasliktināšanās ir skaidrojama ar palielinātu sprieguma koncentrēšanas vietu skaitu, ko rada koksnes daļiņu skaita palielināšanās [313]. Iegūtie rezultāti arī norāda uz to, ka kopumā mehāniskās īpašības KPK ar NM koksnes skaidām pie 60 m.% ir ievērojami labākas nekā KPK ar WTT 170/3 koksnes skaidām, ko nevar teikt, ja koksnes saturs ir 50 m.%. Būtiski lielāka lieces īpašību uzlabošanās KPK ar NM koksnes skaidām, palielinot koksnes saturu, varētu būt saistīta ar labākām NM koksnes mehāniskajām īpašībām, kuru loma KPK īpašību nodrošināšanā palielinās, palielinot to daudzumu kompozītā.

Palielinoties koksnes saturam, ievērojami samazinās KPK mitrumizturība, kas ir atzīta par vienu no lielākajām problēmām šo materiālu ilgstošas lietošanas laikā. Iepriekš jau noskaidrojām, ka KPK ar TM koksnes skaidām ir būtiski uzlabotas mitrumizturības īpašības, bet ir maz pētīts, kā tās mainās atkarībā no skaidu satura. Koksnes satura ietekme uz KPK ūdens absorbciju un dimensionālo stabilitāti ir atspoguļota 3.44. att., bet ietekme uz lieces īpašību izmaiņām ūdens iedarbībā ir apkopota 3.9. tabulā.



3.44. att. Koksnes satura ietekme uz KPK a) ūdens absorbciju (absolūtais mitrums (W_{abs})) un b) dimensionālo stabilitāti (tilpuma izmaiņas (ΔV))

Ūdens absorbcijas rezultāti (skat. 3.44 a att.) norāda uz to, ka arī pie izmainīta koksnes satura, KPK ar TM koksnes skaidām ir ievērojami mazāka ūdens absorbcija salīdzinājumā ar KPK ar NM koksnes skaidām. Turklāt atšķirības ir tik būtiskas, ka KPK ar 60 m.% TM koksnes skaidām absorbē pat par 40 % mazāk ūdens nekā KPK ar 50 m.% NM koksnes skaidām. Līdzīgas tendences novēro arī saistībā ar paraugu dimensionālo stabilitāti (skat. 3.44 b att.). Prognozējams bija rezultāts, ka, palielinot TM koksnes saturu, palielinās KPK ūdens absorbcija un dimensionālās izmaiņas. Ir redzams, ka KPK ar 60 m.% WTT 170/3 skaidām ir jau relatīvi intensīvāka ūdens absorbcija, jo līdzsvara stāvoklis tiek sasniegts ievērojami ātrāk (pēc 1800 h) nekā KPK ar 50 m.% (pēc 4800 h). Šajā gadījumā līdzsvara stāvokļa sasniegšana jau ir pielīdzināma KPK ar NM koksnes skaidām. Tas norāda uz to, ka 60 m.% gadījumā TM koksnes daļiņas kompozītā jau veido savstarpēju kontaktu, kas ievērojami paātrina ūdens iesūkšanos. Šis faktors var radīt problēmas periodiskas ūdens iedarbības gadījumā, kas ilgtermiņā novestu pie materiāla sabrukšanas. Lai noskaidrotu, cik būtiski ūdens iedarbība var izmainīt KPK

īpašības, pēc 200 dienu izturēšanas ūdenī tika veikts lieces tests paraugiem sausā stāvoklī. Rezultāti ir apkopoti 3.9. tabulā.

3.9. tabula

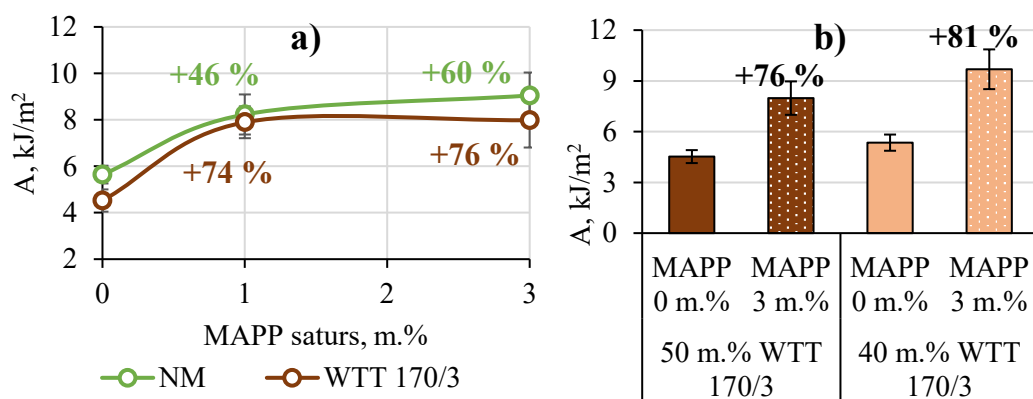
Koksnes satura ietekme uz KPK lieces īpašībām (lieces stiprību (σ_L), relatīvo deformāciju liecē pie maksimālās stiprības (ϵ_L), lieces elastības moduli (E_L)) pēc 200 dienu mērcēšanas ūdenī, un to relatīvās izmaiņas salīdzinājumā ar nemērcētiem KPK
(+ palielināšanās/ - samazināšanās pret izejas KPK)

	Koksnes saturš, m. %	σ_L , MPa	ϵ_L , %	E_L , GPa
WTT 170/3	40	40,8 ± 0,7 (−3 %)	2,3 ± 0,1 (+29 %)	3,2 ± 0,1 (−13 %)
	50	35,1 ± 1,5 (−11 %)	2,0 ± 0,1 (+51 %)	3,0 ± 0,2 (−28 %)
	60	30,2 ± 0,7 (−24 %)	2,0 ± 0,1 (+93 %)	2,5 ± 0,1 (−52 %)
NM	50	28,9 ± 1,2 (−22 %)	3,2 ± 0,4 (+72 %)	2,0 ± 0,1 (−44 %)
	60	27,5 ± 2,0 (−32 %)	2,7 ± 0,3 (+140 %)	2,0 ± 0,1 (−61 %)

Rezultāti rāda, ka darbā apskatītajās koksnes satura robežās KPK ar WTT 170/3 koksnes skaidām pēc absolūtajām vērtībām ir labākas lieces īpašības neatkarīgi no koksnes satura. Tas nozīmē, ka KPK ar 60 m.% WTT 170/3 skaidām ir pat mitrumizturīgāki nekā KPK ar 50 m.% NM skaidām. Šis pozitīvais aspekts TM skaidu gadījumā mazina KPK ietekmi uz vidi, samazinot fosilo resursu saturu kompozītā, kā arī samazina materiāla cenu, tajā pašā laikā nodrošinot konkurētspējīgas fizikālās un mehāniskās īpašības.

3.7.2. STARPFĀŽU MODIFIKATORA IETEKME

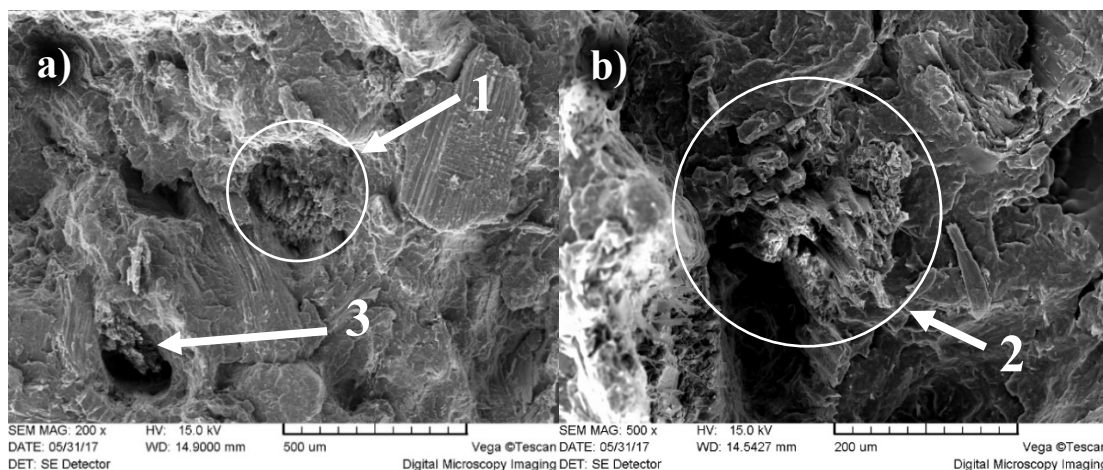
Starpfāžu modifikators ir viena no svarīgākajām KPK sastāvdaļām, kuru, pievienojot relatīvi niecīgos daudzumos, var būtiski uzlabot materiāla īpašības. Starpfāžu modifikatora loma ir uzlabot adhēziju starp nepolāro polimēra matricu un polārajām koksnes daļiņām, izveidojot stiprākas saites un veicinot labāku daļiņu disperģēšanos matricā. Bez starpfāžu modifikatora abu komponentu mijiedarbība galvenokārt balstās uz polimēra matricas fizikālu ieslēgšanos koksnes struktūrā un dispersijas saitēm. Visplašāk lietotie un efektīvākie starpfāžu modifikatori ir maleinizētie poliolefīni. No tiem darbā tika izmantots maleinizētais polipropilēns (MAPP). Pārbaudīta tika MAPP satura ietekme uz KPK īpašībām, kā arī tika analizēta tā ietekme atkarībā no koksnes satura kompozītā. Visos gadījumos, kā TM skaidas, tika izmantotas WTT 170/3 priedes skaidas. Sākotnēji tika analizēta MAPP un skaidu satura ietekme uz KPK triecienizturību. Kā jau iepriekš tika noskaidrots (skat. 3.4. tabulu), triecienizturība ir viena no īpašībām, kas KPK ar TM koksnes skaidām ir relatīvi slikta. Starpfāžu modifikatora pievienošana parasti ievērojami uzlabo KPK triecienizturību, kas arī bija vēlamais rezultāts šajā darbā [130, 314]. KPK triecienizturības izmaiņas atkarībā no pievienotā MAPP daudzuma ir apkopotas 3.45 a att., bet MAPP ietekme uz KPK triecienizturību atkarībā no koksnes skaidu satura WTT 170/3 gadījumā ir atspoguļota 3.45 b att.



3.45. att. MAPP ietekme uz triecienizturību (A): a) KPK ar NM un WTT 170/3 priedes skaidām atkarībā no MAPP satura un b) KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām atkarībā no koksnes satura

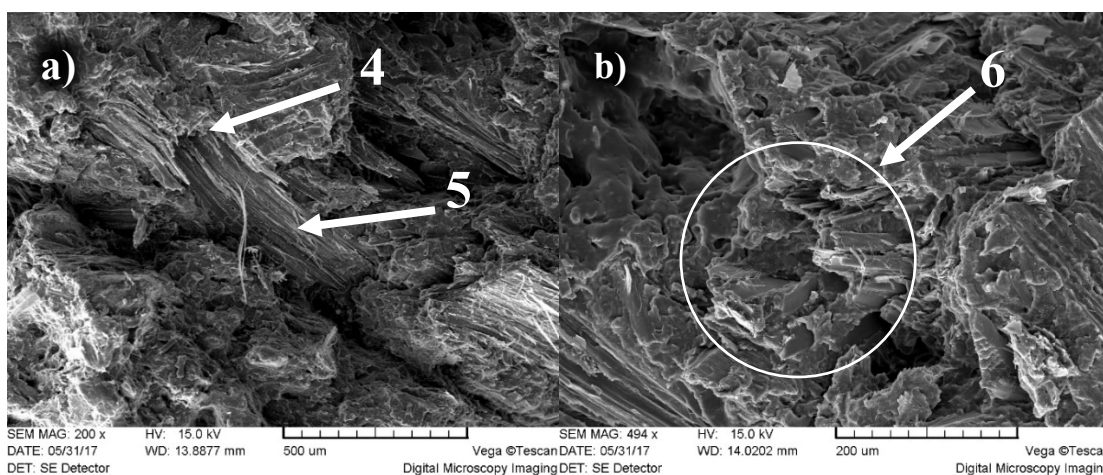
No iegūtajiem rezultātiem var redzēt, ka MAPP klātbūtne dod būtisku KPK triecienizturības uzlabojumu, gan NM, gan WTT 170/3 skaidu gadījumā. Pievienojot 1 % MAPP, KPK ar WTT 170/3 skaidām triecienizturība palielinās par 74 %, kas turklāt ir ievērojami vairāk nekā NM skaidu gadījumā (46 %). Šāds uzlabojums nodrošina līdzvērtīgu triecienizturību pēc absolūtās vērtības abiem kompozītiem. Kā iepriekš tika noskaidrots, triecienizturība bija viena no īpašībām, kas TM koksnes skaidu gadījumā bija būtiski sliktāka nekā KPK ar NM koksnes skaidām. Līdz ar to, pievienojot MAPP, šajā aspektā KPK ar TM koksnes skaidām vairs būtiski neatpaliek no citiem KPK. Palielinot MAPP saturu līdz 3 m.%, vairs nav novērojams tik būtisks uzlabojums, kas īpaši attiecas uz KPK ar WTT 170/3 skaidām, kura gadījumā atšķirība salīdzinājumā ar 1 m.% MAPP pat nav statistiski būtiska. Apskatot MAPP ietekmi atkarībā no TM skaidu satura kompozītā (3.45 b att), ir redzams, ka 40 m.% gadījumā uzlabojums ir nedaudz lielāks nekā KPK ar 50 m.%. Kopumā rezultāti liecina par to, ka starpfāžu modifikators spēj uzlabot adhēziju starp koksnes daļiņām un polimēra matricu, kas arī nodrošina stiprības palielināšanos. Turklāt MAPP efektivitāte ir ievērojami lielāka TM koksnes skaidu gadījumā salīdzinājumā ar NM koksnes skaidām.

Lai saprastu MAPP pozitīvo ietekmi uz KPK triecienizturību, tika veikta padziļināta izpēte, izmantojot SEM. Konkrētā mikroskopiskās analīzes metode nodrošināja iespēju pie liela palielinājuma apskatīt triecienizturības paraugu lūzuma virsmas vietas, atklājot sagrūšanas mehānisma nianšes.



3.46. att. KPK ar NM priedes skaidām (50 m. % koksnes daļiņas, 47 m.% PP un 3 m.% MAPP) triecienizturības paraugu lūzuma vietu SEM attēli:
a) uzņemts pie $200\times$ liela palielinājuma; b) uzņemts pie $500\times$ liela palielinājuma

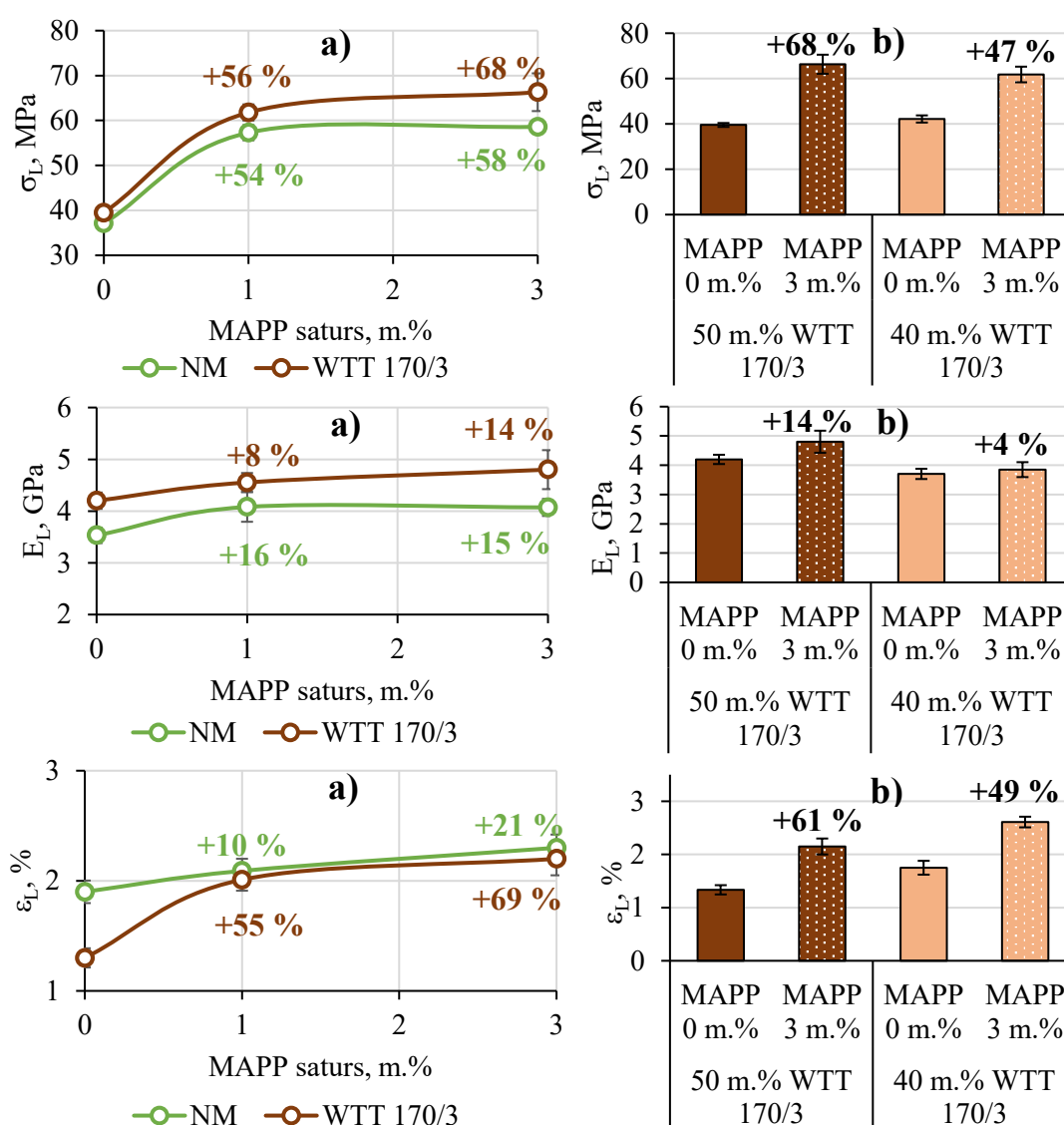
SEM attēli atklāj, ka MAPP pievienošana KPK ar NM koksnes skaidām ir būtiski uzlabojusi adhēziju starp koksnes skaidām un PP matricu (skat. 3.46. att.). Par to liecina ar cipariem 1 un 2 norādītās vietas, kurās skaidas ir pārrautas, nevis izrautas no polimēra matricas. Apskatot ar ciparu 3 norādīto vietu, varam redzēt, ka šajā gadījumā skaida ir daļēji pārrauta un daļēji izrauta. Jebkurā gadījumā, analizējot KPK lūzuma vietas kopumā, var novērot abus gadījumus, tas ir, pārrautas skaidas un izrautas skaidas. No SEM attēlu iegūtās informācijas varam secināt, ka, izmantojot MAPP, KPK ar NM koksnes skaidām novēro jauktu sagraušanas mehānismu, kas arī noved pie relatīvi augstajām triecienizturības vērtībām. Jau iepriekš tika noskaidrots, ka bez MAPP pievienošanas skaidas netiek pārrautas, bet tiek izrautas no matricas KPK slogošanas laikā (skat. 3.13. att.).



