

Edgars Kuka

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

Promocijas darba kopsavilkums



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 darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:
asociētais profesors *Dr. sc. ing.*
JĀNIS KAJAKS,
vadošā pētniece *Dr. sc. ing.*
DACE CĪRULE

RTU Izdevniecība
Rīga 2022

Kuka E. Rūpnieciski veidojušos termiski modificētas koksnes atlikumu izmantošana koksnes polimēra kompozītu iegūšanai. Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2022. – 44 lpp.

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



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

<https://doi.org/10.7250/9789934228018>
ISBN 978-9934-22-801-8 (pdf)

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, 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, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 89 attēli, 16 tabulas, kopā 177 lappuses. Literatūras sarakstā ir 319 nosaukumu.

SATURS

| | |
|---|----|
| SAĪSINĀJUMI UN SIMBOLI..... | 5 |
| IEVADS | 6 |
| Darba mērķis | 7 |
| Galvenie darba uzdevumi | 7 |
| Darba zinātniskā novitāte | 7 |
| Darba praktiskā nozīme | 7 |
| Aizstāvamās tēzes..... | 8 |
| Darba aprobācija..... | 8 |
| 1. LITERATŪRAS ANALĪZES KOPSAVILKUMS | 10 |
| 2. METODISKĀ DAĻA | 12 |
| 3. GALVENO REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS | 14 |
| 3.1. Termiski modificētas koksnes atlikumu raksturošana | 14 |
| 3.2. Termiski modificētas koksnes daļiņu ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām..... | 19 |
| 3.3. Koksnes daļiņu izmēra, koksnes termiskās modificēšanas metodes un koksnes atlikumu veida ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām | 22 |
| 3.4. Eksploatācijas īpašības koksnes polimēra kompozītiem ar termiski modificētām koksnes skaidām..... | 24 |
| 3.5. Kompozīcijas sastāva ietekme uz koksnes polimēra kompozīta īpašībām..... | 32 |
| SECINĀJUMI | 38 |
| LITERATŪRAS SARAKSTS | 40 |

SAĪSINĀJUMI UN SIMBOLI

| | |
|------------------|--|
| ΔE_{ab} | kopējās krāsu izmaiņas (<i>CIELab</i> krāsu sistēmā) |
| σ_L | lieces stiprība |
| ε_L | relatīvā deformācija pie maksimālās stiprības liecē |
| σ_S | stiepes stiprība |
| ΔV | tilpuma izmaiņas |
| A | trīcienizturība |
| a^* | sarkanās-zaļās koordinātu ass parametrs (<i>CIELab</i> krāsu sistēmā) |
| b^* | dzeltenās-zilās koordinātu ass parametrs (<i>CIELab</i> krāsu sistēmā) |
| D | izotropais difūzijas koeficients |
| E_L | lieces elastības modulis |
| \bar{E}_S | ēveļskaidas |
| KI | kausējuma indekss |
| KPK | koksnes polimēra kompozīts |
| L^* | baltās-melnās koordinātu ass parametrs (<i>CIELab</i> krāsu sistēmā) |
| L/D | garuma/diametra attiecība |
| Li | lielizmēra koksnes daļiņas ar mazākās dimensijas izmēru 0,4–1,0 mm |
| LSM | lāzerskenējošais mikroskops |
| MAPP | maleinizētais polipropilēns |
| MH | mikrocietība (Vickera metode) |
| MS | skaidas iegūtas malšanas procesā |
| MZ | masas zudums |
| NM | nemodificēts |
| PP | polipropilēns |
| RH | gaisa relatīvais mitrums |
| S | koksnes smalkumi ar mazākās dimensijas izmēru < 0,2 mm |
| SEM | skenējošais elektronu mikroskops |
| <i>Thermo</i> | <i>Thermowood</i> ® (termiskās modificēšanas process atvērtā reaktora sistēmā) |
| <i>Thermo-D</i> | <i>Thermowood</i> ® process ar režīmu 212 °C/3 h |
| <i>Thermo-S</i> | <i>Thermowood</i> ® process ar režīmu 190 °C/3 h |
| TM | termiski modificēts |
| UV | ultravioletais starojums |
| Vi | vidēja izmēra koksnes daļiņas ar mazākās dimensijas izmēru 0,2–0,4 mm |
| <i>Vis</i> | redzamā gaisma |
| <i>Wabs</i> | absolūtais mitrums |
| <i>WTT 160/1</i> | <i>Wood Treatment Technology</i> process ar režīmu 160 °C/1 h |
| <i>WTT 170/1</i> | <i>Wood Treatment Technology</i> process ar režīmu 170 °C/1 h |
| <i>WTT 170/3</i> | <i>Wood Treatment Technology</i> process ar režīmu 170 °C/3 h |
| <i>WTT</i> | <i>Wood Treatment Technology</i> (slēgtas reaktora sistēmas procesa izveidotājs) |
| ZS | zāģskaidas |

IEVADS

Pēdējo gadu laikā ļoti liela uzmanība tiek pievērsta dažādiem kompozītmateriāliem, kuru ražošanā tiek izmantotas dažādas dabas šķiedras (koksne, kaņepes, lini 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 atjaunīgi 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 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; otreizējas pārstrādes iespējamība; laba bioizturība u. c. Pārsvarā 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. 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, kuriem 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.

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/diametra 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 intensitātes, 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 trupes 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. 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 pārlicību 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.

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., Miltz, 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.

1. LITERATŪRAS ANALĪZES KOPSAVILKUMS

Meži un to produkti pasaulē un Latvijā ir īpaši nozīmīgi, un šo resursu racionāla izmantošana un pētniecība ir vitāli nepieciešama turpmākai attīstībai. Koksnes resursu saglabāšana un ilgtspējīga izmantošana ir svarīga arī Eiropas Savienības noteikto vides aizsardzības mērķu sasniegšanai [4, 5]. Šajā kontekstā koksnes atlikumi būtu jāizmanto dažādu produktu izgatavošanai, nevis enerģijas iegūšanai, kā rezultātā veidojas CO₂ emisijas [6]. Koksnes atlikumi veidojas ļoti lielā daudzumā, veicot jebkuru kokapstrādes procesu. Latvijas teritorijā visizplatītākās koku sugas ir priede, bērzs un egle, kam šajā kontekstā būtu jāpievērš pastiprināta uzmanība, jo no tām veidojas vislielākais koksnes atlikumu apjoms. Koksnei piemīt unikālas īpašības, kas ļauj to plaši izmantot visdažādāko produktu izgatavošanai ar augstu pievienoto vērtību un mazu ietekmi uz vidi. Tomēr visbiežāk koksnes atlikumi tiek izmantoti enerģijas iegūšanai vai pat vienkārši utilizēti apglabājot [7]. Koksne ir dabas kompozītmateriāls ar porainu struktūru, kurā šūnu sienīgas galvenokārt sastāv no celulozes, hemicelulozēm un lignīna. Hemicelulozes un amorfā celuloze ir atbildīga par koksnes higroskopiskumu. Turklāt atkarībā no mitruma satura būtiski izmainās koksnes īpašības. Koksne ir arī anizotropisks materiāls ar specifisku mikro un makro struktūru, un tā mainās atkarībā no dažādiem faktoriem, taču pamatā to ietekmē konkrētās koka sugas īpatnības. Runājot par koksnes atlikumiem, gan ķīmiskās, gan struktūras īpašības lielā mērā saglabājas arī daļiņu līmenī, kas līdz ar to ir svarīgas un jāņem vērā arī kompozītmateriālu izgatavošanā. Lai arī koksne ir materiāls, kam piemīt vairākas izcilas īpašības, tomēr tai ir arī vairākas nepilnības, kas ierobežo tās lietojumu, piemēram, dimensionālās izmaiņas mitruma ietekmē, vāja izturība pret mikroorganismu iedarbību, degamība un hidrofilītāte [8].

Pēdējo gadu laikā strauji attīstījusies koksnes modificēšana. No visām koksnes modificēšanas metodēm pārliecinoši visizplatītākā ir koksnes termiskā modificēšana. Izmantojot to, pasaulē ik gadu tiek saražots vairāk nekā 1 miljons m³ TM koksnes [9]. Termiskās modificēšanas rezultātā samazinās koksnes hidrofilītāte, kas galvenokārt ir skaidrojams ar hemiceluložu īpatsvara samazināšanos. Izmaiņas ķīmiskajā sastāvā ir arī citām koksnes komponentēm: palielinās kristāliskās celulozes (fāzes) īpatsvars; veidojas sašūta lignīna struktūra; izveidojas jaunas ekstraktvielas. Termiskās modificēšanas rezultātā koksne iegūst uzlabotu dimensionālo stabilitāti un mitrumizturību, kā arī lielāku noturību pret mikroorganismu iedarbību, taču materiālam pasliktinās mehāniskās īpašības [10]. Arī Latvijā tiek ražota TM koksne, un lielākie ražotāji ir AS “*Stora Enso* Latvija” un SIA “Ošukalns”, ir arī vēl citi. Līdz ar to TM koksnes atlikumu racionāla izmantošana ir aktuāla arī Latvijā. Visbiežāk TM koksnes produkts ir dēlis, un atlikumi TM koksnei var veidoties, veicot dēļu apstrādi (zāģēšana, ēvelēšana, frēzēšana u. c.) pēc modificēšanas. Šādos kokapstrādes procesos atlikumu īpatsvars var veidot līdz pat 65 % atkarībā no gala izstrādājuma veida, savukārt dēļu apstrādes gadījumā tas būs mazāks [11]. Atlikumi veidojas arī produktu brāķu veidā (savērti,