3.47. att. KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām (50 m. % koksnes daļiņas, 47 m.% PP un 3 m.% MAPP) triecienizturības paraugu lūzuma vietu SEM attēli:
a) uzņemts pie $200\times$ liela palielinājuma; b) uzņemts pie $500\times$ liela palielinājuma

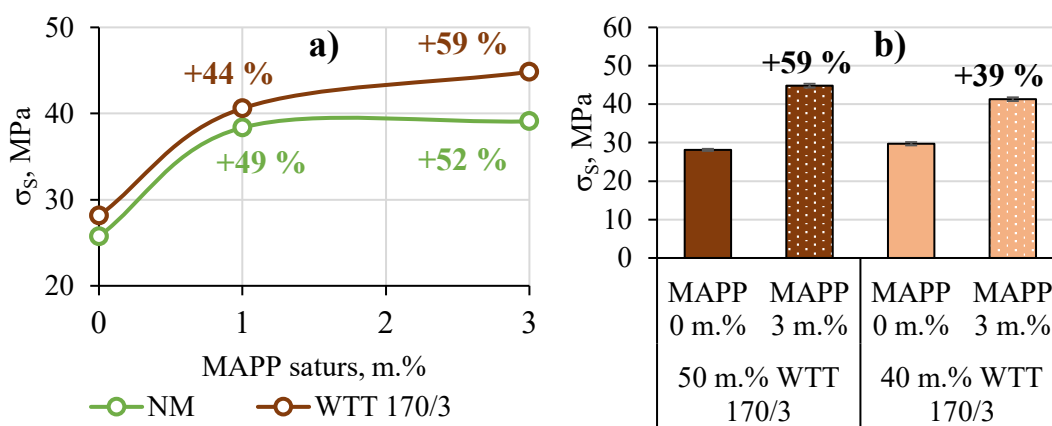
Apskatot triecienizturības paraugu lūzuma vietas KPK ar WTT 170/3 koksnes skaidām (skat. 3.47. att.), redzam, ka situācija ir salīdzinoši līdzīga, kā NM koksnes skaidu gadījumā.

Arī šeit sagraušanas rezultātā skaidas ir plīsušas, kas liecina par adhēzijas uzlabošanos starp koksnes skaidām un PP matricu. Ar ciparu 4 ir norādīta vieta, kur daļa no skaidas ir pārrauta, bet ar ciparu 5 vieta, kur šī pati skaida ir plīsusi paralēli šķiedrām. Toties ar ciparu 6 pie lielāka palielinājuma ir atzīmēta vieta, kur skaida ir pilnībā pārrauta. Visas SEM attēlos norādītās vietas liecina par MAPP pozitīvo ietekmi uz skaidu un PP matricas savstarpējo mijiedarbību. Tā kā arī KPK ar WTT 170/3 koksnes skaidām, apskatot lūzuma vietu kopumā, var novērot atsevišķus gadījumus, kuros skaidas ir izrautas, tad arī šiem KPK ir jaukta tipa sagraušanas mehānisms. Rezultāti liecina par to, ka ne visas koksnes daļiņas ir pietiekami labi saistījušās ar PP matricu, un līdz ar to ir iespējams īpašības vēl vairāk uzlabot. To varētu nodrošināt, uzlabojot komponentu sajaukšanu pārstrādes laikā, jo pastāv iespēja, ka ne viss pievienotais MAPP ir izveidojis saites starp koksnes daļiņām un PP matricu.



3.48. att. MAPP ietekme uz lieces īpašībām (lieces stiprība (σ_L), lieces elastības modulis (E_L) un relatīvā deformācija liecē pie maksimālās stiprības (ϵ_L)): a) KPK ar NM un WTT 170/3 priedes skaidām atkarībā no MAPP satura un b) KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām atkarībā no koksnes satura

Lai noskaidrotu, kā MAPP ietekmē KPK kopumā, tika analizētas arī citas šiem materiāliem svarīgas īpašības. Lieces un stiepes īpašības ir apkopotas attiecīgi 3.48. att. un 3.49. att. Iegūtie rezultāti rāda, ka MAPP pievienošana būtiski ietekmē arī KPK lieces īpašības. Apskatot 3.48 a att., kurā ir atspoguļota MAPP satura ietekme uz KPK lieces īpašībām, ir redzama līdzīga tendence kā triecienizturības gadījumā, proti, pievienojot MAPP, ir novērojams būtisks KPK lieces stiprības pieaugums gan NM, gan WTT 170/3 skaidu gadījumā. Pievienojot tikai 1 m.% MAPP, uzlabojums lieces stiprībai NM un WTT 170/3 skaidu gadījumā ir attiecīgi 54 % un 56 %. Turklāt arī šajā gadījumā, palielinot MAPP saturu no 1 m.% uz 3 m.%, uzlabojums vairs nav tik būtisks. Līdz ar to rezultāti liecina, ka 1 m.% ir pietiekams, lai nodrošinātu optimālu KPK stiprību. Runājot par MAPP ietekmi uz KPK lieces moduli, var secināt, ka starpfāžu modifikatoram ir salīdzinoši neliela ietekme uz materiāla stingumu, jo uzlabojums, neatkarīgi no pievienotā MAPP daudzuma, ir salīdzinoši neliels (8–16 % atkarībā no MAPP satura un koksnes skaidu veida). Arī citos pētījumos ir konstatēta līdzīga tendence [315, 316]. Tas nozīmē, ka uzlabotā adhēzija salīdzinoši maz ierobežo makromolekulu konformāciju maiņu. Ja apskatām MAPP ietekmi uz KPK lieces īpašībām pie atšķirīga TM koksnes satura, redzam, ka būtiskāki uzlabojumi ir KPK ar lielāku koksnes skaidu saturu, proti, 50 m.%. Turklāt arī KPK ar koksnes skaidu saturu 40 m.% ievērojamu uzlabojumu novēro tikai lieces stiprībai, bet lieces modulim pat nav statistiski būtiskas atšķirības salīdzinājumā ar KPK bez MAPP. Stiepes stiprības gadījumā (skat. 3.49. att.) ir novērojama analoga situācija kā lieces stiprības gadījumā, vienīgā atšķirība ir tā, ka pieaugums lieces gadījumā ir lielāks, kas netieši liecina par to, ka MAPP pievienošana uzlabo arī KPK spiedes īpašības, jo lieces īpašības ir atkarīgas no spiedes un stiepes īpašībām.



3.49. att. MAPP ietekme uz stiepes stiprību (σ_s): a) KPK ar NM un WTT 170/3 priedes skaidām atkarībā no MAPP satura un b) KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām atkarībā no koksnes satura

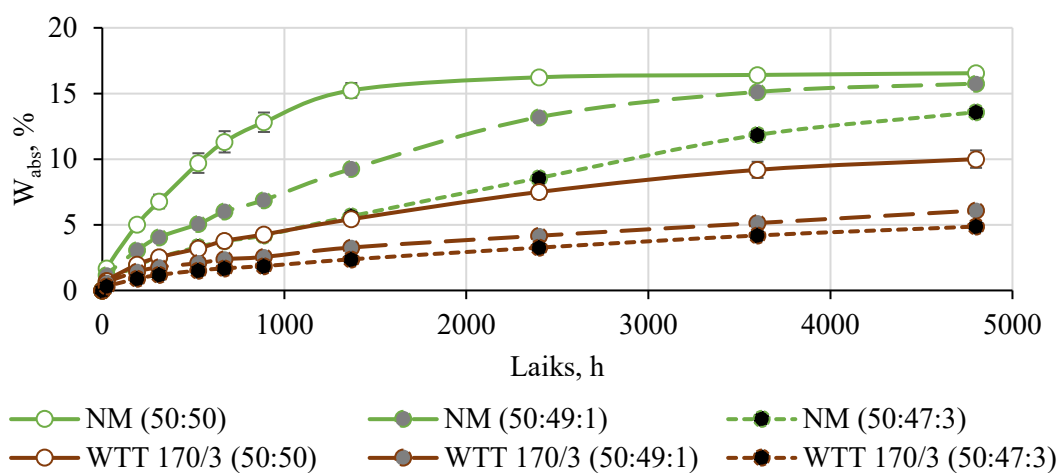
Darbā tika izpētīta arī MAPP ietekme uz KPK mikrociētību un blīvumu (skat. 3.10. tabulu). No iegūtajiem rezultātiem varam secināt, ka MAPP pievienošana būtiski neietekmē KPK mikrociētību, un tam ir relatīvi maza ietekme arī uz blīvumu – tā pieaugums nevienā gadījumā pat nepārsniedza 2 %. Bet, neatkarīgi no tā, arī neliels blīvuma palielinājums liecina par koksnes komponentu labāku mijiedarbību ar polimēra matricu, kas nodrošina pilnvērtīgāku koksni

esošo poru aizpildīšanu. Savu ietekmi uz blīvuma izraisīja arī atšķirības MAPP ($\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$) un PP ($\rho = 0,90 \text{ g/cm}^3$) blīvumā, bet tās ir pavisam nelielas. Runājot par koksnes satura ietekmi, ir redzams, ka, palielinot koksnes saturu, palielinās gan mikrocieta, gan blīvums.

3.10. tabula

MAPP un koksnes satura ietekme uz KPK mikrocieta un blīvumu					
Koksnes daļiņu veids	KPK komponentu saturs, m. %			Mikrocieta, MPa	Blīvums, g/cm^3
	Koksnes daļiņas	PP	MAPP		
NM	50	50	0	109 ± 11	$1,085 \pm 0,004$
	50	47	3	111 ± 11	$1,095 \pm 0,008$
WTT 170/3	50	50	0	139 ± 14	$1,072 \pm 0,010$
	50	47	3	145 ± 15	$1,091 \pm 0,008$
	40	60	0	108 ± 9	$1,030 \pm 0,009$
	40	57	3	111 ± 10	$1,037 \pm 0,012$

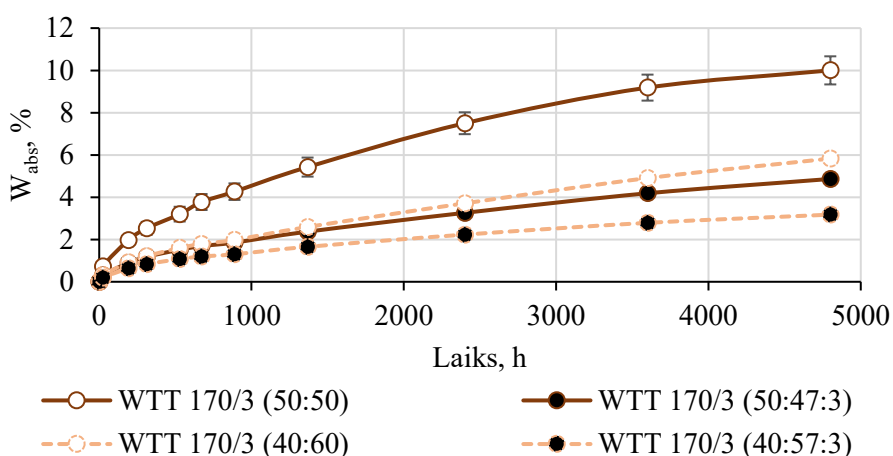
Viens no svarīgākajiem aspektiem, kas ir jāizvērtē KPK, ir to mijiedarbība ar ūdeni. Lai arī TM skaidu izmantošana KPK jau būtiski samazina ūdens izraisītas izmaiņas, tomēr ilgstošas mērcēšanas rezultātā arī šim materiālam mehāniskās īpašības var pasliktināties. Turklāt, zinot, ka MAPP ir ļoti efektīvs starpfāzu modifikators jau pie nelieliem pievienotajiem daudzumiem, tika pētīta iespēja ar šo piedevu vēl vairāk uzlabot KPK mitrumizturību. Ūdens absorbcijas dinamikas rezultāti ir atspoguļoti 3.50. att.



3.50. att. MAPP ietekme uz KPK ūdens absorbcijas dinamiku (koksne:PP:MAPP)

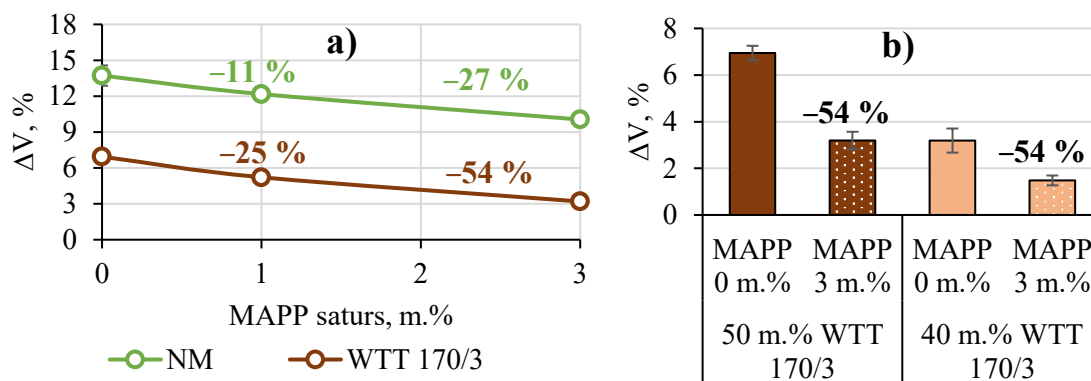
Iegūtie rezultāti norāda uz WTT 170/3 skaidu ievērojamu pārākumu KPK mitrumizturības nodrošināšanā salīdzinājumā ar NM skaidām. Ir redzams, ka pat bez MAPP pievienošanas KPK ar WTT 170/3 skaidām ir mazāka ūdens absorbcijas spēja nekā KPK ar NM skaidām MAPP klātbūtnē. Runājot par MAPP ietekmi kopumā, ir redzams, ka, palielinot tā saturu, samazinās gan ūdens absorbcijas ātrums, gan maksimāli uzņemtais ūdens daudzums. Tas ir skaidrojams ar MAPP spēju veidot kovalentas saites ar koksne esošajām -OH grupām, kas ierobežo ūdens piesaistīšanos. Turklāt MAPP pievienošana veicina arī labāku koksnes daļiņu iekapsulēšanos

polimēra matricā [317]. KPK ar WTT 170/3 skaidām, pievienojot tikai 1 m.% MAPP, uzņemtā ūdens daudzums pēc 200 dienām ir samazinājies par 39 %, bet 3 m.% MAPP gadījumā samazinājums ir 51 %. Pēc absolūtajām vērtībām mitruma saturs kompozītā šādos apstākļos sasniedz tikai 4,9 % (ar 3 m.% MAPP) un 6 % (ar 1 m.% MAPP), kamēr KPK ar NM skaidām ar līdzvērtīgu sastāvu mitruma saturs ir vairāk nekā divas reizes lielāks: attiecīgi 13,6 % un 15,8 %. Iegūtie rezultāti norāda uz to, ka, izmantojot TM koksnes skaidas kopā ar MAPP, ir iespējams iegūt KPK ar relatīvi mazu ūdens absorbciju, kas attiecīgi var samazināt arī citas ar ūdeni saistītās problēmas. MAPP ietekme tika apskatīta arī pie atšķirīga TM koksnes satura KPK, šie rezultāti ir apkopoti 3.51. att.