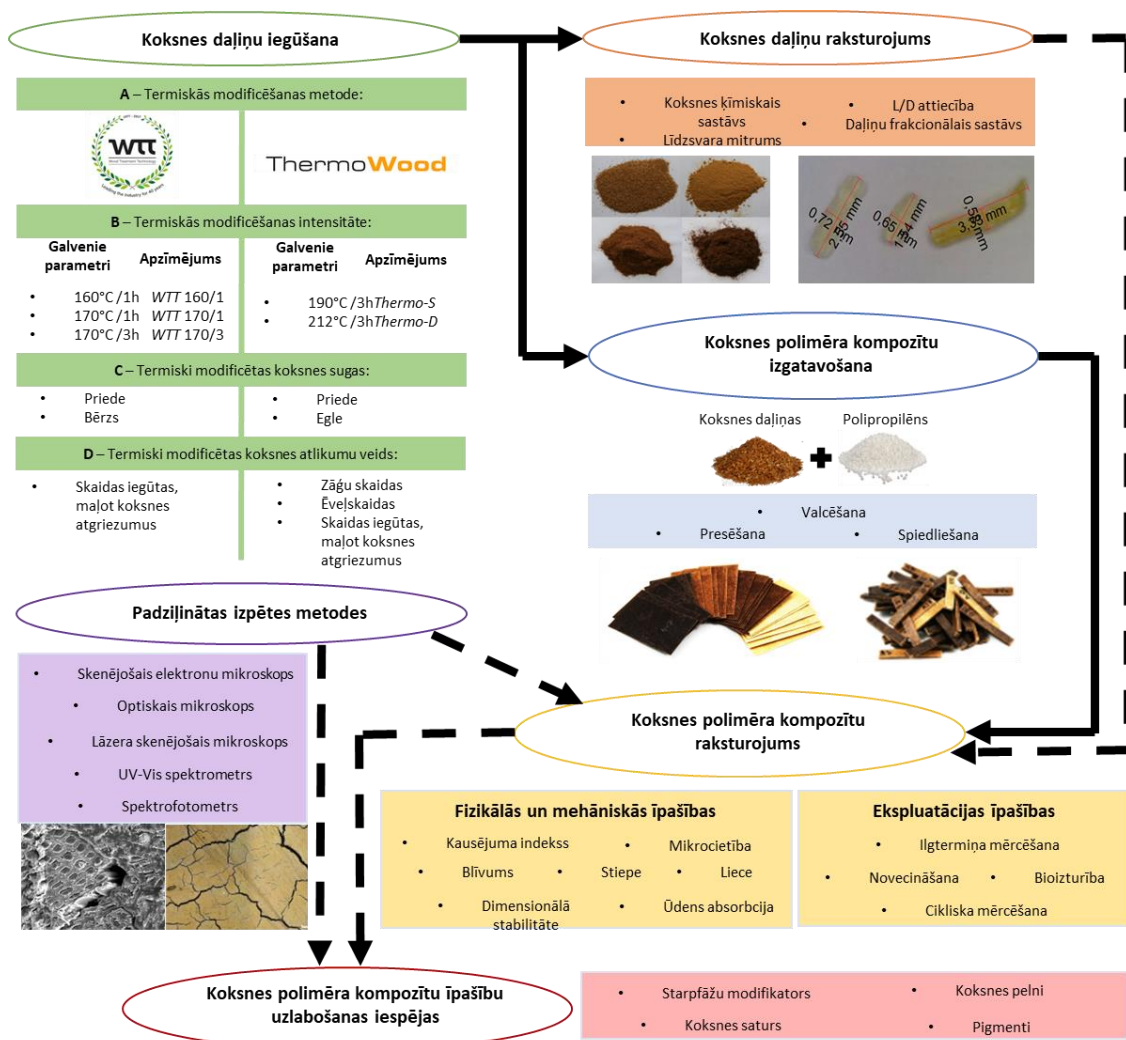
saplaisājuši un vizuāli defektēti dēļi), kas bieži vien rodas termiskās modificēšanas procesā. Tos sasmalcinot, var iegūt piemērotu izejvielu tālākai izmantošanai. Ņemot to visu vērā, kopējais atlikumu apjoms varētu sasniegt līdz pat 50 % no modificētās koksnes apjoma.

Būtiska nozīme vides mērķu sasniegšanai ir reciklēšanai, kas ļauj materiālu atkārtoti izmantot pēc tā kalpošanas laika beigām. Īpaši tas attiecas uz plastmasas atkritumiem, ar kuriem pašlaik pasaulē ir vislielākās problēmas. Plastmasām nonākot vidē, mikroorganismi nespēj tik viegli šos materiālus sadalīt vairāku iemeslu dēļ: polimēru hidrofobitāte; liela molekulmasa; daļēji kristāliska struktūra; klātesošās piedevas, kas 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 labākajā gadījumā reciklēt, daļēji samazinot nepieciešamību ražot pirmajos polimērus [12]. KPK šajā kontekstā gan spēj sniegt ieguldījumu pasaules atkritumu problēmu risināšanā, gan arī tie atbilst Eiropas Komisijas bioekonomikas stratēģijai, jo to izgatavošanai var izmantot koksnes atlikumus un reciklētu plastmasu, turklāt reciklējami ir arī paši KPK, tādā veidā nodrošinot noslēgta cikla ekonomiku. Tas savukārt nodrošina materiālos esošā oglekļa ilgāku uzglabāšanu, atkritumu samazināšanu, kā arī, palielinot pieprasījumu pēc reciklētas plastmasas, veicina atkritumu šķirošanas un reciklēšanas procesu attīstību [13].

KPK ir ar koksnes daļiņām pildīti termoplastiski polimēri. Pēdējo gadu laikā KPK ir ieņēmuši būtisku vietu būvmateriālu, automašīnu detaļu un mēbeļu ražošanas tirgū. Šie panākumi balstīti KPK spējā konkurēt ar monolītiem tropu lapu kokiem to teicamās ilgizturības un minimālās periodiskās apkopes dēļ. KPK uzskata par videi draudzīgiem ekomateriāliem, jo to produkti ir vairākas reizes pārstrādājami, turklāt pārstrādes procesā to zudumi ir minimāli [14–16]. KPK īpašības ietekmē dažādi faktori, sākot no termoplastiska polimēra matricas veidu un koksnes pildvielas īpatnībām (daudzums, koka suga, izmērs, forma, ķīmiskais sastāvs, apstrāde u.c.) un beidzot ar visdažādākajām piedevām. Veicot literatūras izpēti, liela uzmanība tika pievērsta gan koksnes daļiņu raksturlielumam, gan dažādu koksnes apstrādes procesu, kā arī piedevu ietekmei uz KPK īpašībām. Plaša literatūras izpēte tika veikta vispārīgo KPK īpašību raksturošanai, lai noskaidrotu galvenos materiāla trūkumus, kā arī apzinātu mūsdienās izmantotās KPK īpašību uzlabošanas metodes. No literatūras apskata var secināt, ka KPK būtisks trūkums ir nepietiekama 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 [16–18]. Kā būtisks trūkums ir identificēta arī KPK izbalēšana UV staru ietekmē, un tās novēršanai vitāli svarīgi ir fundamentāli pētījumi šajā virzienā [17]. Šo trūkumu novēršanai ir veikti padziļināti pētījumi KPK sastāvā, ietverot gan dažādu piedevu izmantošanu, gan pildvielas modificēšanu. Ar šādiem paņēmieniem uzlabojumi parasti tiek sasniegti, taču tie pārsvarā nav pietiekami, ietver dārgu piedevu izmantošanu, rada negatīvu ietekmi uz citām KPK īpašībām vai arī rūpnieciskā mērogā nav realizējami. 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 nespēj nodrošināt izcilu mitrumizturību un bioloģisko izturību, ko potenciāli varētu nodrošināt, izmantojot TM koksnes atlikumus [18, 19].

2. METODISKĀ DAĻA

Promocijas darba eksperimentālā plāna shematisks atspoguļojums redzams 2.1. attēlā. KPK veidošanā tika izmantotas sešas dažādas sastāvdaļas: koksnes daļiņas; termoplastisks polimērs; antioksidants; neorganiska pildviela; pigmenti; starpfāžu modifikators. Darbā pastiprināta uzmanība tika pievērsta tieši dažādiem TM koksnes atlikumu veidiem un to īpašībām, lai noskaidrotu esošo koksnes atlikumu potenciālu KPK izgatavošanā, kā arī identificētu iespējamus trūkumus šādas koksnes pildvielas izvēlē. TM koksnes atlikumu veids un raksturojums var būtiski atšķirties atkarībā no dažādiem faktoriem, kas 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. Darba mērķis ir izmantot TM koksnes atlikumus, tāpēc termiskā modificēšana visos gadījumos tika veikta dēļiem, izmantojot biežāk lietotās modificēšanas metodes, intensitātes un koku sugas. Promocijas darbā izmantotie TM koksnes atlikumi un to veidi atkarībā no minētajiem faktoriem apkopoti 2.1. attēlā. Runājot par termiskās modificēšanas metodēm, tika izmantoti divi principiāli atšķirīgi procesi – slēgta (*Wood Treatment Technology – WTT*) un atvērta (*Thermowood® – Thermo*) tipa sistēmas. *WTT* gadījumā ir paaugstināts spiediens, koksne modificēšanas procesā neizzūst, līdz ar to dominējošās ir hidrolīzes reakcijas. *Thermo* gadījumā koksne tiek izžāvēta, un šajā gadījumā dominējošās ir pirolīzes reakcijas. Visas darbā izmantotās TM koksnes daļiņas tika arī raksturotas, nosakot tādas svarīgas īpašības kā frakcionālo sastāvu, garuma/diametra attiecību, ķīmiskās īpašības un līdzsvara mitrumu. Pārbaudītas tika arī nemodificētas koksnes skaidas, lai konstatētu atšķirības. Promocijas darbā kā termoplastika polimēra matrica tika izmantots polipropilēns (PP), kam piemīt labas fizikāli mehāniskās īpašības un laba kausējuma tecētspēja. Turklāt pietiekami lieli PP daudzumi nonāk atkritumu plūsmās. Konkrēti tika izmantots *Mosten MA-712* PP. KPK izgatavošanā tika izmantotas arī piedevas – antioksidants (*Hostanox O3 P*), TiO_2 (*Hombitec RM 400*), Fe_2O_3 (*Xfast Rot 2817*) un maleinizētā polipropilēna (MAPP) (*Licocene PP MA-7452*), kas tika iegādātas no šo piedevu ražotājiem. Savukārt kvēpi un koksnes pelni, kas arī tika izmantoti KPK īpašību uzlabošanai, tika iegūti no citām ar koksnes produktiem saistītām blakus produktu plūsmām: kvēpi – no dedzinātas koksnes virsmas birstēšanas procesa; pelni – no siltumenerģijas iegūšanas procesa, dedzinot šķeldu.