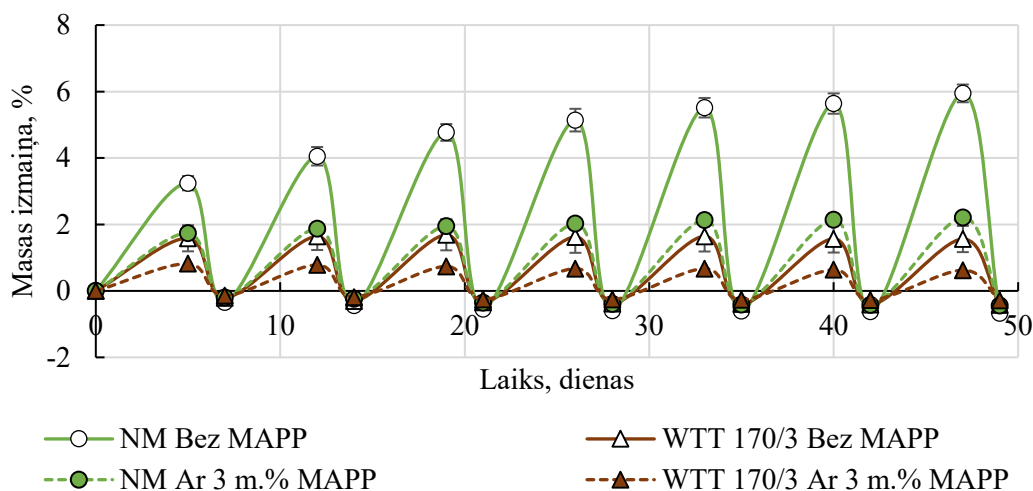
3.51. att. MAPP ietekme uz ūdens absorbcijas dinamiku KPK ar WTT 170/3 priedes skaidām atkarībā no koksnes satura (koksne:PP:MAPP)

Iegūtie rezultāti norāda uz to, ka, samazinoties koksnes saturam, samazinās arī uzņemtā ūdens daudzums. MAPP pievienošana neatkarīgi no koksnes satura kompozītā nodrošina ievērojamu uzņemtā ūdens daudzuma samazinājumu (ap 50 %). Turklāt ir redzams, ka KPK ar skaidu saturu 50 m.% un MAPP īpatsvaru 3 m.% ir mazāka ūdens absorbcija nekā KPK ar skaidu saturu 40 m.% un bez MAPP. Tas tikai parāda, cik liela ir MAPP efektivitāte un cik nozīmīga ir šī piedeva KPK ūdens izturības uzlabošanā. Ļoti mazu ūdens uzsūkšanu var sasniegt KPK ar skaidu saturu 40 m.% un MAPP saturu 3 m.%, kura gadījumā uzņemtā ūdens daudzums ir tikai 3 % pēc 200 dienu mērcēšanas ūdenī. Tomēr MAPP klātbūtnē arī KPK ar koksnes saturu 50 m.% iegūtie rezultāti ir ļoti daudzsoļīgi, lai nodrošinātu izturību pret ūdens iedarbību. Turpmākajā darbā tika veikti citi dažādi eksperimenti, lai izvērtētu samazinātās ūdens absorbcijas pozitīvo ietekmi uz dažādām citām ar ūdeni mijiedarbību saistītām īpašībām.



3.52. att. MAPP ietekme uz tilpuma izmaiņām (ΔV) pēc 200 dienu mērcēšanas ūdenī: a) KPK ar NM un WTT 170/3 priekšskaidām atkarībā no MAPP satura un b) KPK ar WTT 170/3 priekšskaidām atkarībā no koksnes satura

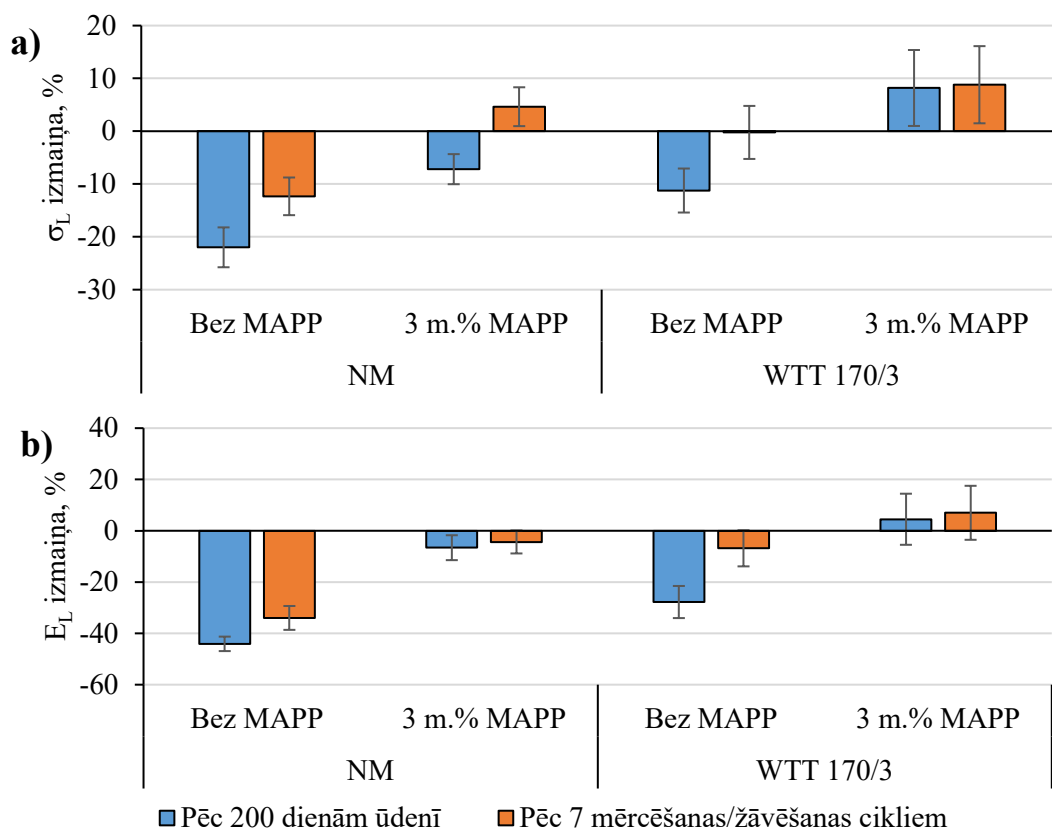
Tika analizēta arī MAPP ietekme uz KPK dimensionālajām izmaiņām ūdens ietekmē. Rezultātu apkopojums ir atspoguļots 3.52. att. Tendences dimensionālajās izmaiņās ir analogas ūdens absorbcijai. Arī šajā gadījumā ir redzams, ka dimensionālās izmaiņas KPK ar WTT 170/3 skaidām bez MAPP pievienošanas ir ievērojami mazākas nekā KPK ar NM koksnes skaidām un MAPP. Turklāt MAPP klātbūtnē dimensionālā stabilitāte KPK ar WTT 170/3 skaidām ir pat 3 reizes lielāka nekā KPK ar NM koksnes skaidām ar līdzīgu sastāvu. Iegūtās īpašības KPK ar TM koksnes skaidām var pavērt plašākas to pielietojšanas iespējas.



3.53. att. MAPP ietekme uz masas izmaiņām cikliskās mērcēšanas/žāvēšanas testa laikā KPK ar NM un WTT 170/3 priekšskaidām

Lai noteiktu, kā MAPP ietekmē KPK izturību pret periodisku samitrināšanos un tam sekojošu izžūšanu, tika veikts 7 ciklu mērcēšanas/žāvēšanas tests. Līdzīgi kā iepriekš, arī šajā gadījumā tika noteikta KPK masa testa laikā, kas ļauj izvērtēt, vai pēc katra cikla ir novērojamas kaut kādas izmaiņas ūdens uzsūkšanās, kas liecinātu par izmaiņām KPK. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.53. att. Rezultāti norāda uz to, ka MAPP pievienošana būtiski uzlabo KPK izturību pret mērcēšanas/žāvēšanas cikliem, kas ļoti izteikti ir redzams KPK ar NM koksnes skaidām.

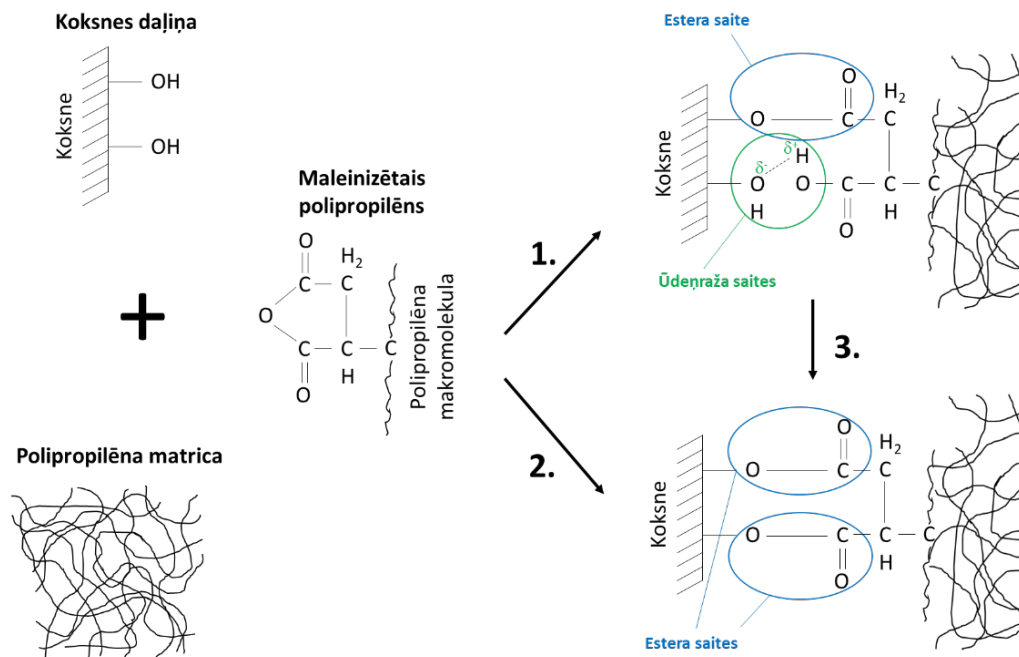
Šajā gadījumā vairs nav novērojama tik būtiska uzsūktā ūdens daudzuma palielināšanās pēc katra cikla, bet joprojām šī problēma nav novērsta, jo arī MAPP klātbūtnē ar katru ciklu masa nedaudz palielinās. Runājot par KPK ar WTT 170/3 skaidām, absorbētā ūdens daudzums pēc katra cikla saglabājās nemainīgs, un turklāt MAPP klātbūtnē uzņemtais ūdens daudzums pat nepārsniedza 1 %. Šie rezultāti parāda, ka periodiska samitrināšana ilgtermiņā neradīs būtiskus draudus KPK ar WTT 170/3 skaidām.



3.54. att. MAPP ietekme uz a) lieces stiprības (σ_L) un b) lieces elastības moduļa (E_L) izmaiņām sausiem KPK ar NM un WTT 170/3 priekšējām skaidām pēc 200 dienu izturēšanas ūdenī un 7 mērcēšanas/žāvēšanas cikliem

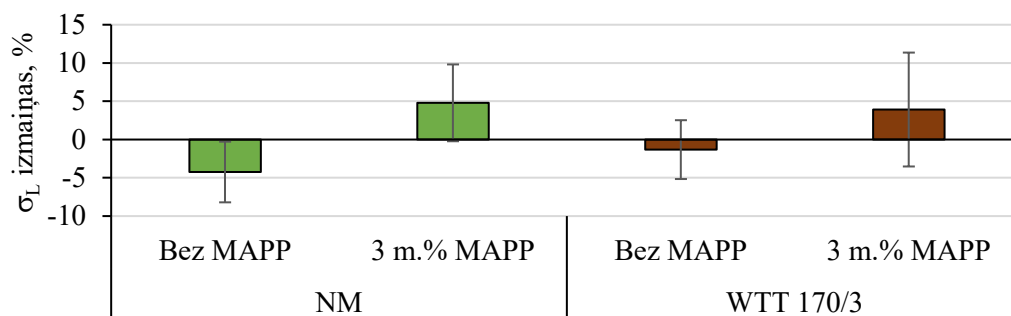
Pēc ūdens izturības testiem tika analizētas arī lieces īpašības, lai pārbaudītu, kādu ietekmi ūdens iedarbība atstāj uz KPK mehāniskajām īpašībām. Lieces stiprības un lieces moduļa izmaiņas pēc 200 dienu mērcēšanas un pēc mērcēšanas/žāvēšanas cikliem ir apkopotas 3.54. att. Visi KPK pēc šiem testiem tika izžāvēti un rekondicionēti standarta apstākļos. KPK bez MAPP rezultāti jau tika analizēti iepriekš (skat. 3.27. att.), kuros tika novērota būtiski mazāka mehānisko īpašību pasliktināšanās TM skaidu gadījumā. Apskatot rezultātus KPK ar MAPP, ir novērojams negaidīts mehānisko īpašību uzlabojums. KPK ar NM skaidām tika novērots lieces stiprības uzlabojums pēc cikliskās mērcēšanas/žāvēšanas testa, bet KPK ar WTT 170/3 skaidā uzlabojums tika novērots ne tikai lieces stiprībai, bet arī lieces modulim, turklāt gan pēc cikliskā testa, gan arī pēc 200 dienu izturēšanas ūdenī. Šis rezultāts vēl vairāk apliecina, ka iegūtais KPK ir ūdens izturīgs, kas arī ilgstoša mitruma ietekmē nezaudēs savas sākotnējās īpašības. Turklāt rezultāti norāda arī uz to, ka KPK ar WTT 170/3 skaidām bez MAPP pievienošanas var

nodrošināt līdzvērtīgu ūdens izturību cikliskos mērcēšanas/žāvēšanas apstākļos kā KPK ar NM skaidām, kuram ir pievienots MAPP.



3.55. att. MAPP darbības mehānisms KPK

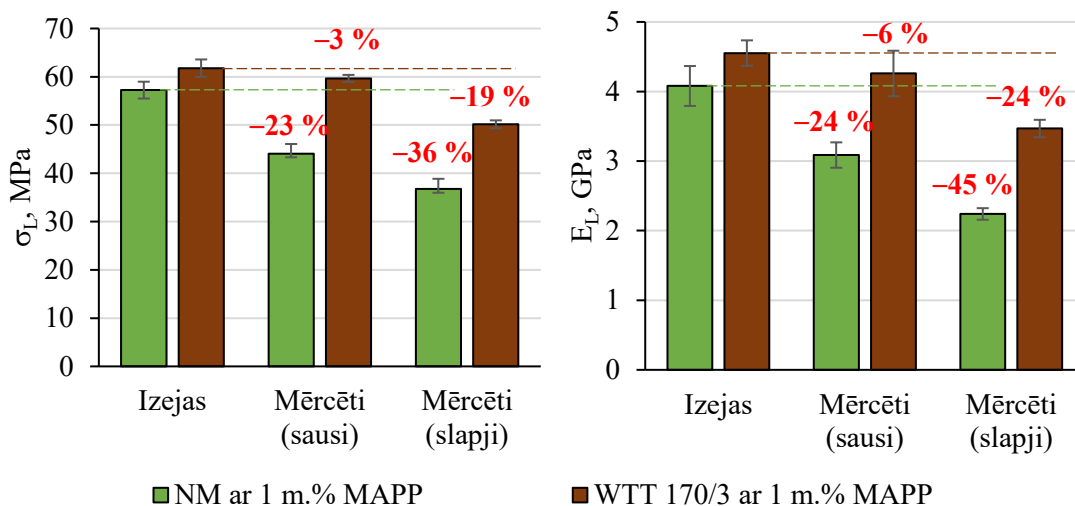
Skaidrs, ka mehānisko īpašību palielināšanās KPK ar MAPP pēc ūdens izturības testiem izraisīja tieši MAPP klātbūtne, bet, kas to var ierosināt, nav īsti skaidrs, ņemot vērā, ka visu paraugu izgatavošana bija identiska, kā arī mitruma saturs pirms lieces testa bija līdzīgs. Viens no iespējamajiem ierosinājumiem ir paaugstinātā temperatūra žāvēšanas laikā (100 °C uz 24 h), kurai paraugi tika pakļauti pēc ūdens izturības testa (gan pēc 200 dienām ūdenī, gan pēc mērcēšanas/ žāvēšanas cikliem). Šādos apstākļos var notikt jaunu vai arī stiprāku saišu izveidošanās starp koksnes daļiņu OH grupām un MAPP. Atbilstoši MAPP darbības mehānismam, starp abām komponentēm var veidoties gan estera saites, gan ūdeņraža saites (skat. 3.55. att.) [318]. Iespējams, ka, izturot KPK paaugstinātā temperatūrā ilgāku laika periodu, ūdeņraža saišu vietā, izdaloties ūdens molekulai, veidojas kovalentās estera saites (skat. nr.3. 3.55. att.), kuras ir ievērojami stiprākas un var nodrošināt papildus mehānisko īpašību uzlabošanos. Lai pārbaudītu, vai termiskā iedarbība var uzlabot KPK īpašības, tika analizēta lieces stiprība pēc 24 h ilgas paraugu izturēšanas 100 °C temperatūrā. Iegūtie rezultāti ir atspoguļoti 3.56. att.



3.56. att. MAPP ietekme uz lieces stiprības (σ_L) izmaiņām pēc 24 h izturēšanas 100 °C temperatūrā KPK ar NM un WTT 170/3 skaidām

Iegūtie rezultāti parāda, ka, izturot KPK ar MAPP paaugstinātā temperatūrā, uzlabojas lieces stiprība gan NM, gan WTT 170/3 skaidu gadījumā. Ņemot vērā, ka stiprība šādos apstākļos KPK bez MAPP pat nedaudz pasliktinājās, tas vēl vairāk apliecina, ka iepriekš konstatēto mehānisko īpašību palielinājumu pēc ūdens izturības testiem MAPP klātbūtnē izraisīja paraugu izturēšana paaugstinātā temperatūrā. Bet, lai apstiprinātu iepriekš izteikto hipotēzi par estera saišu veidošanos, būtu nepieciešami papildus pētījumi. Iegūtie rezultāti norāda arī uz to, ka KPK izturēšanu paaugstinātā temperatūrā varētu pielietot mērķtiecīgi, lai uzlabotu KPK ar MAPP īpašības. Turklāt pozitīvā ietekme varētu būt ne tikai attiecībā uz mehāniskajām īpašībām.

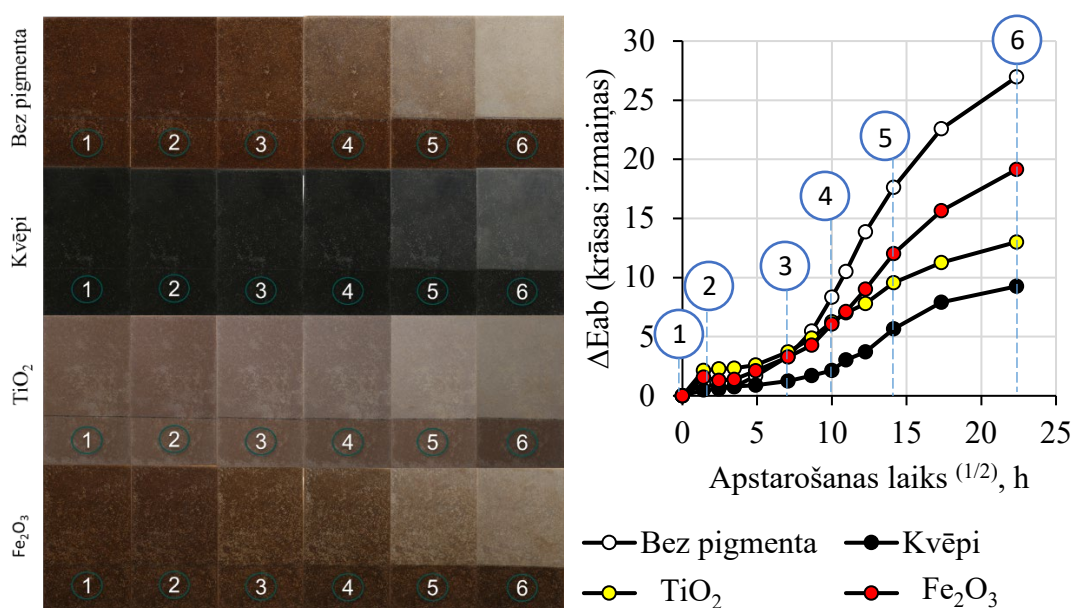
Tā kā KPK ar TM koksnes skaidām ir ievērojami uzlabota mitrumizturība, šos materiālus varētu izmantot arī vietās, kurās ir konstanta ūdens iedarbība. Lai to noskaidrotu, tika pārbaudīta KPK paraugu mehāniskā izturība mitrā stāvoklī pēc ilgstošas mērcēšanas. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.57. att. Eksperiments tika veikts KPK ar MAPP saturu 1 m.% gan NM, gan WTT 170/3 skaidu gadījumā.



3.57. att. Lieces īpašības (lieces stiprība (σ_L) un lieces modulis (E_L)) KPK ar 1 m.% MAPP sausā un slapjā stāvoklī pēc 200 dienu izturēšanas ūdenī

3.7.3. PIGMENTU IETEKME UZ KRĀSAS STABILITĀTI

Krāsas stabilitāte ir viena no vajākamajām KPK ar TM koksnes skaidām īpašībām. Iepriekš tika noskaidrots, ka salīdzinoši lielās krāsas izmaiņas ir saistītas ar polimēra matricas fotodegradāciju, kas izraisa mikroplaisu veidošanos. Literatūrā ir noskaidrots, ka vieni no efektīvākajiem savienojumiem krāsas stabilitātes nodrošināšanai ir pigmenti, kas bieži tiek izmantoti KPK [175, 213, 220-222]. Bet, ņemot vērā, ka pigmenti nespēj pasargāt polimēra matricas virskārtu, tie nevar nodrošināt krāsas stabilitāti KPK ar TM koksnes skaidām, kura gadījumā nav tik izteiktas virsmas erozijas, kā KPK ar NM koksnes skaidām. Lai to pārbaudītu un tajā pašā laikā apstiprinātu hipotēzi, ka krāsas izmaiņas UV ietekmē veidojas polimēra matricas dēļ, tika pētītas krāsas izmaiņas KPK ar Thermo-D koksnes skaidām, izmantojot 3 veida pigmentus: kvēpus, TiO_2 un Fe_2O_3 . Iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.59. att.

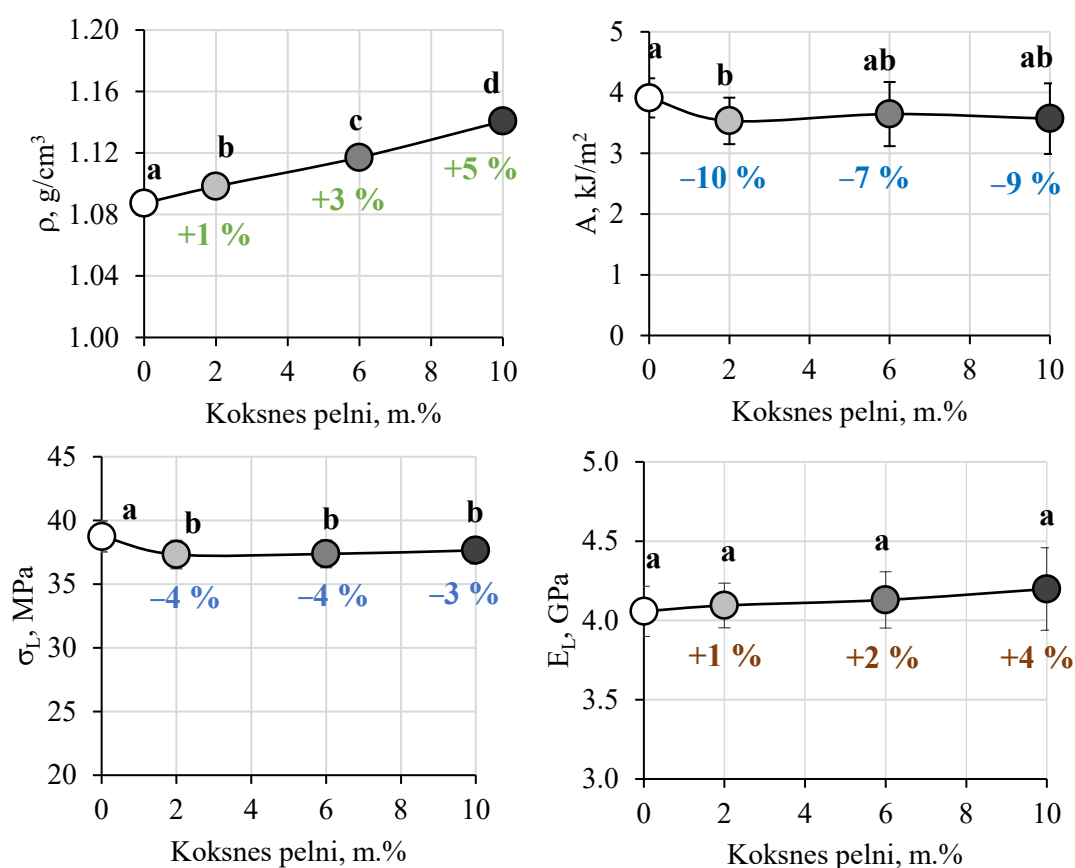


3.59. att. Pigmentu ietekme uz KPK ar Thermo-D koksnes skaidām krāsas izmaiņām UV starojuma ietekmē (1 – 0 h, 2 – 2 h, 3 – 50 h, 4 – 100 h, 5 – 200 h, 6 – 500 h)

KPK krāsas izmaiņas UV starojuma ietekmē parāda, ka arī pigmentu pievienošana nenodrošina pietiekami labu krāsas noturību. Turklāt pigmentu gadījumā KPK krāsa mākslīgās novecināšanas testa laikā izbalēja līdzīgi kā KPK bez pigmentiem. Ja salīdzina šos rezultātus ar iepriekšējiem (skat. 3.33. att.), tad redzam līdzīgu situāciju, proti, visstraujākās krāsas izmaiņas sākas pēc 50 h (3.59. att. 3 punkts), kas saskarīt ar PP matricas gaismas caurlaidības izmaiņām. Tas arī izskaidro, kāpēc pigmentu pievienošana nenodrošina krāsas stabilitāti. Tāpēc turpmākos pētījumos lielu uzsvaru šīs nepilnības novēršanai būtu jāvelta UV stabilizatoru, kā arī organisko krāsvielu virzienā, kas spēj izšķīst polimēra matricā un tādējādi aizsargāt polimēra matricu. Tomēr, neatkarīgi no tā, arī neorganisko pigmentu pievienošana spēja nodrošināt uzlabojumus, kuros vismazākās krāsas izmaiņas testa beigās (pēc 500 h apstarošanas) ir kvēpu gadījumā, kam seko TiO_2 un Fe_2O_3 , bet visos gadījumos izmaiņas ir pietiekami lielas, lai teiktu, ka krāsas stabilitātes problēmas ir novērstas.

3.7.4. KOKSNES PELNU IETEKME

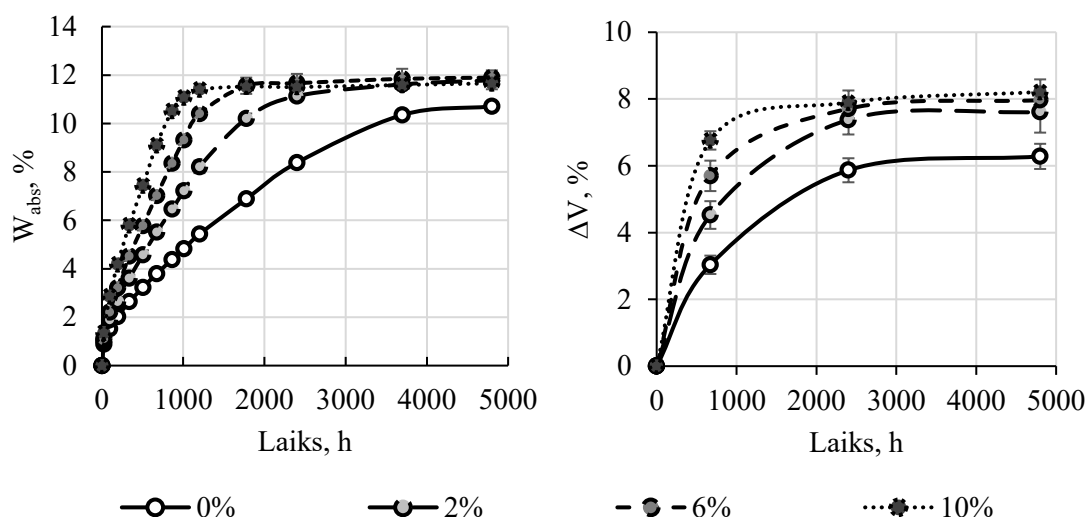
Neorganiskas piedevas pārsvarā tiek pievienotas, lai samazinātu KPK cenu, bet tās arī spēj uzlabot mehāniskās īpašības, samazināt termisko izplešanos un uzlabot dimensionālo stabilitāti [237, 240-242]. Viena no ļoti plaši pieejamām un salīdzinoši maz izmantotām neorganiskām piedevām ir koksnes pelni, kuru apjoms ievērojami palielinās gan Latvijā, gan Eiropā [264]. Pēdējos 10 gados koksnes pelnu apjoms ir palielinājies par 11 % Eiropas Savienībā un par 36 % Latvijā [262, 263]. Stevens (2011) ir noskaidrojis, ka pelnu pievienošana līdz 10 m.% var uzlabot KPK mehāniskās īpašības [264]. Šajā darbā KPK tika pievienots 2 m.%, 6 m.% un 10 m.% pelnu, neizmainot koksnes skaidu un PP matricas attiecību, kas saglabājās 1:1. Iegūtie rezultāti, kas atspoguļo koksnes pelnu ietekmi uz KPK blīvumu, triecienizturību un lieces īpašībām, ir apkopoti 3.60. att.



3.60. att. Koksnes pelnu ietekme uz KPK ar Thermo-D koksnes skaidām blīvumu (ρ), triecienizturību (A), lieces stiprību (σ_L) un lieces moduli (E_L)

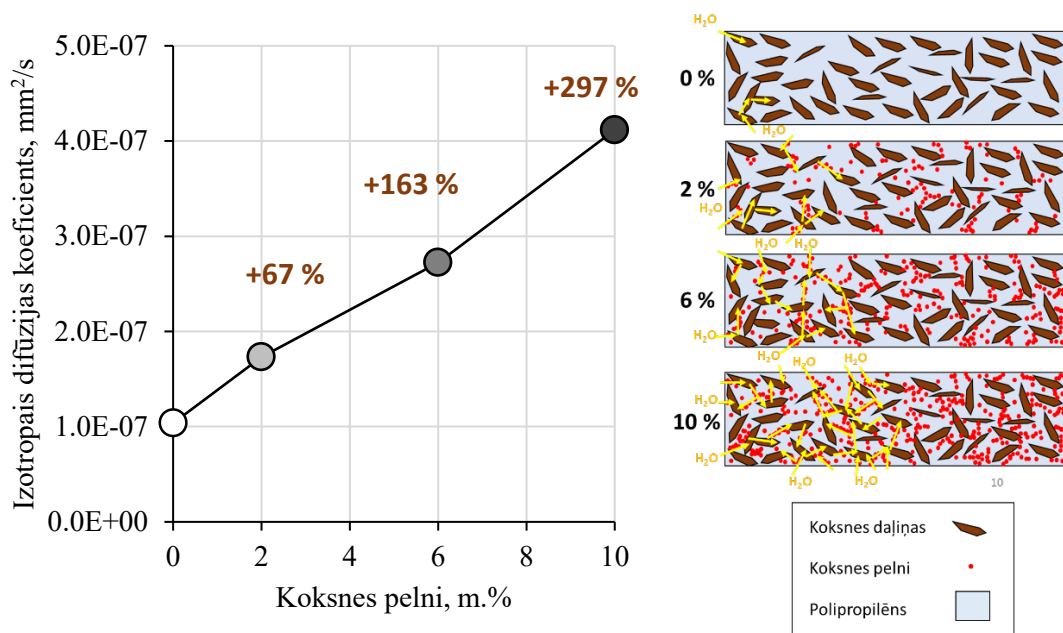
Koksnes pelnu pievienošana palielināja KPK blīvumu un salīdzinoši maz ietekmēja mehāniskās īpašības. Blīvums palielinājās par 0,5 %, pievienojot 1 m.% koksnes pelnus. Runājot par mehāniskajām īpašībām, koksnes pelnu pievienošana līdz 10 m.% statistiski būtiski neietekmēja ($p > 0,05$) KPK lieces moduli, kā arī triecienizturību, izņemot 2 m.% gadījumā, kur tika konstatēts statistiski būtisks triecienizturības samazinājums par 10 %. Saistībā ar lieces stiprību tika novērots neliels, bet statistiski būtisks lieces stiprības samazinājums, bet tas nepārsniedza 4 %. Kopumā pelnu pievienošana pārāk lielu ietekmi uz triecienizturības un lieces

īpašībām neatstāj, līdz ar to pievienošana var samazināt KPK cenu, tajā pašā laikā būtiski nepasliktinot mehāniskās īpašības. Bet, tā kā KPK ar TM koksnē skaidām ļoti svarīga īpašība ir mitrumizturība un citos pētījumos ir konstatēts, ka koksnē pelnu pievienošana ievērojami palielina ūdens absorbciju [237, 240-242], tad tika apskatīta koksnē pelnu ietekme uz KPK ūdens absorbciju un dimensionālo stabilitāti arī TM skaidu gadījumā.