2.1. att. Promocijas darba eksperimentālā plāna shematisks atspoguļojums.

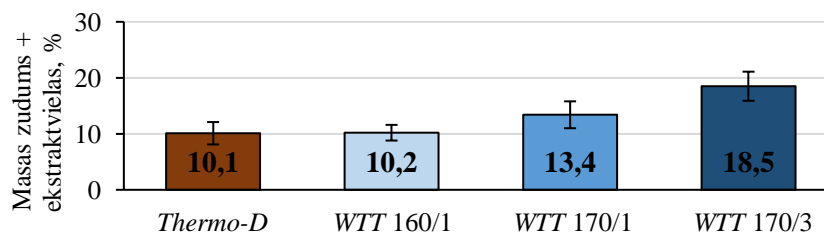
Koksnes pildvielas veida (koka suga, modificēšanas metode, koksnes atlikumu veids, koksnes daļiņu izmēri) ietekmes izvērtēšanai KPK tika izgatavoti ar sastāvu 50 m.% koksnes skaidas un 50 m.% PP, kura sastāvā ietilpa arī iepriekš minētais antioksidants. Antioksidanta pievienotais daudzums visos gadījumos bija 1,5 m.% no PP masas. KPK izgatavošanai tika izmantoti valči. Stieņveida un lāpstiņveida paraugi tika izgatavoti ar spiedliešanas metodi, plēves veida paraugi – presējot. KPK tika pārbaudītas svarīgākās šo materiālu īpašības: kausējuma indekss (ISO 1133-1:2011); liece (ISO 178:2019); stiepe (ISO 527-1:2019); triecienizturība (ISO 179-1:2010); mikrociētība (Vickers); blīvums (ISO 1183-1:2019); ūdens absorbcija un dimensionālā stabilitāte (ISO 62:2008). Pārbaudīta tika arī KPK izturība pret trupes sēnēm (CEN/TS 15083-1:2005), ārējās vides faktoriem (dabiskās un mākslīgās novecināšanas testi), ilgstošu mērcēšanu, ciklisku mērcēšanu/žāvēšanu un ciklisku saldēšanu (ISO 321:2002). Padziļināta izpēte tika veikta, izmantojot dažādas instrumentālās metodes. Krāsas un gaismas caurlaišanas izmaiņas tika pētītas ar spektrofotometru un UV-Vis spektrometru. Virsmas izpēte pēc novecināšanas procesiem tika analizēta ar lāzerskenējošo mikroskopu (LSM) un optisko mikroskopu. Lūzuma vietas pēc mehānisko īpašību eksperimentiem tika pētītas ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM). Visi iegūtie dati tika

matemātiski apstrādāti, aprēķinot standartnovirzi, kā arī veicot vienfaktora dispersijas analīzi, lai noskaidrotu, vai starp dažādām paraugu sērijām ir statistiski būtiskas atšķirības. Optimālām sistēmām tika veikta arī padziļināta KPK sastāva izpēte, mainot koksnes īpatsvaru (40–60 m.% robežās) un pievienojot piedevas. Pigmenti tika pievienoti tādā daudzumā, lai to saturs KPK ir 5 m.%. Savukārt MAPP pievienoja 1–3 m.% un pelnus 2–10 m.%.

3. GALVENO REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

3.1. Termiski modificētas koksnes atlikumu raksturošana

KPK būtiski ietekmē koksnes daļiņu veids un īpašības, tāpēc to raksturošana ir ļoti svarīga. Tas ir nepieciešams arī tāpēc, lai noskaidrotu vispārīgas tendences, kas ļautu izmantot un pielāgot atbilstošu koksnes pildvielu konkrētam KPK lietojumam. Viens no ietekmējošajiem faktoriem TM atlikumu gadījumā ir termiskās modificēšanas metode. Šajā kontekstā darbā tika apskatītas atvērta (*Thermo*) un slēgta (*WTT*) tipa sistēmas. Lai noskaidrotu metodes izvēles ietekmi, sākotnēji tika identificēti apstrādes režīmi, kas abām metodēm intensitātes ziņā būtu pielīdzināmi. Tas tika noskaidrots, analizējot koksnes masas zudumus (MZ) modificēšanas procesā, kā arī koksnes ķīmiskās izmaiņas un līdzsvara mitrumu. Gan MZ (3.1. att.), gan pārējie rezultāti liecināja, ka starp abām metodēm vislīdzīgākie ir režīmi *Thermo-D* un *WTT 160/1*.



3.1. att. Priedes masas zudumi + ekstraktvielas *Thermo* un *WTT* termiskās modificēšanas procesos pie dažādām apstrādes intensitātēm.

Turpmākā darba gaitā šie līdzīgās intensitātes režīmi tika salīdzināti. No iegūtajiem rezultātiem visbūtiskākās atšķirības ir ekstraktvielu daudzumā (3.1. tab.), kur *WTT 160/1* skaidās to īpatsvars ir divas reizes lielāks nekā *Thermo-D* skaidās. Savukārt α -celulozes saturs *WTT 160/1* gadījumā ir mazāks, kas varētu liecināt par būtiskāku amorfās celulozes degradāciju [20]. Tas nozīmē to, ka koksnes daļiņas, kas ir iegūtas, izmantojot *WTT* metodi, varētu būt mehāniski neizturīgākas, kas arī atbilst vispārējām tendencēm, salīdzinot koksnes īpašības starp abām metodēm [21]. Vienādos apstākļos iegūto koksnes daļiņu frakciju sadalījums starp metodēm būtiski neatšķirās, kā arī būtiskas atšķirības netika konstatētas garuma/diametra (L/D) attiecībā. Rezultāti kopumā liecina par to, ka koksnes atlikumiem no dažādām modificēšanas metodēm varētu būt salīdzinoši līdzīga ietekme uz KPK īpašībām. Būtiskas atšķirības varētu izraisīt vienīgi atšķirīgais ekstraktvielu daudzums, jo ir zināms, ka nemodificētu (NM) skaidu gadījumā ekstraktvielu klātbūtne var pasliktināt KPK mehāniskās īpašības, bet uzlabot mitrumizturību [22].

Lai noskaidrotu, kā modificēšanas intensitāte un koka suga ietekmē TM koksnē daļiņu īpašības, dažādos režīmos tika modificēti koksnē dēļi un no tiem malšanas procesā iegūtas skaidas. Tika izmantotas trīs koka sugas – bērzs, priede un egle. Ķīmiskais sastāvs ir ļoti svarīgs, lai nodrošinātu labu mijiedarbību starp komponentēm kompozītmateriālu izgatavošanā. Ņemot vērā to, ka KPK tiek izmantoti nepolāras dabas polimēri, kuriem nav funkcionālo grupu, ar kurām var veidoties kovalentas saites, ir ļoti svarīgi pēc iespējas vairāk samazināt koksnē daļiņu polaritāti, kas nodrošinātu labāku abu komponentu savietojamību un disperso saišu veidošanos. Koksnē skaidu ķīmiskās analīzes rezultāti atkarībā no modificēšanas intensitātes, modificēšanas metodes, kā arī koka sugas apkopoti 3.1. tabulā.

3.1. tabula

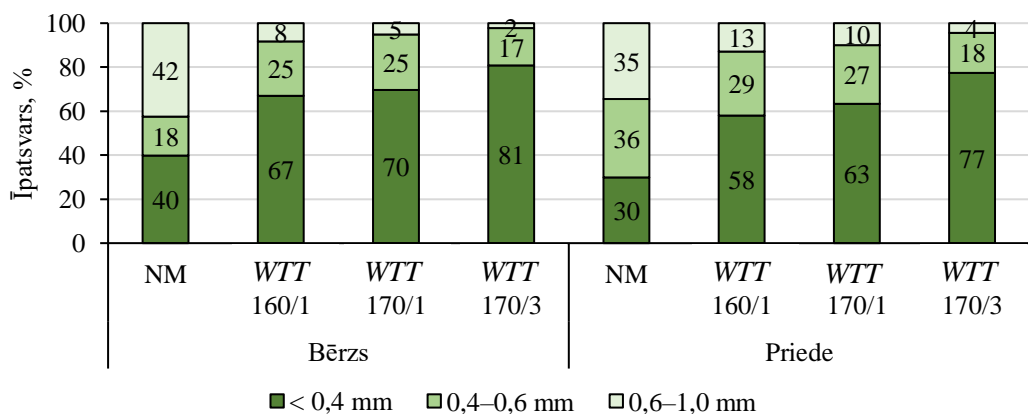
Bērza, priedes un egles koksnē komponentu ķīmiskais sastāvs nemodificētam (NM) un termiski modificētam (*WTT* un *Thermo* metode) skaidām pie dažādām apstrādes intensitātēm

| Koka suga | Modificēšanas režīms | Koksnē 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 |
| | <i>WTT</i> 160/1 | 15,4 ± 0,2 | 24,6 ± 0,1 | 47,2 ± 0,1 | 12,8 ± 0,0 |
| | <i>WTT</i> 170/1 | 14,6 ± 0,3 | 24,6 ± 0,1 | 49,5 ± 0,3 | 11,3 ± 0,2 |
| | <i>WTT</i> 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 |
| | <i>WTT</i> 160/1 | 7,1 ± 0,0 | 36,8 ± 0,0 | 41,2 ± 0,1 | 14,9 ± 0,1 |
| | <i>WTT</i> 170/1 | 6,4 ± 0,2 | 36,9 ± 0,3 | 48,7 ± 0,6 | 8,0 ± 0,7 |
| | <i>WTT</i> 170/3 | 8,3 ± 0,1 | 37,2 ± 0,0 | 48,4 ± 0,8 | 6,1 ± 1,0 |
| | <i>Thermo-D</i> | 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 |
| | <i>Thermo-S</i> | 1,5 ± 0,1 | 37,9 ± 0,7 | 41,1 ± 0,4 | 19,5 ± 0,4 |
| | <i>Thermo-D</i> | 2,5 ± 0,2 | 38,0 ± 0,2 | 43,5 ± 0,1 | 15,9 ± 0,3 |