3.61. att. Koksnē pelnu saturs (m.%) ietekme uz KPK ar Thermo-D koksnē skaidām absolūtā mitruma (W_{abs}) un tilpuma izmaiņām (ΔV) ūdens absorbcijas rezultātā

Iegūtie rezultāti (skat. 3.61 att.) parāda, ka, palielinot koksnē pelnu saturu KPK, palielinās arī ūdens absorbcijas ātrums un maksimāli uzņemtā ūdens daudzums. To var redzēt gan ūdens absorbcijas kinētikas līknēs, gan arī izotropā difūzijas koeficienta vērtībās, kuras ir atspoguļotas 3.62. att. Koksnē pelnu ietekme uz ūdens absorbcijas ātrumu ir ļoti būtiska, ņemot vērā, ka, pievienojot 1 m.% koksnē pelnu, izotropais difūzijas koeficients palielinās par vidēji 30 %. Līdzīga tendence ir redzama arī dimensionālajā stabilitātē. Palielinoties koksnē pelnu saturam, palielinās gan maksimālās tilpuma izmaiņas, gan arī izmaiņu ātrums, sasniedzot lielākas tilpuma izmaiņas īsākā laika periodā. Iegūtie rezultāti norāda uz to, ka koksnē pelnu ievadīšana spēj ievērojami atvieglot ūdens iesūkšanos KPK. Tas varētu liecināt par pastiprinātu hidrofilo daļiņu kontaktu un tīkla izveidošanos. Shematisks situācijas atspoguļojums ir attēlots 3.62. att. Liela iespējamība ir tā, ka hidrofilās daļiņas kompozītā aglomerējas un tāda veidā izveido ceļus, atvieglojot ūdens transportu. Turklāt palielinātais maksimāli uzņemtā ūdens daudzums KPK varētu būt izskaidrojams gan ar pašu pelnu higrofilītāti, gan ar jaunu ceļu izveidošanos, kas nodrošina piekļuvi līdz koksnē daļiņām, kuras bez koksnē pelnu klātbūtnes būtu pilnvērtīgi iekapsulētas.



3.62. att. Koksnes pelnu satura (m.%) ietekme uz KPK ar Thermo-D koksnes skaidām izotropo difūzijas koeficientu un palielinātās KPK absorbcijas shematisks skaidrojums

Jebkurā gadījumā izteiktie rezultātu skaidrojumi ir tikai hipotēzes, kuru apstiprināšanai būtu jāveic detalizētāki pētījumi. Kopumā šie rezultāti liek domāt, ka visticamāk koksnes pelni nav vienīgās hidrofilās daļiņas, kuras var tik būtiski pasliktināt KPK mitrumizturību. Līdzīga situācija varētu būt arī pigmentu, antipirēnu un citu neorganisku piedevu gadījumā. Šo aspektu būtu svarīgi izpētīt tālākos pētījumos, lai nepieciešamības gadījumā var optimizēt arī piedevu sastāvu, kas neizraisītu šāda veida īpašību pasliktināšanos. Neskatoties uz to, koksnes pelnu pievienošana KPK ar TM koksnes skaidām nav ieteicama, jo tiek būtiski pasliktināta to mitrumizturība, kas ir lielākā šo KPK priekšrocība.

SECINĀJUMI

Darbā tika izpētīti svarīgākie koksnes daļiņu raksturlielumi un īpašības termiski modificētas (TM) koksnes atlikumiem atkarībā no modificēšanas metodes, modificēšanas intensitātes, koka sugas, kā arī atlikuma veida. Iegūtās TM koksnes daļiņu īpašības tika salīdzinātas ar nemodificētas (NM) koksnes daļiņām, lai novērtētu TM koksnes daļiņu piemērotību KPK izgatavošanai. Tika analizētas KPK fizikālās, mehāniskās un ekspluatācijas īpašības atkarībā no visiem iepriekš minētajiem faktoriem, kā arī no koksnes daļiņu izmēra, tādā veidā noskaidrojot vispārīgās tendences un piemērotāko koksnes pildvielu mitrumizturīgu KPK izgatavošanā. Iegūtajiem KPK tika veikti pētījumi arī to īpašību uzlabošanā, kā arī nepilnību novēršanā, izmainot to sastāvu. Tika veikta padziļināta izpēte dažādu mehānismu noteikšanā un izskaidrošanā. Ņemot vērā veikto eksperimentu rezultātus, autors nonācis pie vairākiem secinājumiem:

1. Izmantojot NM koksnes daļiņu vietā TM koksnes daļiņas, uzlabojas KPK kausējuma indekss (vairāk nekā 10 reizes), lieces modulis (līdz 38 %), lieces stiprība (līdz 22 %), mikrociētība (līdz 28 %), dimensionālā stabilitāte (līdz 3 reizēm), ūdens izturība (līdz 3 reizēm), bioizturība (vairāk nekā 4 reizes) un izturība pret virsmas eroziju (līdz 2 reizēm), taču pasliktinās triecienizturība (līdz 30 %) un krāsas stabilitāte (līdz 3 reizēm).
2. KPK īpašības būtiski ietekmē TM koksnes termiskās modificēšanas intensitāte un koka suga, savukārt maza nozīme (ietekme uz atsevišķām īpašībām < 15 %) ir termiskās modificēšanas metodei, koksnes daļiņu izmēram un veidam.
3. Starpfāžu modifikatora pievienošana (līdz 3 m.%) uzlabo triecienizturību (līdz 81 %), lieces stiprību (līdz 68 %), lieces moduli (līdz 14 %), stiepes stiprību (līdz 59 %), samazina ūdens absorbciju (līdz 2 reizēm) un tilpuma izmaiņas (līdz 2 reizēm), ļaujot iegūt KPK ar ļoti augstu izturību pret ilgstošu ūdens iedarbību, pret periodisku mērcēšanu/žāvēšanu un pret ciklu saldēšanu, kas ir ievērojami pārrāks par līdzīga sastāva KPK ar NM koksnes skaidām. Pigmentu pievienošana tikai nedaudz uzlaboja KPK krāsas stabilitāti (krāsas izmaiņas joprojām ir ļoti labi redzamas $\Delta E_{ab} > 3$ vienībām), turpretim pelnu pievienošana nenodrošina vēlamu efektu.
4. KPK krāsas izbalēšana UV ietekmē ir izskaidrojama ar PP matricas gaismas caurlaidības samazināšanos, ko izraisa mikroplaisu veidošanās, nevis ar koksnes fotodegradāciju, kā tas tiek skaidrots literatūrā.

Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem izvirzītās tēzes ar dažiem izņēmumiem apstiprinājās:

- Ne visi KPK ietekmējošie faktori saistībā ar TM koksnes atlikumu variācijām bija nozīmīgi, jo maza ietekme bija termiskās modificēšanas metodei, koksnes daļiņu izmēram un atlikumu veidam.
- Ne visas īpašības bija labākas KPK ar TM koksnes daļiņām, jo pasliktinājās triecienizturība, kā arī krāsas stabilitāte.
- Ne visu piedevu pievienošanas KPK īpašību uzlabošanai bija lietderīga, jo koksnes pelnu gadījumā gaidītie uzlabojumi netika novēroti, turklāt, to klātbūtne ievērojami pasliktināja KPK ūdensizturību.

CONCLUSIONS

The most important characteristics of wood particles were studied for thermally modified (TM) wood residues depending on the thermal modification method, modification intensity, wood species and residue type. The obtained properties of TM wood particles were compared with unmodified (UM) wood particles to evaluate the suitability for production of wood plastic composite (WPC). In the next step, WPC were produced and physical, mechanical and service properties were analysed depending on the above mentioned factors, as well as on the wood particle size. Thus determining general trends and the most suitable wood particles for moisture resistant WPC production. To further improve WPC properties and to eliminate the identified shortcomings, investigations were carried out by changing the WPC composition. To identify and explain the different mechanisms behind the experimental outcomes, in-depth studies were performed. The following conclusions are drawn from the results of the performed experiments:

1. The use of TM wood particles instead of UM wood particles improves WPC melt flow index (more than 10 times), flexural modulus (up to 38 %) and strength (up to 22 %), microhardness (up to 28 %), dimensional stability (up to 3 times), water resistance (up to 3 times), biodegradability (more than 4 times) and resistance to surface erosion (up to 2 times), but impact strength (up to 30 %) and colour stability (up to 3 times) decreases.
2. The WPC properties are significantly influenced by the thermal modification intensity and wood species of TM wood, however the method of thermal modification, particle size and residue type have little importance (effect on individual properties < 15 %).
3. The addition of coupling agent up to 3 wt.% improves impact strength (up to 81 %), flexural strength (up to 68 %), flexural modulus (up to 14 %), tensile strength (up to 59 %), decrease water absorption (up to 2 times) and volume change (up to 2 times), allowing to obtain WPC with significantly enhanced resistance to prolonged exposure to water, periodic soaking/drying cycles and periodic soaking/freezing/drying cycles, which is superior to WPC of similar composition made with UM wood particles. The addition of pigments slightly improves the color stability of WPC (visible colour change $\Delta E_{ab} > 3$ units), however the addition of wood ash did not justify the expectations.
4. The color fading of WPC under the influence of UV irradiation can be explained by the decrease in visible light transmittance of the PP matrix because of the formation of microcracks, and not by the photodegradation of wood, as explained in the literature.

According to the obtained results, the thesis to defend were confirmed with some exceptions:

- Not all factors influencing WPC in relation to the variations in TM wood residues were important, because the thermal modification method, wood particle size and residue type had little effect.
- Not all properties were enhanced for WPC with TM wood particles, because impact strength as well as color stability decreased.
- Not all additives improved WPC properties, because the expected improvements of wood ash were not observed. Moreover, their presence significantly reduced the water resistance of WPC.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Carus M, Eder A, Dammer L, et al (2015) WPC/NFC Market Study 2014-10 (Update 2015-06): Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): European and Global Markets 2012 and Future Trends in Automotive and Construction. Market study by Nova Institute GmbH, Hürth, DE
2. The European Parliament and the Council of the European Union (2000) Directive 2000/53/EC on end-of life vehicles (OJ L 269, 21.10.2000, 34 p)
3. International ThermoWood Association (2020) ThermoWood® production statistics 2020
4. Youngs RL (2009) History, Nature, Products of Wood. In: Owens JN, Lund HG (eds) Forests and Forest Plants Vol. II. pp 131–157
5. Yang G, Jaakkola P (2011) Wood chemistry and isolation of extractives from wood. Literature study for BIOTULI project-Saimaa University of Applied Sciences
6. European Commission (2021) Wood and other products. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/industries/forest-based/sustainable-forest-management/wood-other-products_en. Accessed 4 December 2021
7. European Commission (2019) Stepping up EU Action to Protect and Restore the World's Forests. COM (2019) 352
8. Keim W (2014) Fossil feedstocks – What comes after? In: Bertau M et al. (eds) Methanol: The basic chemical and energy feedstock of the future. Springer-Verlag, Heidelberg, pp 23-37
9. Rowell RM (2020) Innovation in wood preservation. Polymers (Basel) 12:1-7
10. Hill CAS (2006) Wood Modification: chemical, thermal and other processes. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester
11. Zemkopības ministrija (2021) Ilgtspējīga aprites bioekonomika. <https://www.zm.gov.lv/lauksaimnieciba/statiskas-lapas/bioekonomika/ilgtspejiga-aprites-bioekonomika?nid=2998#jump>. Accessed 4 December 2021
12. Justin Catanoso (2019) EU sued to stop burning trees for energy; it's not carbon neutral: plaintiffs. <https://news.mongabay.com/2019/03/eu-sued-to-stop-burning-trees-for-energy-its-not-carbon-neutral-plaintiffs/>. Accessed 4 December 2021
13. Sahoo K, Bergman R, Alanya-Rosenbaum S, et al (2019) Life cycle assessment of forest-based products: A review. Sustain 11:1-30
14. Biedrība “Zaļās mājas” (2021) Meža nozare skaitļos un faktos 2021. Biedrība ‘Zaļās mājas’, Rīga
15. Biedrība “Zaļās mājas” (2019). Meža nozare skaitļos un faktos 2019. Biedrība ‘Zaļās mājas’, Rīga
16. Brack D (2018) Sustainable consumption and production of forest products. Background study prepared for the thirteenth session of the United Nations Forum on Forests
17. Eurostat (2020) Forests, forestry and logging Statistics Explained. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Forests,_forestry_and_logging. Accessed 4 December 2021

- 18.Valsts meža dienests (2019) 2018. gada publiskais pārskats. Valsts meža dienests, Rīga.
- 19.Eurostat (2019) Agriculture, forestry and fishery statistics 2019 edition. Publications Office of the European Union, Luxembourg
- 20.AS “Latvijas Valsts Meži” (2016) Latvija meža nozare. <https://www.lvm.lv/sabiedribai/meza-apsaimniekosana/latvijas-meza-nozare>. Accessed 4 December 2021
- 21.Latforin (2011) Latvijas kokrūpniecības tālākapstrādes produktu eksports turpina pieaugt. <https://www.latforin.info/2011/08/16/latvijas-kokrupniecibas-talakapstrades-produktu-eksports-turpina-pieaugt/>. Accessed 4 June 2021
- 22.Vidlund A (2004) Sustainable production of bio-energy products in the sawmill industry. Summary of Licentiate Thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm
- 23.Food and Agriculture Organization of the United Nations (1990) The potential use of wood residues for energy generation. In: Energy conservation in the mechanical forest industries, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome
- 24.Energy Saving Group (2009) Feasibility study on wood utilization in Serbia. United States Agency for International Development, Belgrade
- 25.Sarmulis Z, Saveljevs A (2015) Meža darbi un tehnoloģijas. Studentu biedrība “Šalkone”, Jelgava
- 26.Beķeris P (2015) Potenciāli risinājumi pelnu utilizācijā. Baltijas Koks Feb-Mar:58-61
- 27.Kajaks J, Kalnins K, Uzulis S, Matvejs J (2014) Physical and mechanical properties of composites based on polypropylene and timber industry waste. Cent Eur J Eng 4:385-390
- 28.Klysov AA (2007) Wood-plastic composites. John Wiley & Sons Inc., New Jersey
- 29.Gozdecki C, Wilczynski A, Kociszewski M, et al (2012) Mechanical properties of wood-polypropylene composites with industrial wood particles of different sizes. Wood Fiber Sci 44:14-21
- 30.Vítěz T, Trávníček P (2010) Particle size distribution of sawdust and wood shavings mixtures. Res Agric Eng 56:154-158
- 31.Chaudemanche S, Perrot A, Pimbert S, et al (2018) Properties of an industrial extruded HDPE-WPC: The effect of the size distribution of wood flour particles. Constr Build Mater 162:543-552
- 32.Han JS, Rowell JS (1996) Chemical composition of fibers. In: Rowell RM, Young RA Rowell JK (eds) Paper and composites from agro-based resources. CRC Press, pp 83-134
- 33.Nwabunma D, Kyu T (2008) Polyolefin Composites. John Wiley & Sons Inc., New Jersey
- 34.Rowell RM (1992) Property enhancement of wood composites. In: Rowell RM (ed.) Composite applications - the role of matrix, fibre and interface. VCH Publ., New York, pp 365-383
- 35.Brodin I (2009) Chemical properties and thermal behaviour of kraft lignins. Licentiate thesis, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm

- 36.Cicala G, Cristaldi G, Recca G, Latteri A (2010) Composites based on natural fibre fabrics. In: Dubrovski PD (ed.) Woven fabric engineering. InTech, Catania, pp 317-342
- 37.Morohoshi N (1990) Chemical characterization of wood and its components. In: Hon DN, Shiraishi N (eds.) Wood and cellulosic chemistry. Marcel Dekker Inc., New York, pp 331-392
- 38.Rowell RM, Pettersen R, Tshabalala M (2012) Cell wall chemistry. In: Rowell RM (ed.) Handbook of wood chemistry and wood composites, 2nd Edition, CRC Press, pp 33-72
- 39.Zaķis Ģ. Koksnes ķīmijas pamati (2008) LV Koksnes Ķīmijas Institūts, Rīga
- 40.Harmsen PFH, Huijgen WJJ, Lopez LMB, Bakker RRC (2010) Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. Energy Research Center of Netherlands, Food & Biobased Research, Wageningen
- 41.Irbe I, Andersone I, Andersons B (2009) Koksnes trupes sēņu un krāsojošo sēņu daudzveidība un izplatība Latvijas ēkās. LLU Raksti 23(318):91-102.
- 42.Isenberg IH (1963) The structure of wood. In: Browning BL (ed.) The chemistry of wood. Interscience Publ., New York, pp 8-54
- 43.Wegner T, Skog KE, Ince PJ, Michler CJ (2010) Uses and desirable properties of wood in the 21st century. J For 108(4):165-173
- 44.Zommere G, Viļumsone A, Kalniņa D et al (2013) Linu un kaņepju šķiedru uzbūves un celulozes satura salīdzinoša analīze. Material Science. Textile and Clothing Technology 8:96-104
- 45.El-Hosseiny F, Page DH (1975) The mechanical properties of single wood pulp fibres: Theories of strength. Fibre Sci Technol 8(1):21-31
- 46.Bolton J (1997) Plant fibres in composite materials: a review of technical challenges and opportunities. The Burgess-Lane Memorial Lectureship in Forestry. University of British Columbia, Vancouver
- 47.Kim JW, Harper DP, Taylor AM (2009) Effect of extractives on water sorption and durability of wood-plastic composites. Wood Fiber Sci 41:279-290
- 48.Dai D, Fan M (2013) Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: structure, properties, processing and applications. In: Hodzic A, Shanks R (eds.) Natural fiber composites 1st edition. Woodhead Publishing, Oxford, pp 3-65.
- 49.Bond B, Hamner P (2002) Wood Identification for Hardwood and Softwood Species Native to Tennessee. The University of Tennessee Agricultural Extension Service, PB1692-1.5M-2/02 E12-4915-00-010-002
- 50.Ansell MP (2015) Wood microstructure - A cellular composite. In: Ansell MP (ed.) Wood Composites. Elsevier Ltd., Cambridge, pp 3-26
- 51.Sorieul M, Dickson A, Hill SJ, Pearson H (2016) Plant fibre: Molecular structure and biomechanical properties, of a complex living material, influencing its deconstruction towards a biobased composite. Materials (Basel) 9:1-36
- 52.Rowell RM (2005) Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, Boca Ration
- 53.Forest Products Laboratory (1999) Wood Handbook Wood as an Engineering Material. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison

- 54.Hrols J, Alksne A, Cīrule D, Dolacis J, Balode V (2005) Egles koksnes (*Picea abies* L. Karst.) anatomiskā uzbūve un fizikālās īpašības Latvijā. LLU Raksti 14(309):65-71
- 55.Meyer L, Brischke C (2015) Fungal decay at different moisture levels of selected European-grown wood species. *Int Biodeter Biodegr*, 103:23-29
- 56.Olorunnisola AO (2018) Design of structural elements with tropical hardwoods. Springer International Publishing.
- 57.Dias BZ, de Alvarez CE (2017) Mechanical properties: wood lumber versus plastic lumber and thermoplastic composites. *Ambient Construído* 17:201-219
- 58.Ritter MA (1990) Properties of Wood and Structural Wood Products. In: Ritter MA (ed.) Timber bridges: design, construction, inspection, and maintenance. United States Department of Agriculture, Washington, pp 1-62
- 59.Blanchette RA, Nilsson T, Daniel G, Abad A (1989) Biological degradation of wood. In: Rowell R, et al (eds.) Archaeological wood. Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington, pp 141-174
- 60.Reinprecht L (2000) Biodegradation and treatment of ancient wood in Slovakia. Technical University in Zvolen
- 61.Shupe T, Lebow S, Ring D (2006) Wood decay, degradation & stain. Louisiana State University Agricultural Center
- 62.Hoadley RB (2000) Understanding wood: A craftsman's guide to wood technology. Taunton Press
- 63.Higuchi T (1985) Biosynthesis and biodegradation of wood components. Academic Press, London
- 64.Jeffries TW (1987) Physical, chemical and biochemical considerations in the biological degradation of wood. In: Kennedy JF, Phillips GO, William PA (eds.) Wood and cellulose: industrial utilisation, biotechnology, structure and properties. Ellis Horwood Ltd., Chichester, pp 213-230
- 65.Wilcox WW (1978) Review of literature on the effects of early stages of decay on wood strength. *Wood Fiber Sci* 9:252-257
- 66.Curling, S F; Clausen, C A; Winandy JE (2002) Relationships between mechanical properties, weight loss and chemical composition of wood during incipient brown-rot decay. *Solid Wood Prod* 52:34-39
- 67.Williams RS (2005) Weathering of wood. In: Rowell RM (ed.) Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, Boca Ration, pp 139-185
- 68.Teacă CA, Roșu D, Bodîrlău R, Roșu L (2013) Structural changes in wood under artificial UV light irradiation determined by FTIR spectroscopy and color measurements – A brief review. *BioResources* 8(1):1478-1507
- 69.Morrell JJ, Stark NM, Pedelton DE, McDonald AG (2009) Durability of wood-plastic composites. In: 10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites, May 11-12, USA, pp. 71–76
- 70.Muasher M, Sain M (2006) The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. *Polym Degrad Stab* 91:1156-1165

71. Browne FL, Simonson HC (1957) The penetration of light into wood. *For Prod J* 7:308-314
72. Kataoka Y, Kiguchi M (2001) Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FTIR microspectroscopy. *J Wood Sci* 47:325–327
73. Kataoka Y, Kiguchi M, Williams RS, Evans PD (2007) Violet light caused photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation. *Holzforschung* 61:23–27
74. Timar MC, Varodi AM, Gurău L (2016) Comparative study of photodegradation of six wood species after short-time UV exposure. *Wood Sci Technol* 50:135–163
75. Živković V, Arnold M, Radmanović K et al (2014) Spectral sensitivity in the photodegradation of fir wood (*Abies alba* Mill.) surfaces: colour changes in natural weathering. *Wood Sci Technol* 48:239-252
76. Oberhofnerová E, Pánek M, García-Cimarras A (2017) The effect of natural weathering on untreated wood surface. *Maderas Cienc y Tecnol* 19:173-184
77. Crewdson M (2011) Outdoor weathering must verify accelerated testing. In: *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings vol. 3*, pp 2171-2178
78. Kamke FA, Lee JN (2007) Adhesive penetration in wood - A review. *Wood Fiber Sci* 39:205–220
79. Yorur, H. (2018) Investigation of factors influencing on wood adhesion capability. *Journal of Forestry Faculty* 18(1):99–107
80. Miltz H (2007) Modified wood: processes, products and markets (presentation). *Wood Biology and Wood Technology Georg-August-University, Gottingen*
81. Homan W, Tjeerdsma, B (2000) Structural and other properties of modified wood. *Congress WCTE*
82. Cirule D, Kuka E, Verovkins A, Andersone I (2018) Restriction Of liquid water spreading in overlaid plywood top veneer. *Res Rural Dev* 2018 1:86-91
83. Harper DPA (2003) Thermodynamic, Spectroscopic, and Mechanical Characterization of the Wood-Polypropylene Interphase. Dissertation, Washington State University
84. Ozgenc O, Yildiz UC (2014) Surface characteristics of wood treated with new generation preservatives after artificial weathering. *Wood Res* 59:605-616
85. Petr P (2016) Wood Impregnation. Dissertation, Mendel University in Brno Faculty
86. Freeman MH, McIntyre CR (2008) A comprehensive review of copper-based wood preservatives with a focus on new micronized or dispersed copper systems. *For Prod J* 58:6-27
87. Lahtela V, Hämäläinen K, Kärki T (2013) The effects of preservatives on the properties of wood after modification (Review paper). *Balt For* 20:189-203
88. Kojiro K, Miki T, Sugimoto H, et al (2010) Micropores and mesopores in the cell wall of dry wood. *J Wood Sci* 56:107-111.
89. Stamm AJ, Seborg RM (1939) Resin-treated plywood. *Ind Eng Chem* 31(7):897-902
90. Tarkow H, Feist W, Southerland C (1966) Interaction of wood with polymeric materials. Penetration versus molecular size. *For Prod J* 16(10):61-65

- 91.Xinwu Xu (2020) Wood modification with resin impregnation technology for value-added services. *SVOA Mater Sci Technol* 2(1):9-21
- 92.Dong Y, Wang K, Li J, et al (2020) Environmentally Benign Wood Modifications: A Review. *ACS Sustain Chem Eng* 8:3532-3540
- 93.Hill CAS (2009) The potential for the use of modified wood products in the built environment. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies*, 6-9 September, Bath
- 94.Segerholm K (2012) Characteristics of wood plastic composites based on modified wood: Moisture properties, biological performance and micromorphology. Dissertation, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm
- 95.Podgorski L, Grull G, Truskaller M, Lanvin JD et al (2013) Weathering performance of coatings on acetylated, furfurylated and heat treated wood at two exposure sites in Europe. In: Medved S, Kutnar A (eds.) *Characterization of modified wood in relation to wood bonding and coating performance*. COST FP0904, Rogle, pp 140-148
- 96.Sandberg D, Kutnar A, Mantanis G (2017) Wood modification technologies - A review. *IForest* 10:895-908
- 97.Timber Industry News (2018) Kebony builds new plant and doubles modified wood production capacity. <https://www.timberindustrynews.com/kebony-builds-new-plant-doubles-modified-wood-production-capacity/>. Accessed 4 December 2021
- 98.Jones D, Sandberg D (2020) A Review of Wood Modification Globally – Updated Findings from COST FP1407. *Reviews* 1:1-31
- 99.Westin M, Segerholm BK, van den Oever M (2008) Wood plastic composites from modified wood Part 3. Durability of WPCs with bioderived matrix. In: *39th Annual Meeting International Research Group on Wood Protection*, 25-29 May, Istanbul
- 100.Kamdem DP, Jiang H, Cui W et al (2004) Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 35:347-355
- 101.Dunningham E, Sargent R (2015) Review of new and emerging international wood modification technologies. *Forest & Wood Products Australia Limited*.
- 102.Hill CAS (2011) *Acetylated wood, the science behind the material*. Univeristy of Wales, Bangor
- 103.Rowell RM (2008) Chemical modification of wood. In: Fakirov S, Bhattacharya D (eds.) *Handbook of engineering biopolymers homopolymers, blends and composites*. Carl Hanser Verlag, pp 419–431
- 104.Feist CW, Rowell RM, Ellis WD (1991) Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen. *Wood Fiber Sci* 23:128-136
- 105.Accsys (2019) Accoya ® Technical Training Manual ANZ. <https://docplayer.net/197529960-Accoya-technical-training-manual-anz-accsys.html>. Accessed 4 December 2021
- 106.Segerholm BK, Walkenström P, Nyström B et al (2007) Micromorphology, moisture sorption and mechanical properties of a biocomposite based on acetylated wood particles and cellulose ester. *Wood Mater Sci Eng* 2:106-117

- 107.Mubarok M, Militz H, Dumarçay S, Gérardin P (2020) Beech wood modification based on in situ esterification with sorbitol and citric acid. *Wood Sci Technol* 54:479-502
- 108.Li JZ, Furuno T, Katoh S, Uehara T (2000) Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. *J Wood Sci* 46:215-221
- 109.Banks WB, Jones GL (1986) Mechanical Properties of Alkyl Isocyanate Modified Scots Pine Wood Surfaces. *Br Polym J* 18:259-262
- 110.Chen X, Dorvel B, Boopalachandran P, King S (2018) Dimensional stability and hardness improvement of southern yellow pine wood using divinylbenzene dioxide. *Eur J Wood Wood Prod* 76:455-468
- 111.Niemz P, Hofmann T, Retfalv T (2010) Investigation of chemical changes in the structure of thermally modified wood. *Maderas-Cienc Tecnol* 12(2):69-78
- 112.Srinivas K, Pandey KK (2012) Photodegradation of thermally modified wood. *J Photoch Photobio B* 117(5):140-145
- 113.Mitchell PH (1988) Irreversible property changes of small loblolly pine specimens heated in air, nitrogen, or oxygen. *Wood Fiber Sci* 20(3):320-355
- 114.Boonstra MJ, Tjeerdsma B (2006) Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz als Roh - und Werkst* 64:204-211
- 115.Fengel D, Wegener G (1989) *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter De Gruyter, Berlin
- 116.Sandberg D, Haller P, Navi P (2013) Thermo-hydro and thermo-hydro-mechanical wood processing: An opportunity for future environmentally friendly wood products. *Wood Mater Sci Eng* 8:64-88
- 117.Esteves B, Graça J, Pereira H (2008) Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung* 62:344-351
- 118.Esteves BM, Pereira HM (2009) Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources* 4:370-404
- 119.Esteves B, Videira R, Pereira H (2011) Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. *Wood Sci Technol* 45:661-676
- 120.Kim DY, Nishiyama Y, Wada M et al (2001) Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood. *Holzforschung* 55:521-524
- 121.Cirule D, Meija-Feldmane A, Kuka E et al (2016) Spectral sensitivity of thermally modified and unmodified wood. *BioResources* 11(1):324-335
- 122.Boruszewski P, Borysiuk P, Mamiński M, Grześkiewicz M (2011) Gluability of thermally modified beech (*Fagus silvatica* L.) and birch (*Betula pubescens* Ehrh.) wood. *Wood Mater Sci Eng* 6:185-189
- 123.Biziks V (2011) Lapkoku koksnes īpašību uzlabošana ar termiskās apstrādes paņēmieni. Promocijas darba kopsavilkums. RTU izdevniecība, Rīga
- 124.LA.lv (2020) Zīmols O'Wood ar Ošukalna identitāti. <https://www.la.lv/zimols-owood-ar-osukalna-identitati>. Accessed 4 December 2021
- 125.Delfi bizness (2017) Kokmateriālu ražotāja 'Stora Enso Latvija' apgrozījums pērn saruka par 2,2%. https://www.delfi.lv/bizness/biznesa_vide/kokmaterialu-razotaja-

stora-enso-latvija-apgrozijums-pern-saruka-par-2-2.d?id=49164537. Accessed 4 December 2021

- 126.Arutchelvi J, Sudhakar M, Arkatkar A et al (2008) Biodegradation of polyethylene and polypropylene. *Indian J Biotechnol* 7:9-22
- 127.Schwarzkopf M, Burnard D (2016) Wood-plastic composites – performance and environmental impacts. In: Kutnar A, Muthu SS (eds.) *Environmental impacts of traditional and innovative forest-based bioproducts*. Springer, Singapore, pp 19-43
- 128.Klein R (2018) *Material Properties of Plastics*. In: Klein R (ed.) *Laser Welding of Plastics*, First Edition, Wiley-VCH, Weinheim 19-54
- 129.Wolcott MP, Englund K (1999) A technology review of wood-plastic composites. In: *Proceedings of the 33d International Particle/Composite Materials Symposium*, pp 103-111
- 130.Yuan Q, Wu D, Gotama J, Bateman S (2008) Wood fiber reinforced polyethylene and polypropylene composites with high modulus and impact strength. *J Thermoplast Compos Mater* 21:195-208
- 131.Eder A, Carus M (2013) Global Trends in Composites (WPC). *Bioplastics Mag* 8:16-17
- 132.Kalniņš M, Neimanis Ē, Kaļķis V (1981) *Lielmolekulārie savienojumi*. Zvaigzne, Rīga
- 133.Taşdemir M, Gülsoy HÖ (2008) Mechanical properties of polymers filled with iron powder. *Int J Polym Mater Polym Biomater* 57:258-265
- 134.Kim JK, Pal K (2010) *Recent advances in the processing of wood–plastic composites*. Springer-Verlag, Berlin
- 135.Olabisi O (2016) Polyolefins. In Olabisi O, Adewale K (eds.) *Handbook of thermoplastics*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton
- 136.Bolgar M, Hubball J, Groeger J, Meronek S (2016) *Handbook for the chemical analysis of plastic and polymer additives*. CRC Press Taylor & Francis Group
- 137.Gijsman P, Meijers G, Vitarelli G (1999) Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polym Degrad Stab* 65:433-441
- 138.Rajakumar K, Sarasvathy V, Thamarai Chelvan A et al (2009) Natural weathering studies of polypropylene. *J Polym Environ* 17:191-202
- 139.Awaja F, Zhang S, Tripathi M et al (2016) Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair. *Prog Mater Sci* 83:536-573
- 140.Baum B (1974) The weathering degradation of polyolefins. *Polym Eng Sci* 14:206-211
- 141.La Mantia FP, Morreale M (2008) Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites. *Polym Degrad Stab* 93(7):1252-1258
- 142.Shimizu K, Tokuta Y, Oishi A et al (2016) Weatherability of Polypropylene by Accelerated Weathering Tests and Outdoor Exposure Tests in Japan. *J Polym* 2016:1-14
- 143.Luzuriaga S (2009) *Utilization of compatibilization and restabilization methods in the recycling of commingled municipal plastic waste*. Summary of Dissertation, Masaryk University, Brno