Var redzēt, ka *WTT* koksnē, salīdzinot ar NM koksnē, ir būtiski lielāks ekstraktvielu īpatsvars. Bērza gadījumā ekstraktvielu īpatsvars ir pat 10–12 reizes lielāks atkarībā no modificēšanas režīma. Priedes gadījumā tik būtiskas atšķirības nav novērojamas, taču jebkurā gadījumā tās ir pietiekami lielas (2,5–3,2 reizes lielāks ekstraktvielu īpatsvars atkarībā no modificēšanas režīma). Ja salīdzina *Thermo* koksnē ekstraktvielu īpatsvaru 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, savukārt *Thermo-S* egles gadījumā to īpatsvars ir vienāds. Taču jāņem vērā ir tas, ka, neskatoties uz līdzīgu ekstraktvielu īpatsvaru, to ķīmiskais sastāvs ir būtiski atšķirīgs [20, 23, 24]. Termiskās modificēšanas rezultātā celulozes īpatsvars koksnē ir palielinājies. Tas ir svarīgs aspekts arī KPK kontekstā, jo celuloze ir viens no galvenajiem armējošiem komponentiem, kas nosaka koksnē skaidu mehāniskās īpašības [17]. Taču ir jāņem vērā, ka arī celuloze termiskās

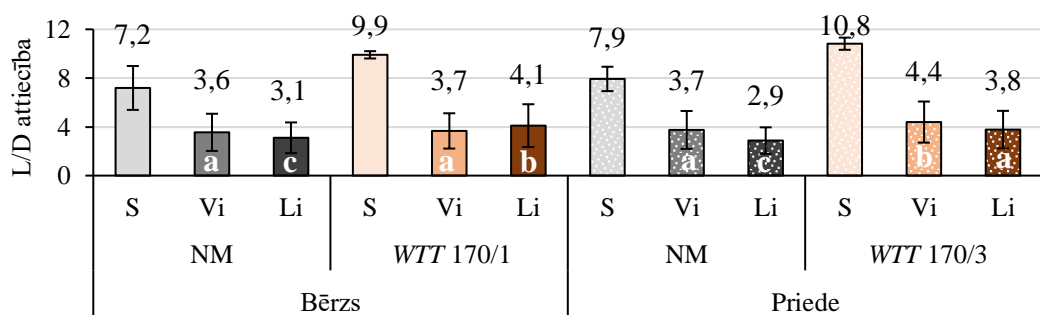
apstrādes procesā tiek daļēji izmainīta. Ir noskaidrots, ka palielinās celulozes kristāliskuma pakāpe un samazinās vidējā polimerizācijas pakāpe [20, 25]. Salīdzinot celulozes daudzumu starp dažādām koka sugām, ir redzams, ka vismazāk celulozes ir eglē, taču arī šajā gadījumā tās īpatsvars skaidās termiskās modificēšanas rezultātā palielinās pārsvarā uz citu koksnes pamatkomponentu degradācijas rēķina. Apskatot un salīdzinot koksnes hidrofilākās komponentes, proti, hemiceluložu, īpatsvaru skaidās, var redzēt, ka tas ir ievērojami mazāks TM koksnes skaidām. Bērzam stiprākā režīma gadījumā *WTT 170/3* hemiceluložu īpatsvars 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* (212 °C/3 h), gan priedes, gan egles gadījumā samazinājums ir līdzīgs, taču 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, iespējams, netiek nenodrošināts pārāk būtisks uzlabojums KPK mitrumizturībā. Lignīna īpatsvars bērza skaidās pie vājākiem koksnes termiskās modificēšanas režīmiem (*WTT 160/1* un *WTT 170/1*) ir samazinājies, savukārt 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, kas pārsvarā notiek ar hemiceluložu degradācijas produktiem, kā arī ar iepriekš izveidotajiem fenola tipa savienojumiem [21]. Ar to varētu izskaidrot arī ekstraktvielu īpatsvara samazināšanos pie stiprākajiem *WTT* režīmiem. Protams, liela ietekme ir arī hemiceluložu samazinājumam, uz kā rēķina palielinās citu koksnes komponentu īpatsvars [21, 26]. Priedes un egles gadījumā, pieaugot apstrādes intensitātei, lignīna īpatsvars 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 gvajacilgrupām [27].

Viens no svarīgākajiem koksnes daļiņu raksturlielumiem ir izmērs, kas galvenokārt ietekmē KPK mehāniskās īpašības, bet būtisku ietekmi var atstāt arī uz citām īpašībām [28–30]. Analizējot koksnes daļiņu izmēra sadalījumu pēc malšanas vienādos apstākļos caur 1 mm sietu (3.2. att.), var 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 un palielinās mazāko izmēru daļiņu frakcijas īpatsvars. Tas ir izskaidrojams ar to, ka termiskās modificēšanas procesā notiek daļēja koksnes termiska degradācija, kas izraisa gan koksnes mikrostrukturālas izmaiņas, gan ķīmiskas izmaiņas, samazinoties celulozes polimerizācijas pakāpei un palielinoties lignīna īpatsvaram, kas kopumā rada mehānisko īpašību pasliktināšanos un koksnes trauslumu [20]. Līdzīgas tendences tika novērotas arī eglei un priedei *Thermo* metodes gadījumā.



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

Cits ļoti svarīgs daļiņu raksturlielums ir jau iepriekš pieminētā L/D attiecība, kas raksturo daļiņu armēšanas spēju. Atbilstoši *Klyosov* (2007), 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) [17]. Tāpēc turpmākā darba gaitā, sagatavojot skaidas eksperimentiem, kuros tika noteikta L/D attiecība un koksnes daļiņu izmēra ietekme uz KPK īpašībām, frakcionēšanas procesā tika izmantoti šim iedalījumam atbilstoša izmēra sieti: 0,4 mm un 0,2 mm. L/D attiecība tika noteikta katrai skaidu frakcijai (<math>< 0,2 \text{ mm}</math>, 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). Šo rezultātu apkopojums redzams 3.3. attēlā.

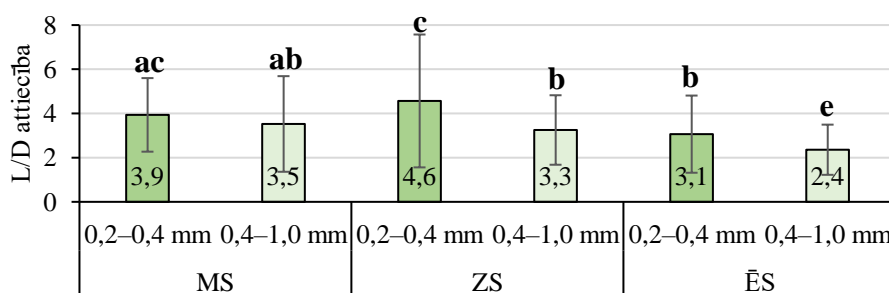


3.3. att. L/D attiecība dažādām skaidu frakcijām atkarībā no koka sugas un apstrādes režīma; smalkumi (S): <math>< 0,2 \text{ mm}</math>; vidēja izmēra (Vi): 0,2–0,4 mm; lielizmēra (Li): 0,4–1,0 mm; starp paraugu sērijām ar vienādu burtu nav statistiski būtiskas atšķirības ($p > 0,05$).

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. Mazākajām koksnes daļiņām ir gan mazāks izmērs, gan lielāka L/D attiecība (daļiņas ir garenākas), tāpēc 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 mijiedarbība starp matricu un koksnes daļiņu, kas veicina spriegumu pārnesei no matricas uz armējošo komponenti

[31]. No iegūtajiem rezultātiem var redzēt arī to, ka L/D attiecība ir lielāka WTT koksnes skaidu gadījumā, salīdzinot ar atbilstošo NM skaidu frakciju, kas liecina par to, ka WTT labāk spēs nodrošināt šo armējošo funkciju. Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, var secināt, ka TM koksnes skaidas, salīdzinot ar NM skaidām, varētu nodrošināt KPK labāku lieces stiprību un moduli, jo ir zināms, ka, palielinoties L/D attiecībai, uzlabojas šīs īpašības [32].

Darbā tika analizēta arī koksnes atlikumu veida ietekme uz KPK īpašībām, līdz ar to tika izpētītas arī šo koksnes daļiņu īpašības. TM koksnes atlikumi tika iegūti no AS “*Stora Enso* Latvija” blakusproduktu plūsmām, kas šajā gadījumā bija zāģskaidas un ēveļskaidas no *Thermo-D* režīma koksnes. Ķīmiskais sastāvs šiem atlikumiem ir vienāds un pielīdzināms iepriekš aprakstītajam (3.1. tab.), 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 papildu apstrādes. Koksnes atlikumu, kas veidojas TM koksnes dēļu ražotnē, izmēru pārsvarā ir $< 1,0$ mm. Turklāt aptuveni 60 % no skaidām izmērs ir $< 0,4$ mm. Tas nozīmē, ka šādi atlikumi jau varētu būt pilnīgi atbilstoši tālākai KPK izgatavošanai. Šie lielumi var nedaudz mainīties atkarībā no izmantotajām iekārtām, tehnoloģiskajiem parametriem, kā arī no koksnes īpatnībām (mitruma saturs, blīvums utt.) [33], taču vispārīgā situācija ir skaidra – šajos procesos veidojas pietiekami maza izmēra TM koksnes atlikumi.

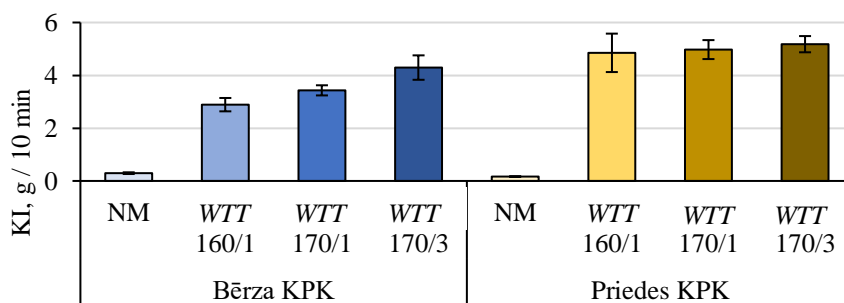


3.4. att. L/D attiecība *Thermo-D* priedes 0,2–0,4 mm un 0,4–1,0 mm skaidu frakcijām atkarībā no koksnes atlikumu veida (MS – skaidas iegūtas malšanas procesā, samaļot caur 1 mm sietu *Thermo-D* priedes atgriezumus, ZS – zāģskaidas un ĒS – ēveļskaidas); starp paraugu sērijām ar vienādu burtu nav statistiski būtisku atšķirību ($p > 0,05$).

Salīdzinot ēveļskaidas un zāģskaidas, fracionālais sastāvs ir ļoti līdzīgs, bet atšķiras L/D attiecība (3.4. att.). Ēveļskaidām neatkarīgi no skaidu frakcijas ir vismazākā L/D attiecība, salīdzinot ar citiem atlikumu veidiem. Šie rezultāti liecina par to, ka ēveļskaidu gadījumā iegūtais KPK būs ar sliktākām mehāniskajām īpašībām, nekā izmantojot citu koksnes atlikumu veidu. Skaidu frakcijām ar izmēru 0,4–1,0 mm statistiski būtiskas atšķirības netika novērotas starp skaidām, kas iegūtas, maļot koksnes atgriezumus, un zāģskaidām, savukārt 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 pēc literatūras datiem (L/D attiecība ir 3–4) [17].

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 atbilstošākas KPK izgatavošanai nekā NM skaidas. Sākotnēji tika apskatīta TM koksnes skaidu vispārēja ietekme uz KPK īpašībām un salīdzināta ar referenci, kas šajā gadījumā ir KPK ar NM 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 izmantojamas 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 [34]. KI rezultāti KPK redzami 3.5. attēlā.

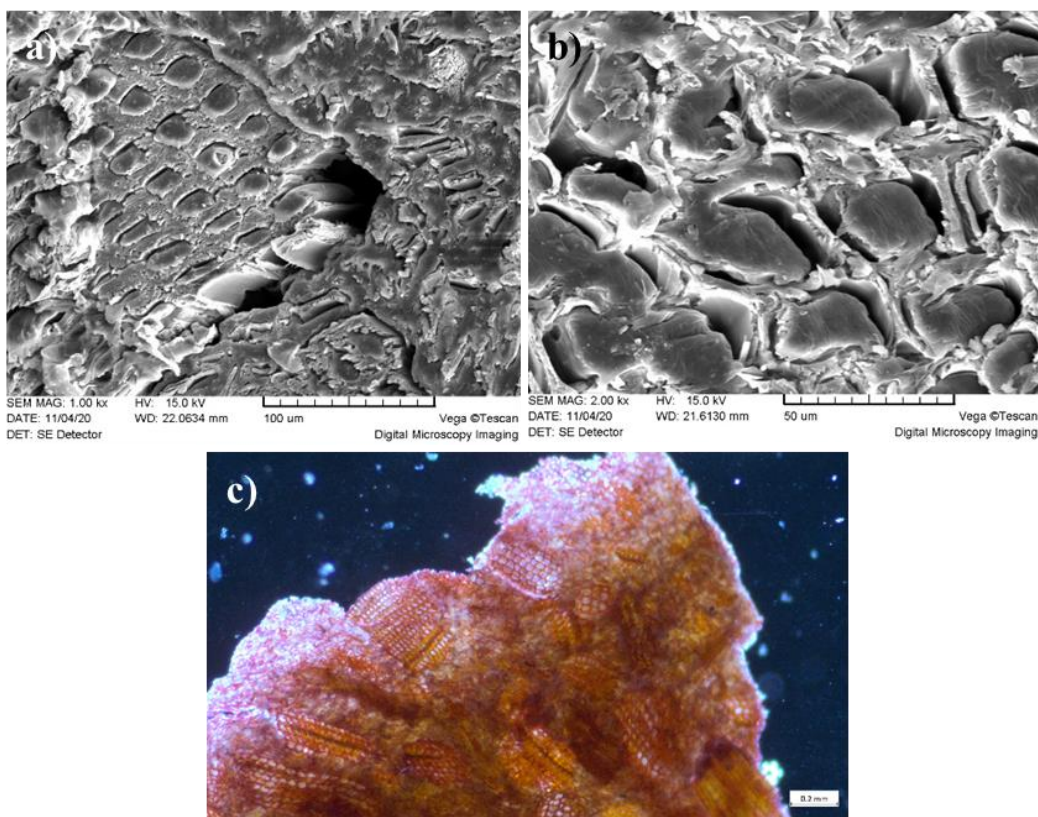


3.5. att. Kausējuma indekss (KI) KPK ar NM un WTT nefrakcionētām koksnes skaidām.

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. Savukārt KPK ar WTT koksnes skaidām KI vērtības ir ievērojami (vairāk nekā 10 reizes) lielākas, 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 izraisa labāku daļiņu disperģēšanos polimērā (mazāk daļiņu aglomerātu), kā arī ļoti liela nozīme varētu būt ekstraktvielu daudzumam skaidās (3.1. tab.), kuru klātbūtne skaidu un polimēra matricas robežvirsmā var veicināt KPK kausējuma tecētspējas palielināšanos [35]. Spriežot pēc literatūras datiem, KI strauji samazinās (aptuveni par 25 %), palielinot skaidu īpatsvaru KPK par 10 m.%, bet, ņemot vērā to, ka šiem kompozītiem ir pietiekami liels KI, pastāv iespēja, ka pie lielāka koksnes skaidu īpatsvara joprojām būs laba materiāla pārstrādājāmība un nebūs nepieciešamas papildu piedevas [36].

Darbā tika noteikts arī KPK blīvums, taču būtiskas atšķirības starp NM un TM koksnes atlikumiem netika konstatētas, izņemot WTT 170/3 režīmam bērza gadījumā, kurā bija novērojams neliels blīvuma samazinājums. Visu iegūto KPK blīvums bija 1,06–1,07 g/cm³ robežās neatkarīgi no termiskās modificēšanas veida un intensitātes, kā arī no koka sugas,

neskatoties uz atšķirīgo koksnē blīvumu bērzam ($0,65 \text{ g/cm}^3$), priedei ($0,50 \text{ g/cm}^3$) un eglei ($0,45 \text{ g/cm}^3$). Paša PP blīvums ir tikai $0,89 \text{ g/cm}^3$, un tas nozīmē, ka KPK izgatavošanas laikā PP kausējums iekļūst koksnē šūnu dobumos, tādā veidā ievērojami palielinot materiāla blīvumu un pietuvinot to koksnē vielas blīvumam ($1,54 \text{ g/cm}^3$). PP iekļūšana koksnē struktūrā ir novērota jau iepriekš NM koksnē gadījumā [37], bet darbā tā tika konstatēta arī TM koksnē gadījumā (3.6. att.).



3.6. att. KPK struktūra skenējošajā elektronu mikroskopā, (a) uzņemta pie $1000\times$ un (b) $2000\times$ palielinājuma, un atstarotās gaismas mikroskopā, (c) uzņemta pie $50\times$ palielinājuma.

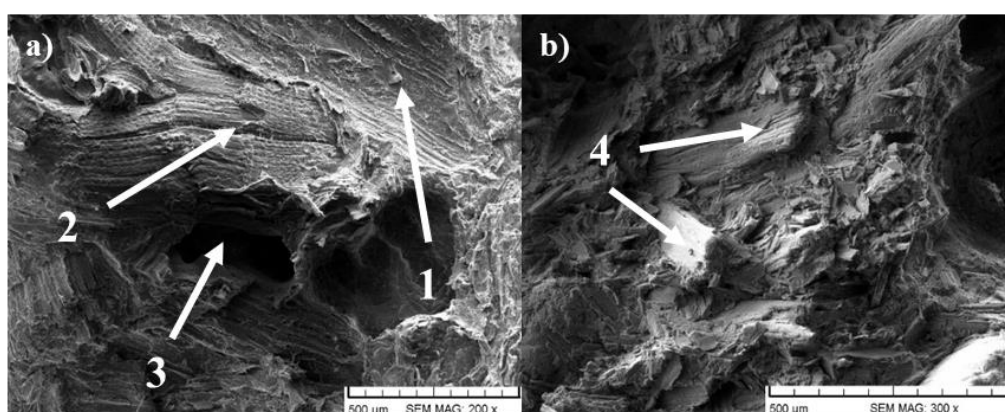
KPK tika noteiktas arī mehāniskās īpašības, to rezultāti apkopoti 3.2. tabulā. Apskatot iegūtos rezultātus, var redzēt, ka visos gadījumos KPK ar *WTT* koksnē skaidām ir lielāka lieces stiprība (σ_L), lieces elastības modulis (E_L) un mikrociētība nekā atbilstošajiem KPK ar NM koksnē skaidām. Tas ir izskaidrojams ar to, ka starp *WTT* koksnē skaidām un PP matricu ir uzlabota savietojamība, kā rezultātā ir izveidojies labāks kontakts un līdz ar to vairāk fizikālas dabas saites, kas apgrūtina skaidas izraušanos no PP matricas (nepieciešama lielāka enerģija). Savu ietekmi, iespējams, dod arī labāka koksnē daļiņu disperģēšanās, kas nodrošina vienmērīgāku daļiņu izkliedi un tā rezultātā efektīvāku spriegumu pārnesi. Ne mazāk svarīgas ir arī skaidu fizikālās īpašības (skaidu izmērs un L/D attiecība), un detalizētāka izpēte šajā virzienā tika veikta darba turpinājumā. Redzams, ka KPK ar TM koksnē skaidām triecienizturība pasliktinās, bet tas ir loģisks iznākums, kas ir pamatojams ar samazinātu deformēšanās spēju, materiālam kļūstot stingākam.