- 144.Spear MJ, Eder A, Carus M (2015) Wood polymer composites. In: Ansell M.P (ed.) Wood composites. Woodhead Publishing, Cambridge, pp 195-249
- 145.Bodzey B, Bánhegyi G (2017) Polymer waste: Controlled breakdown or recycling? *Int J Des Sci Technol* 22:109-138
- 146.Eiropas Komisijas pārstāvniecība Latvijā (2018) Plastmasas aprites alianse. https://ec.europa.eu/latvia/news/plastmasas-aprites-alianse-vair%C4%81k-nek%C4%81-100-parakst%C4%ABt%C4%81ju-ap%C5%86emas-l%C4%ABdz-2025-gadam-pan%C4%81kt-ka-jaunu_lv. Accessed 20 August 2021
- 147.European Commission (2018) Questions & Answers: A European strategy for plastics. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_18_6. Accessed 20 August 2021
- 148.European Commission (2018) Commission launches Circular Plastics Alliance to foster the market of recycled plastics in Europe. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_18_6728. Accessed 20 August 2021
- 149.Martikka O, Kärki T (2019) Promoting recycling of mixed waste polymers in wood-polymer composites using compatibilizers. *Recycling* 4:1-15
- 150.Utracki LA (1999) Polymer blends: fundamentals. In: Karger-Kocsis J (ed.) Polypropylene. Polymer science and technology series, vol 2. Springer, Dordrecht
- 151.Kazemi NS (2013) Use of recycled plastics in wood plastic composites - A review. *Waste Manag* 33:1898-1905
- 152.El-Haggar SM, Kamel MA (2011) Wood Plastic Composites. In: Tesinova P (ed.) Advances in composite materials - Analysis of natural and man-made materials. InTech, Cairo, pp 325-344
- 153.Nasser RA, Aref IM (2014) The performance and properties of wood–polypropylene panels as affected by wood aqueous extraction. *Forest Prod J* 64(5-6):192-198
- 154.Joshi SV, Drzal LT, Mohanty AK, Arora S (2004) Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Compos Part A Appl Sci Manuf* 35:371-376
- 155.Stokke DD, Wu Q, Han G (2013) Introduction to wood and natural fiber composites. John Wiley & Sons, Ltd., New Delhi
- 156.Grand View Research, Inc. (2020) Wood plastic composite market size, share & trends analysis report by type (PE, PP, PVC), by application (building & construction, automotive Components, industrial and consumer goods), by region, and segment forecasts, 2020–2027
- 157.Mordor Intelligence LLP (2020) Europe wood plastic composite (WPC) market - growth, trends, and forecast (2020 - 2025)
- 158.Friedrich D, Luible A (2016) Investigations on ageing of wood-plastic composites for outdoor applications: A meta-analysis using empiric data derived from diverse weathering trials. *Constr Build Mater* 124:1142-1152
- 159.Chowdhury MJA, Wolcott MP (2007) Compatibilizer selection to improve mechanical and moisture properties of extruded wood-HDPE composites. *For Prod J*. 57(9):46-53

160. Guo G, Rizvi GM, Park, CB (2006) Wood-polymer composite foams. In Niska KO, Sain M (eds.) Wood-polymer composites, Woodhead Publishing, Cambridge, pp 227-256
161. Faruk O, Bledzki AK, Matuana LM (2007) Microcellular foamed wood-plastic composites by different processes: A review. *Macromol Mater Eng* 292:113-127
162. Huang R, Xiong W, Xu X, Wu Q (2012) Thermal expansion behavior of co-extruded wood-plastic composites with glass-fiber reinforced shells. *BioResources* 7:5514-5526
163. Weatherwax RC, Stamm AJ (1956) The coefficients of thermal expansion of wood and wood products. United States Department of Agriculture Forest Service, Wisconsin
164. Shi SQ, Gardner DJ, Wang JZ (2000) Estimating maximum water absorption of wood fiber/polymer fluff composites. *Wood Fiber Sci* 32:269-277
165. Poshtiri AH, Taghiyari HR, Karimi AN (2013) The optimum level of nano-wollastonite consumption as fire-retardant in poplar wood (*populus nigra*). *Int J Nano Dimens* 4:141-151
166. Ghasemi I, Kord B (2009) Long-term water absorption behavior of polypropylene/wood flour/organoclay hybrid nanocomposite. *Iran Polym J* 18(9):683-691
167. Ibach R, Gnatowski M, Sun G et al (2018) Laboratory and environmental decay of wood-plastic composite boards: flexural properties. *Wood Mater Sci Eng* 13:81-96
168. Schirp A, Ibach RE, Pendleton DE, Wolcott MP (2008) Biological degradation of wood-plastic composites (WPC) and strategies for improving the resistance of WPC against biological decay. In: Schultz TP (ed.) Development of commercial wood preservatives. ACS symposium series 982, American Chemical Society, Washington, pp 480-507
169. Morris PI, Cooper P (1998) Recycled plastic/wood composite lumber attacked by fungi. *Forest Prod J* 48:86-88
170. Aysal S, Terzi E, Kartal SN (2013) Evaluation of relationship between moisture content and biological degradation of wood plastic composites. In: International Caucasian Forestry Symposium, October 24-26, Artvin, Turkey, pp 888-893
171. Lee CH, Hung KC, Chen YL et al (2012) Effects of polymeric matrix on accelerated UV weathering properties of wood-plastic composites. *Holzforschung* 66:981-987
172. Krehula LK, Katancić Z, Siročić AP, Hrnjak-Murgić Z (2014) Weathering of high-density polyethylene-wood plastic composites. *J Wood Chem Technol* 34:39-54
173. Rowell RM, Lange SE, Jacobson RE (2000) Weathering performance of plant-fiber/thermoplastic composites. *Mol Cryst Liq Cryst* 353(1):85-94
174. Fabiyi JS, McDonald AG, Wolcott MP, Griffiths PR (2008) Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polym Degrad Stab* 93:1405-1414
175. Kajaks J, Kalnins K, Matvejs J (2019) Accelerated aging of WPCs based on polypropylene and plywood production residues. *Open Eng* 9:115-128
176. Klein R (2011) Laser welding of plastics. Wiley-VCH, Weinheim

177. Schweitzer PA (2000) Mechanical and corrosion-resistant properties of plastics and elastomers. Marcel Dekker Inc., Basel
178. Seldén R, Nyström B, Långström R (2004) UV aging of poly(propylene)/wood-fiber composites. *Polym Compos* 25:543-553
179. Kiguchi M, Kataoka Y, Matsunaga H et al (2007) Surface deterioration of wood-flour polypropylene composites by weathering trials. *J Wood Sci* 53:234-238
180. Kallakas H, Ayansola GS, Tumanov T, et al (2019) Influence of birch false heartwood on the physical and mechanical properties of wood-plastic composites. *BioResources* 14:3554-3566
181. Li Y (2012) Effect of coupling agent concentration, fiber content, and size on mechanical properties of wood/HDPE composites. *Int J Polym Mater Polym Biomater* 61:882-890
182. Kajaks J, Kalnins K, Uzulis S, Matvejs J (2017) Some exploitation properties of wood plastic composites based on polypropylene and plywood production waste. *Key Eng Mater* 721:48–52
183. Kamel M (2010) Investigating the mechanical and physical properties of wood plastic composites (WPC). Summary of Dissertation, American University of Cairo, Cairo
184. Stark NM, Rowlands RE (2003) Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood Fiber Sci* 35:167-174
185. Gallagher LW, McDonald AG (2013) The effect of micron sized wood fibers in wood plastic composites. *Maderas Cienc y Tecnol* 15:357-374
186. Dorostkar A (2015) Investigation on effect of wood species and particle size on water absorption property of composite made of sawdust and polypropylene. *Sci J* 36:1300-1949
187. Hanana FE, Rodrigue D (2021) Effect of particle size, fiber content, and surface treatment on the mechanical properties of maple-reinforced LLDPE produced by rotational molding. *Polym Polym Compos* 29:343–353
188. Kallakas H, Poltimae T, Suld T, Kers J, Krumme A (2015) The influence of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of wood-plastic composites. *Proc Estonian Acad Sci* 64(1S):94-104
189. Matuana LM, Stark NM (2015) The use of wood fibers as reinforcements in composites. In: Faruk O, Sain M (eds.) *Biofiber reinforcements in composite materials*. Woodhead Publishing, Cambridge
190. Ashori A, Nourbakhsh A (2010) Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size. *Bioresour Technol* 101:2515-2519
191. Fabiyi JS, McDonald AG, Morrell JJ, Freitag C (2011) Effects of wood species on durability and chemical changes of fungal decayed wood plastic composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 42:501-510
192. Luo S, Cao J, Wang X (2013) Investigation of the interfacial compatibility of PEG and thermally modified wood flour/polypropylene composites using the stress relaxation approach. *BioResources* 8:2064-2073

- 193.Kaboorani A, Faezipour M (2009) Effects of wood preheat treatment on thermal stability of HDPE composites. *J Reinf Plast Compos* 28:2945–2955
- 194.Kallbom S, Lillqvist K, Spoljaric S et al (2020) Effects of water soaking-srying cycles on thermally modified spruce wood-plastic composites. *Wood Fiber Sci* 52:2-12
- 195.Kaboorani A, Faezipour M, Ebrahimi G (2008) Feasibility of using heat treated wood in wood/thermoplastic composites. *J Reinf Plast Compos* 27:1689–1699
- 196.Kallakas H, Martin M, Goljandin D et al (2016) Mechanical and physical properties of thermally modified wood flour reinforced polypropylene composites. *Agron Res* 14:994-1003
- 197.Arwinfar F, Hosseinihashemi SK, Latibari AJ et al (2016) Mechanical properties and morphology of wood plastic composites produced with thermally treated beech wood. *BioResources* 11:1494-1504
- 198.Yang TC, Chien YC, Wu TL et al (2017) Effects of heat-treated wood particles on the physico-mechanical properties and extended creep behavior of wood/recycled-HDPE composites using the time-temperature superposition principle. *Materials (Basel)* 10(4):1-13
- 199.Özmen N, Çetin NS, Mengeloğlu F et al (2013) Effect of wood acetylation with vinyl acetate and acetic anhydride on the properties of wood-plastic composites. *BioResources* 8:753–767
- 200.Wei L, McDonald AG, Freitag C, Morrell JJ (2013) Effects of wood fiber esterification on properties, weatherability and biodurability of wood plastic composites. *Polym Degrad Stab* 98:1348–1361
- 201.Malakani M, Bazzyar B, Talaiepour M et al (2015) Effect of acetylation of wood flour and MAPP content during compounding on physical properties, decay resistance, contact angle, and morphology of polypropylene/wood flour composites. *BioResources* 10:2113-2129
- 202.Mahjoub R, Yatim JM, Sam ARM, Hashemi SH (2014) Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications. *Constr Build Mater* 55:103-113
- 203.Cui Y, Lee S, Tao J (2008) Effects of alkaline and silane treatments on the water-resistance properties of wood-fiber-reinforced recycled plastic composites. *J Vinyl Addit Techn* 14(4):211-220
- 204.Hashim MY, Roslan MN, Amin AM et al (2012) Mercerization treatment parameter effect on natural fiber reinforced polymer matrix composite: A brief review. *World Acad Sci Eng Technol* 6:1638-1644
- 205.Pickering KL, Efendy MGA, Le TM (2016) A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 83:98-112
- 206.Lu JZ, Wu Q, McNabb HS (2000) Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. *Wood Fiber Sci* 32:88-104

- 207.Chen Y, Stark NM, Tshabalala MA et al (2016) Weathering characteristics of wood plastic composites reinforced with extracted or delignified wood flour. *Materials (Basel)* 9:1-12
- 208.Hosseinaei O, Wang S, Taylor AM, Kim JW (2012) Effect of hemicellulose extraction on water absorption and mold susceptibility of wood-plastic composites. *Int Biodeterior Biodegrad* 71:29-35
- 209.Segerholm K, Ibach RE (2013) Moisture and fungal durability of wood-plastic composites made with chemically modified and treated wood flour. In: *Proceedings IRG Annual Meeting, Stockholm*
- 210.Ansell PM (2015) *Wood composites*. Woodhead Publishing, Cambridge
- 211.Schirp A, Plinke B, Napolow D (2015) Effectiveness of organic and inorganic pigments for mass colouration of thermo-mechanical pulp used in wood–plastic composites. *Eur J Wood Wood Prod* 73:5-16
- 212.Stark NM, Mueller SA (2008) Improving the color stability of wood-plastic composites through fiber pre-treatment. *Wood Fiber Sci* 40:271-278
- 213.Wang W, Zhang Z, Wang Q, Cui Y (2011) Application of organic and inorganic dye to wood plastic composite. *Adv Mater Res* 183–185:2293-2297
- 214.Allen NS (1994) Photofading and light stability of dyed and pigmented polymers. *Polym Degrad Stab* 44:357-374
- 215.Pritchard G (1998) *Plastics additives*. Springer Science+Business Media Dordrecht, Bristol
- 216.Zhang ZM, Du H, Wang WH, Wang QW (2010) Property changes of wood-fiber/HDPE composites colored by iron oxide pigments after accelerated UV weathering. *J For Res* 21:59-62
- 217.Hon DNS (2000) Weathering and photochemistry of wood. In: Hon DNS, Shiraishi N (eds.) *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd ed. Marcel Dekker, New York, pp 512-546
- 218.Gugumus F (2002) Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2. UV absorbers in polyolefins. *Polym Degrad Stab* 75(2):309-320
- 219.Malik J, Ligner G (1998) Hindered amine light stabilizers: Introduction. In: Pritchard G (ed.) *Plastics additives*. Springer Science+Business Media Dordrecht, Bristol, pp 353-359
- 220.Stark NM, Matuana LM (2003) Ultraviolet weathering of photostabilized wood-flour-filled high-density-polyethylene composites. *J Appl Polym Sci* 90(10):2609-2617
- 221.Stark NM, Matuana LM (2006) Influence of photostabilizers on wood flour-HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray. *Polym Degrad Stab* 91:3048-3056
- 222.Wang X, Song K, Ou R (2017) Effects of carbon black and titanium dioxide on ultraviolet weathering of wood flour-HDPE/lumber. *BioResources* 12:6173-6186
- 223.Ghani MHA, Ahmad S (2011) Effects of antioxidants content on the physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Key Eng Mater* 471-472:151-156

224. Peng Y, Liu R, Cao J (2014) Effects of antioxidants on photodegradation of wood flour/polypropylene composites during artificial weathering. *BioResources* 9:5817-5830
225. Wolcott MP (2014) Durability of an extruded HDPE/wood composite. *For Prod J* 52:21-27
226. Altuntas E, Yilmaz E, Salan T, Alma MH (2017) Biodegradation properties of wood-plastic composites containing high content of lignocellulosic filler and zinc borate exposed to two different brown-rot fungi. *BioResources* 12:7161-7177
227. Bari E, Taghiyari HR, Schmidt O et al (2015) Effects of nano-clay on biological resistance of woodplastic composite against five wood-deteriorating fungi. *Maderas Cienc y Tecnol* 17:205-212
228. Yu WW, Xue D, Liu B et al (2013) The antimicrobial effect of different antimicrobial agents on wood-plastic composites. *Appl Mech Mater* 377:191-196
229. Mengeloglu F, Cavus V (2019) Additives used in wood plastic composite manufacturing. In: Bozdogan AM, Yarpuz-Bozdogan N (eds.) *Research & reviews in agriculture, forestry and aquaculture sciences*. Ankara, pp 51-64
230. Umemura T, Arao Y, Nakamura S et al (2014) Synergy effects of wood flour and fire retardants in flammability of wood-plastic composites. *Energy Procedia* 56:48-56
231. Kiviranta K (2017) Fire properties of wood-plastic composites (WPCs) modified with wood distillate. In: 3rd Karelia Symposium: Unlimited Possibilities of Wood, University of Eastern Finland
232. Yin H, Sypaseuth FD, Schubert M et al (2019) Routes to halogen-free flame-retardant polypropylene wood plastic composites. *Polym Adv Technol* 30:187-202
233. Turku I, Kärki T (2016) Accelerated weathering of fire-retarded wood-polypropylene composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 81:305-312
234. Troitzsch J (2004) *Plastics flammability handbook. Principles, regulations, testing, and approval*, 3rd edition. Hanser, Munich-Cincinnati
235. Turku I, Nikolaeva M, Kärki T (2014) The effect of fire retardants on the flammability, mechanical properties, and wettability of co-extruded PP-based wood-plastic composites. *BioResources* 9:1539-1551
236. Pritchard G (1998) Fillers. In: Pritchard G (ed.) *Plastics additives*. Springer Science & Business Media Dordrecht, Bristol, pp 241-251
237. Martikka O (2013) Impact of mineral fillers on the properties of extruded wood-polypropylene composites. Dissertation, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta
238. Sanusi OM, Kofoworola Oyinlola A, Akindapo JO (2013) Influence of wood ash on the mechanical properties of polymer matrix composite developed from fibre glass and epoxy resin. *Int J Eng Res Technol* 2:344-352
239. Wan Y, Wu H, Huang L et al (2018) Preparation and characterization of corn cob/polypropylene composite reinforced by wood ash. *Polym Bull* 75:2125-2138