Lieces stiprība (σ_L), lieces elastības modulis (E_L), triecienizturība (A), mikrociētība (MH) PP un KPK ar NM un *WTT* nefrakcionētām koksnes skaidām; (skaidu īpatsvars : PP īpatsvars);
(+ palielināšanās / – samazināšanās pret KPK ar NM koksnes skaidām)

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

| Modificēšanas režīms | | σ_L , MPa | E_L , GPa | A , kJ/m ² | MH , MPa |
|-----------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------------|------------------|
| PP (0 : 100) | – | 45 ± 1 | 1,5 ± 0,1 | Nesalūza | 110 ± 9 |
| Bērza KPK (50 : 50) | NM | 37 ± 1 | 3,5 ± 0,1 | 5,5 ± 0,4 | 108 ± 16 |
| | <i>WTT</i> 160/1 | 38 ± 1 (+3 %) | 3,9 ± 0,1 (+11 %) | 4,9 ± 0,7 (–11 %) | 130 ± 9 (+20 %) |
| | <i>WTT</i> 170/1 | 40 ± 2 (+9 %) | 4,3 ± 0,2 (+24 %) | 4,6 ± 0,4 (–16 %) | 129 ± 12 (+19 %) |
| Priedes KPK (50 : 50) | <i>WTT</i> 170/3 | 39 ± 2 (+5 %*) | 4,2 ± 0,2 (+21 %) | 3,8 ± 0,6 (–30 %) | 130 ± 12 (+20 %) |
| | NM | 36 ± 1 | 3,3 ± 0,1 | 4,6 ± 0,5 | 109 ± 11 |
| | <i>WTT</i> 160/1 | 37 ± 1 (+5 %) | 3,7 ± 0,1 (+11 %) | 4,2 ± 0,4 (–7 %*) | 117 ± 14 (+8 %*) |
| | <i>WTT</i> 170/1 | 39 ± 1 (+9 %) | 4,1 ± 0,2 (+22 %) | 4,2 ± 0,5 (–9 %*) | 130 ± 13 (+20 %) |
| | <i>WTT</i> 170/3 | 43 ± 2 (+22 %) | 4,6 ± 0,2 (+38 %) | 3,5 ± 0,3 (–23 %) | 139 ± 14 (+28 %) |

Izmantojot SEM, tika uzņemti attēli (3.7. att.) KPK triecienizturības paraugiem to lūzuma vietās ar mērķi noskaidrot KPK sagraušanas mehānismu. Visas attēlos norādītās vietas gan NM, gan TM skaidu gadījumā liecina par skaidu izraušanos no polimēra matricas. Kopumā no iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka KPK sagraušanas mehānisms ir saistīts ar vājo adhēziju starp koksnes daļiņām un PP matricu, kā rezultātā skaida tiek izrauta no polimēra matricas un materiāls sagrūst. Jāatzīmē, ka nevienā no gadījumiem netika novērota skaidu pārlūšana.

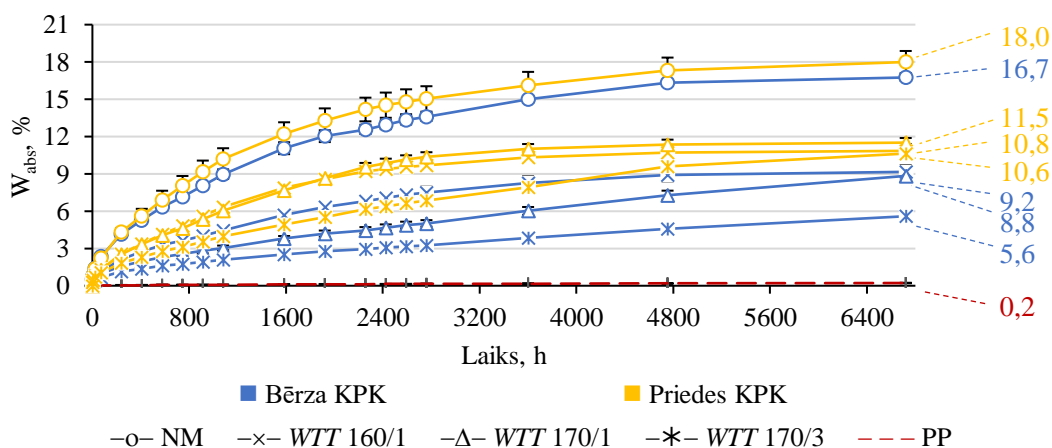


3.7. att. Triecienizturības paraugu lūzuma vietu SEM attēli:

- a) KPK ar NM priedes koksnes skaidām (uzņemts pie 200× palielinājuma),
b) KPK ar *WTT* 170/3 priedes koksnes skaidām (uzņemts pie 300× palielinājuma).

Ūdens absorbcijas rezultāti (3.8. att.) liecina par ievērojami uzlabotu mitrumizturību KPK ar TM koksnes skaidām, kas, pastiprinoties modificēšanas intensitātei, palielinās. 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. Līdzīgi uzlabojumi

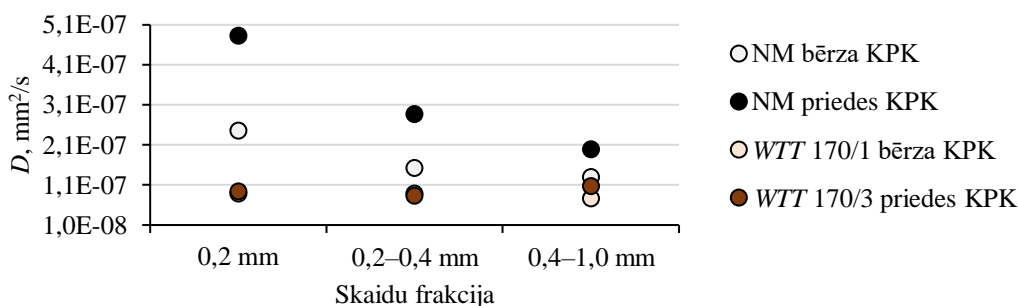
tika konstatēti arī KPK dimensionālajā stabilitātē. Iegūtos rezultātus var izskaidrot ar *WTT* skaidu mazāku ūdens absorbcijas spēju (uz hemiceluložu īpatsvara samazinājuma rēķina), kā arī ar labāku skaidas un PP matricas savstarpējo mijiedarbību, kas veicina efektīvāku koksnes daļiņu disperģēšanos un iekapsulēšanos polimēra matricā.



3.8. att. Ūdens absorbcijas dinamika PP un KPK ar NM un *WTT* nefrakcionētām koksnes skaidām.

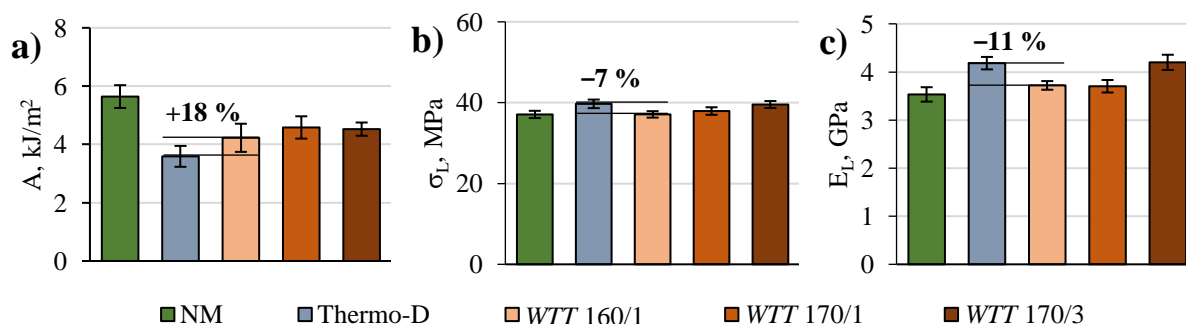
3.3. Koksnes daļiņu izmēra, koksnes termiskās modificēšanas metodes un koksnes atlikumu veida ietekme uz koksnes polimēra kompozītu īpašībām

Darbā liela uzmanība tika pievērsta, lai izpētītu **koksnes daļiņu izmēra** (smalkumi: < 0,2 mm; vidēja izmēra: 0,2–0,4 mm; lielizmēra: 0,4–1,0 mm) ietekmi uz KPK īpašībām. Iegūtie rezultāti parādīja, ka ir būtiskas atšķirības starp NM un TM koksnes skaidām. TM skaidu gadījumā nebija novērojama nekāda vai tikai salīdzinoši neliela daļiņu izmēra ietekme uz KPK īpašībām. Statistiski būtiskas atšķirības KPK starp dažādiem skaidu izmēriem netika konstatētas, nosakot blīvumu, dimensionālo stabilitāti, ūdens absorbcijas dinamiku (3.9. att.), maksimāli absorbēto ūdens daudzumu, kā arī ilgstošas mērcēšanas izraisītās lieces īpašību izmaiņās. Vislielākā ietekme tika konstatēta uz mehāniskajām īpašībām, kur smalkumu gadījumā triecienizturība bija par 13–15 % mazāka, savukārt lieces stiprība un lieces modulis attiecīgi par 3 % un 9 % lielāki nekā vidēja vai lielizmēra skaidu gadījumā. Tomēr lieces īpašībām statistiski būtiskas atšķirības tika novērotas tikai *WTT* 170/3 priedes skaidu gadījumā. Apkopojot iegūtos rezultātus par skaidu izmēru ietekmi uz KPK īpašībām, var 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 tas būtiski neietekmē lielāko daļu KPK īpašību.



3.9. att. Izotropiskais difūzijas koeficients (D) KPK ar NM un WTT koksnes skaidām atkarībā no koksnes daļiņu izmēra.

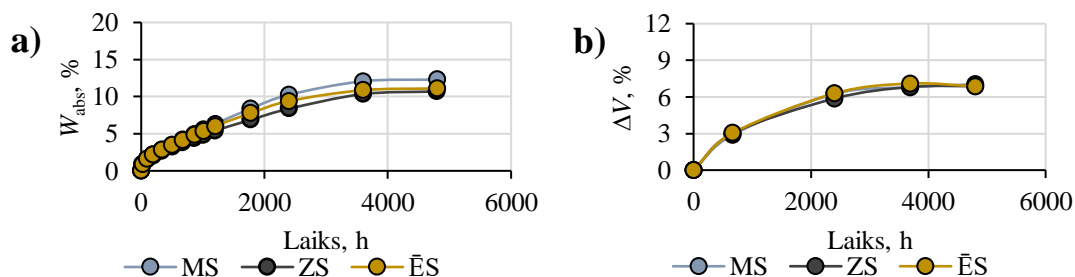
Izpētīta tika arī **termiskās modificēšanas metodes** ietekme uz KPK īpašībām. Raksturojot koksnes daļiņas, rezultāti liecināja par potenciālu ietekmi uz KPK mehāniskajām īpašībām un mitrumizturību, acīmredzot, atšķirīgā ekstraktvielu īpatsvara dēļ. Iegūtie rezultāti parādīja, ka līdzīgas intensitātes režīmiem (*WTT 160/1* un *Thermo-D*) nav būtiskas ietekmes uz KPK dimensionālo stabilitāti, bet ir nelielas atšķirības ūdens absorbcijā un mehāniskajās īpašībās. KPK ar *Thermo-D* koksnes skaidām ir palielināta ūdens absorbcija (par 9 % lielāks W_{abs}), kas var būt saistīta ar mazāku ekstraktvielu daudzumu, kā rezultātā arī koksne esošās OH grupas ir mazāk aizsegtas. Turklāt mazāks ekstraktvielu saturs *Thermo-D* skaidās var izskaidrot arī lielāku lieces moduli un lieces stiprību, savukārt mazāku triecienizturību, salīdzinot ar KPK ar *WTT 160/1* skaidām (3.10. att.). Kopumā rezultāti liecina par to, ka KPK izgatavošanai var izmantot TM priedes koksnes atlikumus no jebkura modificēšanas procesa, taču ir jāņem vērā, ka iegūtajos KPK var būt nelielas atšķirības mehāniskajās īpašībās un ūdens absorbcijā.



3.10. att. Priedes modificēšanas metodes ietekme uz KPK a) triecienizturību (A), b) lieces stiprību (σ_L) un c) lieces elastības moduli (E_L).

Tālāk tika pētīta **TM koksnes atlikumu veida** ietekme uz KPK īpašībām. Iepriekš tika konstatēts, ka visbūtiskākā atšķirība starp atlikumu veidiem ir L/D attiecībā. Mehānisko īpašību eksperimenti parādīja, ka ēveļskaidu izmantošana, salīdzinot ar zāģskaidām, būtiski neietekmē KPK triecienizturību, bet samazina lieces stiprību par 12 % un lieces moduli par 15 %. Tomēr jāsaprot, ka pasliktinājums mehāniskajās īpašībās ir salīdzinoši mazs, līdz ar to arī TM koksnes ēveļskaidām ir potenciāls tās izmantot KPK izgatavošanai. Runājot par ietekmi uz KPK ūdens absorbciju un dimensionālo stabilitāti (3.11. att.), ir novērojama salīdzinoši maza ietekme uz šīm īpašībām. To var izskaidrot ar L/D attiecības niecīgo ietekmi uz KPK mitrumizturību, kas

ir konstatēta NM skaidu gadījumā [38]. Kopumā iegūtie rezultāti liecina par to, ka atlikumu veidam ir salīdzinoši maza ietekme uz KPK īpašībām. Vienīgais izņēmums ir 10–15 % pasliktinājums lieces īpašībās ēveļskaidu gadījumā.

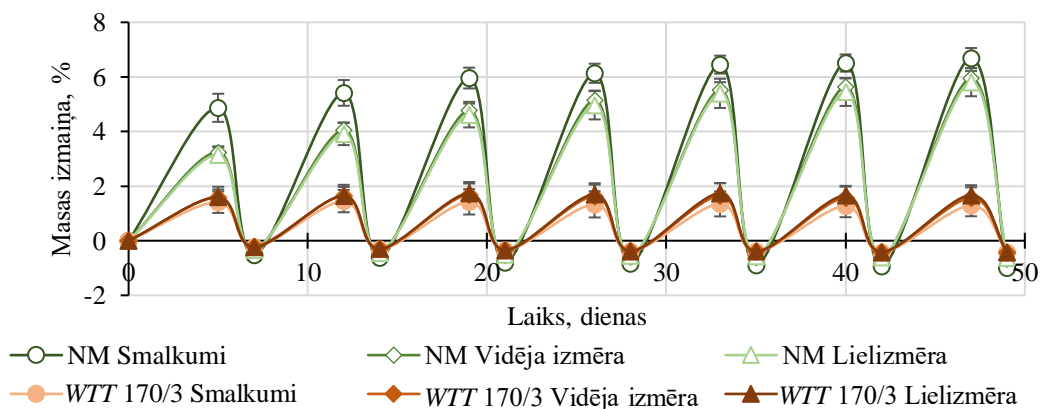


3.11. att. Termiski modificētas *Thermo-D* piedes atlikumu veida (MS – skaidas, iegūtas malšanas procesā, samaļot caur 1 mm sietu *Thermo-D* piedes atgriezumus, ZS – zāģskaidas un ĒS – ēveļskaidas) ietekme uz KPK a) ūdens absorbciju un b) dimensionālo stabilitāti.

3.4. Eksploatācijas īpašības koksnes polimēra kompozītiem ar termiski modificētām koksnes skaidām

Bez jau apskatītajām īpašībām KPK ļoti svarīgas ir vēl citas, kas ir specifiskas un saistītas ar materiāla konkrētu lietojumu. KPK pārsvarā tiek izmantoti ārtelpās, tāpēc tiem jāspēj izturēt pietiekami nelabvēlīgus apstākļus, kas ietver gan mijiedarbību ar ūdeni, gan temperatūras svārstības, gan bioloģiskus uzbrukumus, gan arī UV starojumu.

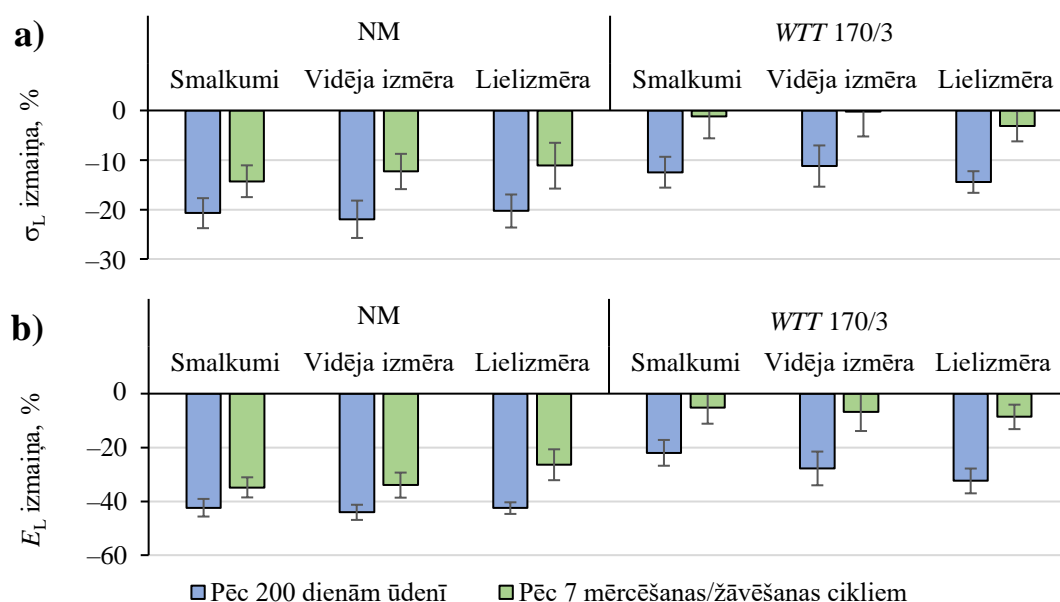
Būtisku KPK īpašību pasliktināšanos izraisa **mijiedarbība ar ūdeni**. Lietošanas laikā KPK tiek pakļauti periodiskai ūdens iedarbībai, kas var izraisīt pakāpenisku materiāla degradāciju. Lai noskaidrotu, cik būtiski cikliska ūdens iedarbība ietekmē KPK īpašības, tika veikti cikliskas mērcēšanas/žāvēšanas testi KPK ar NM un *WTT 170/3* priedi.