- 240.Huang R, Kim BJ, Lee S et al (2013) Co-extruded wood-plastic composites with talc-filled shells: Morphology, mechanical, and thermal expansion performance. *BioResources* 8:2283-2299
- 241.Huuhilo T, Martikka O, Butylina S, Kärki T (2010) Mineral fillers for wood-plastic composites. *Wood Mater Sci Eng* 5:34-40
- 242.Butylina S, Kärki T (2014) Effect of weathering on the properties of wood-polypropylene composites containing minerals. *Polym Polym Compos* 22:763-770
- 243.Dai L, Wang X, Zhang J et al (2019) Effects of lubricants on the rheological and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites. *J Appl Polym Sci* 136:1–9
- 244.Bueno-Ferrer C, Garrigós MC, Jiménez A (2010) Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging. *Polym Degrad Stabil* 95:2207-2212
- 245.Yang D, Peng X, Zhong L et al (2014) Green films from renewable resources: Properties of epoxidized soybean oil plasticized ethyl cellulose film. *Carbohydr Polym* 103:198-206
- 246.Xu K, Xu G, Huang Y et al (2017) The influence of environmentally friendly plasticizer on the bio-durability of wood plastic composites. *BioResources* 12:1624-1635
- 247.Laks P, Vehring K, Verhey S, Richter D (2005) Effect of manufacturing variables on mold susceptibility of wood–plastic composites. In: *Proceedings, 8th International Conference on Wood fiber–plastic composites*, 23–25 May, Madison, pp 265-270
- 248.Yemele MCN, Koubaa A, Cloutier A et al (2013) Effects of hot water treatment of raw bark, coupling agent, and lubricants on properties of bark/HDPE composites. *Ind Crops Prod* 42:50-56
- 249.Geng Y (2005) Investigation of new compatibilizer systems for wood-polyethylene composites. Dissertation, Oregon State University
- 250.Elvy SB, Dennis GR, Ng LT (1995) Effects of coupling agent on the physical properties of wood-polymer composites. *J Mater Process Tech* 48:365-371
- 251.Effah B, van Reenen A, Meincken M (2018) Mechanical properties of wood-plastic composites made from various wood species with different compatibilisers. *Eur J Wood Wood Prod* 76:57-68
- 252.Li X, Tabil LG, Panigrahi S (2007) Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *J Polym Environ* 15:25-33
- 253.Sun ZY, Han HS, Dai GC (2009) Mechanical properties of injection-molded natural fiber-reinforced polypropylene composites: Formulation and compounding processes. *J Reinf Plast Compos* 29:637-650
- 254.El-Sabbagh A (2014) Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour. *Compos Part B Eng* 57:126-135
- 255.Kord B (2012) The influence of coupling treatment on fungal resistance of wood flour/polypropylene composites. *World Appl Sci J* 17:75-79

256. Poletto M (2018) Influence of coupling agents on rheological, thermal expansion and morphological properties of recycled polypropylene wood flour composites. *Maderas Cienc y Tecnol* 20:563-570
257. Martikka O, Kärki T, Puurtinen A (2019) Improving durability of wood-mixed waste plastic composites with compatibilizers. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 490(2):1-9
258. Kajaks J, Kalnins K, Matvejs J (2019) Mechanical and rheological properties of wood plastic composites based on polypropylene and birch plywood sanding dust. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 500:117-123
259. Catto AL, Montagna LS, Almeida SH et al (2016) Wood plastic composites weathering: Effects of compatibilization on biodegradation in soil and fungal decay. *Int Biodeterior Biodegrad* 109:11-22
260. Rao J, Zhou Y, Fan M (2018) Revealing the interface structure and bonding mechanism of coupling agent treated WPC. *Polymers (Basel)* 10:1-13
261. Väntsi O, Kärki T (2015) Different coupling agents in wood-polypropylene composites containing recycled mineral wool: A comparison of the effects. *J Reinf Plast Compos* 34:879-895
262. Centrālā statistikas pārvalde (2019) Pērn koģenerācijas stacijās saražotais elektroenerģijas daudzums pieauga par 39 %. <https://www.csb.gov.lv/lv/statistika/statistikas-temas/vide-energetika/energetika/meklet-tema/2614-kogeneracijas-staciju-darbiba-2018-gada>. Accessed 4 December 2021
263. Camia A, Giuntoli J, Jonsson R et al (2021) The use of woody biomass for energy purposes in the EU, EUR 30548 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg
264. Stevens J (2007) Material properties of wood ash-filled and wollastonite-filled polypropylene wood plastic composites (WPCS). Dissertation, The University of Maine
265. Q-Lab Corporation (2011) Using the QUV to Simulate Behind Glass Exposures. Q-Lab Corporation. <https://www.q-lab.com/documents/public/9a27c24b-bfe8-4152-b0c2-4bc43440454c.pdf>. Accessed 4 December 2021
266. Antons A, Cirule D, Verovkins A, Kuka E (2018) Effect of thermal treatment on physical and mechanical properties of birch and pine wood. *Research for Rural Development* 2018 1:78-85
267. Krause K, Müller M, Militz H et al (2013) Efficient utilization of wood sources for Wood- Polymer Composites. In: *ResEff 2013 – Supply Chain of Renewable Resources*, Göttingen
268. Gozdecki C, Wilczyński A (2015) Effects of wood particle size and test specimen size on mechanical and water resistance properties of injected wood-high density polyethylene composite. *Wood Fiber Sci* 47:365-374
269. Dzurenda L, Orłowski K, Grzeskiewicz M (2010) Effect of thermal modification of oak wood on sawdust granularity. *Drv Ind* 61:89-94

270. Füchtner S, Brock-Nannestad T, Smeds A et al (2020) Hydrophobic and hydrophilic extractives in Norway spruce and kurile larch and their role in brown-rot degradation. *Front Plant Sci* 11:855
271. Yildiz S, Gümüşkaya E (2007) The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Build Environ* 42:62-67
272. Poletto M (2017) Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species. *Maderas Cienc y Tecnol* 19:63-74
273. Altgen M, Hofmann T, Militz H (2016) Wood moisture content during the thermal modification process affects the improvement in hygroscopicity of Scots pine sapwood. *Wood Sci Technol* 50:1181-1195
274. Nunes SG, Da Silva LV, Amico SC et al (2017) Study of composites produced with recovered polypropylene and piassava fiber. *Mater Res* 20:144-150
275. Zimmerman MVG, Turella TC, Santana RM, Zattera AJ (2014) The influence of wood flour particle size and content on the rheological, physical, mechanical and morphological properties of EVA/wood cellular composites. *Materials and Design* 57:660-666
276. Žigon J, Pavlič M, Kibleur P et al (2020) Treatment of wood with atmospheric plasma discharge: Study of the treatment process, dynamic wettability and interactions with a waterborne coating. *Holzforschung* 75(7):603-613
277. Zauer M, Pfriem A, Wagenführ A (2013) Toward improved understanding of the cell-wall density and porosity of wood determined by gas pycnometry. *Wood Sci Technol* 47:1197-1211
278. Ghasemi I, Farsi M (2010) Interfacial behaviour of wood plastic composite: effect of chemical treatment on wood fibres. *Iran Polym J* 19:811-818
279. Kaymakci A, Ayrilmis N (2013) Determination of the relationships between Brinell hardness and tensile strength of wood plastic composites. *Pro Ligno* 9(4):430-434
280. Venukadasula GM (2011) Water absorption of wood plastic composite and biopolymer reinforced with switchgrass-fiber biocomposite materials. Master Thesis, University of Windsor
281. Tisserat B, Reifschneider L, Grewell D, Srinivasan G (2014) Effect of particle size, coupling agent and DDGS additions on Paulownia wood polypropylene composites. *J Reinf Plast Compos* 33:1279-1293
282. Khonsari A, Taghiyari HR, Karimi A, Tajvidi M (2015) Study on the effects of wood flour geometry on physical and mechanical properties of wood-plastic composites. *Maderas Cienc y Tecnol* 17:545-558
283. Wang J, Shi Q, Huang Z et al (2015) Experimental investigation of particle size effect on agglomeration behaviors in gas-solid fluidized beds. *Ind Eng Chem Res* 54:12177-12186
284. Kaboorani A (2017) Characterizing water sorption and diffusion properties of wood/plastic composites as a function of formulation design. *Constr Build Mater* 136:164-172

- 285.Saputra H, Simonsen J, Li K (2004) Effect of extractives on the flexural properties of wood/plastic composites. *Compos Interfaces* 11:515-524
- 286.Wang Z, Hu C, Gu J et al (2020) Effects of extractives on mechanical properties and durability of rubberwood-HDPE composites. *Holzforschung* 74(11):1061–1070
- 287.Sheshmani S (2013) Effects of extractives on some properties of bagasse/high density polypropylene composite. *Carbohydr Polym* 94:416-419
- 288.Wang H, Lin F, Qiu P, Liu T (2018) Effects of extractives on dimensional stability, dynamic mechanical properties, creep, and stress relaxation of rice straw/high-density polyethylene composites. *Polymers (Basel)* 10:1176
- 289.Shebani A, van Reenen A, Meincken M (2012) Using extractive-free wood as a reinforcement in wood-LLDPE composites. *J Reinf Plast Compos* 31:225-232
- 290.Stark N (2001) Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *J Thermoplast Compos Mater* 14:421-432
- 291.Huang SH, Cortes P, Cantwell WJ (2006) The influence of moisture on the mechanical properties of wood polymer composites. *J Mater Sci* 41:5386-5390
- 292.Pandian A, Vairavan M, Jebbas Thangaiah WJ, Uthayakumar M (2014) Effect of moisture absorption behavior on mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer matrix composites. *J Compos* 2014:1-8
- 293.Wang W, Morrell JJ (2004) Water sorption characteristics of two wood-plastic composites. *For Prod J* 54:209-212
- 294.Schirp A, Wolcott MP (2005) Influence of fungal decay and moisture absorption on mechanical properties of extruded wood-plastic composites. *Wood Fiber Sci* 37:643-652
- 295.Jones HL, Worrall JJ (1995) Fungal biomass in decayed wood. *Mycologia* 87:459-466
- 296.Janberga A, Irbe I, Biziks V et al (2013) Biodegradation of treated softwood and hardwood species by brown rot fungi. *Environ Exp Biol* 11:17-22
- 297.Aydemir D, Alsan M, Can A et al (2019) Accelerated weathering and decay resistance of heat-treated wood reinforced polypropylene composites. *Drv Ind* 70:279-285
- 298.Stark NM. (2003) Photodegradation and photostabilization of weathered wood flour filled polyethylene composites. Dissertation, Michigan Technological Univeristy
- 299.Peng Y, Liu R, Cao J, Chen Y (2014) Effects of UV weathering on surface properties of polypropylene composites reinforced with wood flour, lignin, and cellulose. *Appl Surf Sci* 317:385-392
- 300.Badji C, Soccalingame L, Garay H et al (2017) Influence of weathering on visual and surface aspect of wood plastic composites: Correlation approach with mechanical properties and microstructure. *Polym Degrad Stab* 137:162-172.
- 301.Martínez JA, Melgosa M, Pérez MM et al (2001) Visual and instrumental color evaluation in red wines. *Food Sci Technol Int* 7:439-444
- 302.Deka M, Humar M, Rep G et al (2008) Effect of UV light irradiation on colour stability of thermally modified, copper ethanolamine treated and non-modified: EPR and DRIFT spectroscopic studies. *Wood Sci Technol* 42:5-20

- 303.El Bakali I, Yagi S, Hamzah M et al (2014) Influence of thermal treatment and impregnation on the durability of wood colour. *J Forest Prod Ind* 3(1):42-9
- 304.Xing D, Wang S, Li J (2015) Effect of artificial weathering on the properties of industrial scale thermally modified wood. *BioResources* 10(4):8238-8252
- 305.Hon DNS, Minemura N (2001) Colour and discolouration. In: Hon DNS, Shiraishi N (eds.) *Wood and cellulosic chemistry*. Marcel Dekker, New York, pp 385-442
- 306.Rabello MS, White JR (1997) Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene - I. Chemo-crystallization. *Polymer (Guildf)* 38:6379-6387
- 307.Lampman S (2003) *Characterization and failure analysis of plastics*. ASM International
- 308.Wypych G (2013) *Handbook of material weathering*. ChemTec Publishing, Toronto
- 309.Stark NM (2006) Effect of weathering cycle and manufacturing method on performance of wood flour and high-density polyethylene composites. *J Appl Polym Sci* 100:3131-3140
- 310.Segerholm BK, Ibach RE, Wålinder MEP (2012) Moisture sorption in artificially aged wood-plastic composites. *BioResources* 7:1283-1293
- 311.Tolvaj L, Mitsui K (2005) Light source dependance of the photodegradation of wood. *J Wood Sci* 51:468-473
- 312.Cirule D, Kuka E, Antons A (2015) Disparity in discolouration of thermally modified wood exposed to solar and artificial ultraviolet irradiation. *Rural Sustain Res* 34:12-20
- 313.Gozdecki C, Wilczyński A, Kociszewski M, Zajchowski S (2015) Properties of wood-plastic composites made of milled particleboard and polypropylene. *Eur J Wood Wood Prod* 73:87-95
- 314.Ndiaye D, Diop B, Thiandoume C et al (2012) Morphology and thermo mechanical properties of wood-polypropylene composites. In: Dogan F (ed.) *Polypropylene*. InTech, Rijeka, pp. 415–428
- 315.Murayama K, Suzuki S, Kojima Y et al (2018) The effects of different types of maleic anhydride-modified polypropylene on the physical and mechanical properties of polypropylene-based wood/plastic composites. *J Wood Chem Technol* 38:224-232
- 316.Mijiyawa F, Koffi D, Kokta BV, Erchiqui F (2015) Formulation and tensile characterization of wood-plastic composites: Polypropylene reinforced by birch and aspen fibers for gear applications. *J Thermoplast Compos Mater* 28:1675-1692
- 317.Rosa SML, Santos EF, Ferreira CA, Nachtigalt SMB (2009) Studies on the properties of rice-husk-filled-PP composites - Effect of maleated PP. *Mater Res* 12:333-338.
- 318.Rowell RM (2006) Advances and challenges of wood polymer composites. In: *Proceedings of the 8th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium*, 15 November, Kuala Lumpur, pp 2-11
- 319.Turku I, Kärki T, Puurtinen A (2018) Durability of wood plastic composites manufactured from recycled plastic. *Heliyon* 4:1-20

DARBA APROBĀCIJA

Publikācijas SCOPUS datubāzē:

1. Cirule, D., Sansonetti, E., Andersone, I., **Kuka, E.**, Andersons, B. 2021. Enhancing Thermally Modified Wood Stability against Discoloration. *Coatings*, 11(1), 81
2. **Kuka, E.**, Andersons, B., Cirule, D., Andersone, I., Kajaks, J., Militz, H., Bicke, S. 2020. Weathering properties of wood-plastic composites based on heat-treated wood and polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 139, 106102
3. Cirule, D., Verovkins, A., Andersone, I., **Kuka, E.**, Andersons, B. 2020. Thermally modified birch wood interaction with liquids. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 78, 849–857.
4. Andersone, I., Dobeles, G., Andersons, B., Kurnosova, N., **Kuka, E.**, Volperts, A., Grinins, J. 2019. A study of thermo-hydro-treated (THT) birch wood by chemical analysis and Py-GC/MS. *Holzforschung*, 73(7), 653-661.
5. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Andersons, B. 2018. Wood particle size influence on water resistance and mechanical properties of thermally modified wood-polypropylene composites. *International Wood Products Journal*, 9(2), 90-95.
6. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Janberga, A., Andersone, I., Andersons, B. 2017. Fungal Degradation of Wood Plastic Composites Made with Thermally Modified Wood Residues. *Key Engineering Materials*, 721, 8-12.
7. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Andersons, B. 2016. Wood plastic composites made with thermally modified birch wood residues. *International Wood Products Journal*, 7(4), 210-215.
8. Cirule, D., Meija-Feldmane, A., **Kuka, E.**, Andersons, B., Kurnosova, N., Antons, A., and Tuherm, H. 2016. Spectral sensitivity of thermally modified and unmodified wood. *BioResources*, 11(1), 324-335.

Paplašinātas tēzes starptautisku konferenču krājumos:

1. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Andersons, B. The potential of wood ash as an additive for heat-treated wood plastic composites. *Proceedings of the 16th annual meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE2020)*, December 1-2, 2020, Helsinki, Finland, 23-25.
2. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Bikovens, O., Andersons, B. Comparison of thermally modified wood residues for production of wood plastic composites. *Proceedings of the 15th annual meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE2019)*, October 9-10, 2019, Lund, Sweden, 107-109.
3. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersons, B. The effect of coupling agent on the properties of heat treated wood plastic composites. *Proceedings of the 14th annual meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE2018)*, October 2-3, 2018, Tallinn, Estonia, 103-105.
4. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Andersons, B. Wood particle size influence on water resistance and mechanical properties of thermally modified wood-

polypropylene composites. Proceedings of the 13th annual meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE2017), September 28-29, 2017, Copenhagen, Denmark, 133-138.

5. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Andersons, B. Surface changes of artificially weathered polypropylene-thermally modified wood flour composites. Proceedings of the 12th annual meeting of the Northern European Network for Wood Science and Engineering (WSE2016), September 12-13, 2016, Riga, Latvia, 233-239.
6. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Andersons, B. Wood Plastic Composites Made with Thermally Modified Birch Wood Residues. Proceedings of the International Panel Products Symposium 2015, October 7-8, 2015, Llandudno, UK, 241-251.

Tēzes starptautisku konferenču anotāciju krājumos:

1. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Andersons, B. Changes in mechanical properties for re-dried WPC with thermally modified wood particles after water absorption test. Proceedings of the International Panel Products Symposium 2017, October 4-5, 2017, Llandudno, UK, 167.
2. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersone, I., Andersons, B. Artificial weathering (QUV) of wood plastic composites made with thermally modified wood residues. Book of abstracts of the 2nd workshop on application of NIR spectroscopy for wood science and technology research, April 19-21, 2016, San Michele all' Adige, Italy, 46-47.
3. **Kuka, E.**, Cirule, D., Kajaks, J., Andersons, B. Thermally modified wood by-products as a filler for production of wood plastic composites. Book of Abstracts of the 3rd Biopolymers International Conference, December 14-16, 2015, Nantes, France, 71.