3.12. att. Masas izmaiņas cikliskās mērcēšanas/žāvēšanas testa laikā KPK ar NM un *WTT 170/3* dažāda izmēra piedes skaidām (smalkumi: < 0,2 mm; vidēja izmēra: 0,2–0,4 mm; lielizmēra: 0,4–1,0 mm).

Masas izmaiņas rezultāti cikliskās mērcēšanas/žāvēšanas testa laikā (3.12. att.) liecina par to, ka situācija TM skaidu gadījumā ir ievērojami labāka nekā NM skaidu gadījumā. Katrā

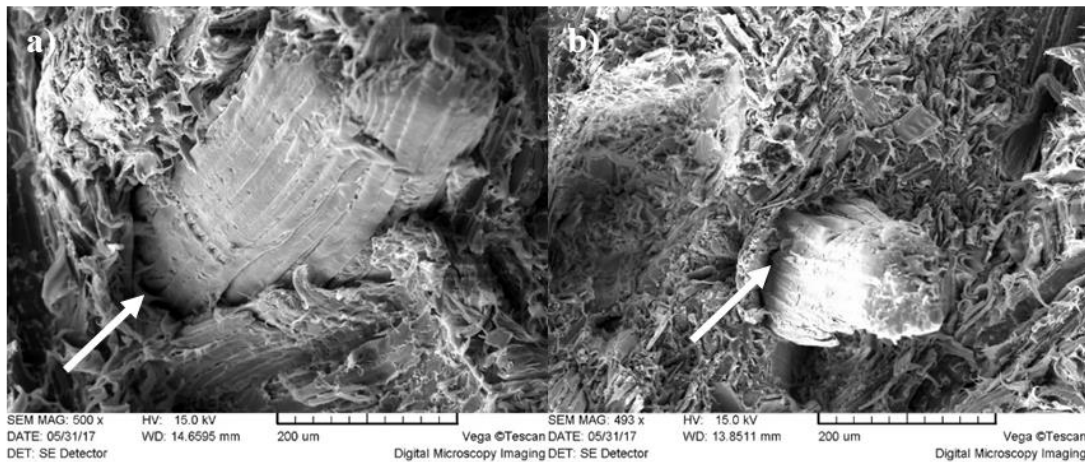
nākamajā ciklā, kas ietver paraugu izžāvēšanu līdz absolūti sausam stāvoklim un tam sekojošu mērcēšanu, uzņemtā ūdens daudzums KPK ar TM skaidām ir konstants atšķirībā no KPK ar NM skaidām, kuru gadījumā uzņemtā ūdens daudzums ar katru ciklu palielinās. Šāda tendence saglabājas visu mērcēšanas testa laiku, kas kopā ietver septiņus ciklus. Rezultāti liecina par 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. Lai noskaidrotu, kādu ietekmi uz mehāniskajām īpašībām ir radījusi KPK pakļaušana septiņu ciklu mērcēšanai un žāvēšanai, tika veikts lieces tests, tā rezultāti redzami 3.13. attēlā. Salīdzināšanas nolūkam doti arī rezultāti par iespējamajām maksimālajām izmaiņām ūdens ietekmē, ko varētu izraisīt ilgtermiņa mērcēšana līdz līdzsvara stāvoklim (200 dienas).



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

Arī lieces īpašību rezultāti gan pēc cikliskas mērcēšanas/žāvēšanas, gan arī pēc ilgtermiņa mērcēšanas liecina par 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 par 11–14 % un 26–35 % atkarībā no skaidu izmēra. Savukārt KPK ar TM koksnes skaidām pasliktinājums lieces stiprībā nebija statistiski būtisks, bet lieces modulis samazinājās par 5–9 %. Ilgstošas mērcēšanas gadījumā pasliktinājums abiem KPK ir ievērojami lielāks, bet joprojām TM koksnes skaidu gadījumā tas ir aptuveni divas reizes mazāks. Īpašību pasliktināšanās ir skaidrojama ar mijiedarbības vājināšanos un plaisu veidošanos starp koksnes skaidām un PP matricu, ko izraisa mitruma svārstību radīta koksnes briešana un rukušana, kā rezultātā tiek deformēta PP matrica, un neatgriezeniskās šķūdes deformācijas dēļ tā nespēj atgriezties sākotnējā stāvoklī. Plaisu veidošanās starp abām komponentēm ir uzskatāmi redzama SEM attēlos (3.14. att.). Uzlabojums TM skaidu gadījumā ir skaidrojams gan ar skaidu labāku iekapsulēšanos polimēra

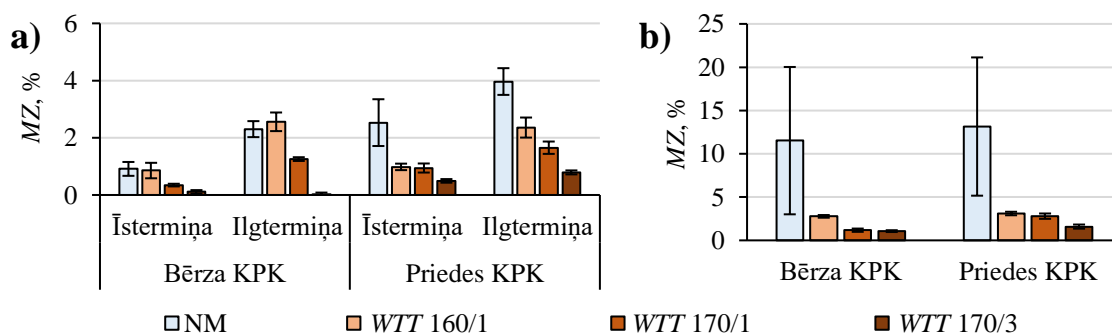
matricā, kas neļauj tik viegli KPK absorbēt ūdeni, gan arī ar pašu skaidu lielāku dimensionālo stabilitāti, kas samazina briešanas un rukšanas radīto ietekmi uz koksnes skaidu un PP matricas kontaktvirsmu [21]. Tomēr, lai arī uzlabojums KPK ar TM koksnes skaidām ir ievērojams, salīdzinot ar NM skaidām, ir jāņem vērā, ka īpašības ilgstošas mērcēšanas gadījumā pasliktināsies, kas var ierobežot šo KPK lietojumu īpaši mitrās vietās, kas ir pakļautas regulāram un ilgstošam kontaktam ar ūdeni.



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

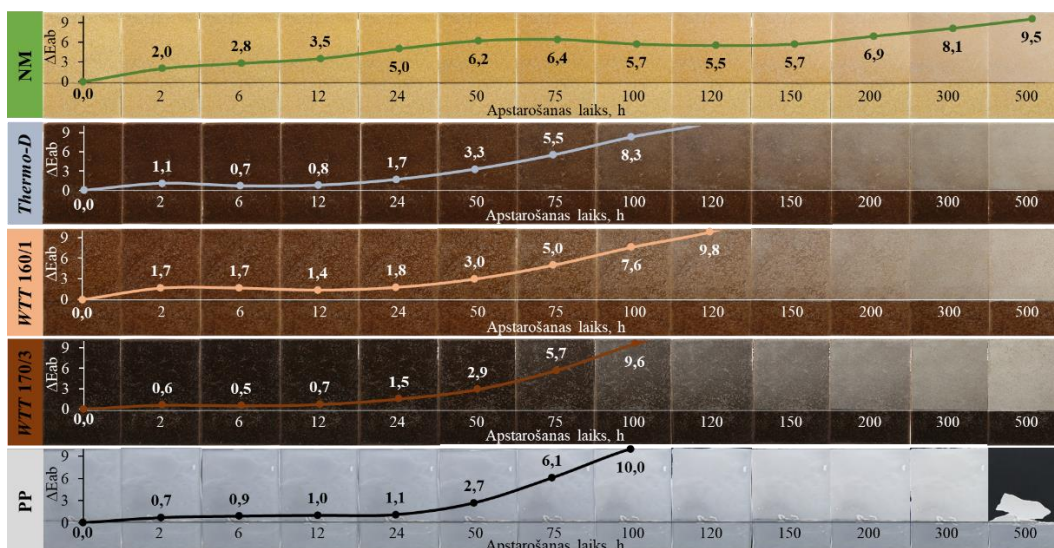
No absorbētā ūdens daudzuma ir ļoti atkarīga KPK **bioloģiskā izturība**. Šie materiāli salīdzinoši maz absorbē ūdeni, tāpēc sākotnēji pastāvēja uzskats, ka KPK ir izturīgi pret mikroorganismu iedarbību, kas ilgākā lietošanas laikā neapstiprinājās [39]. Ūdens klātbūtne ir vitāli svarīga mikroorganismu attīstībai, tāpēc, pētot KPK bioloģisko izturību, tika izmantotas divas ūdens priekšapstrādes metodes: īstermiņa (divas nedēļas) un ilgtermiņa (52 nedēļas). Paraugi pēc ilgtermiņa ūdens priekšapstrādes atkarībā no izmantotās koksnes pildvielas bija absorbējuši 2,4–3,9 reizes vairāk ūdeni. Masas zudumi (MZ) pēc brūnās trupes sēnes *Coniophora puteana* iedarbības (3.15. a att.) parāda, ka ilgtermiņa priekšapstrāde nodrošina labvēlīgāku vidi brūnās trupes attīstībai gan KPK ar NM skaidām, gan KPK ar WTT skaidām, kas atspoguļojas lielākos MZ. Neatkarīgi no tā WTT koksnes skaidu gadījumā bioizturība ir ievērojami lielāka nekā KPK ar NM koksnes skaidām. Tas vislabāk ir redzams plēvju gadījumā (3.15. b att.), kurā KPK ar WTT skaidām MZ ir vismaz četras reizes mazāks nekā KPK ar NM skaidām. Turklāt, salīdzinot rezultātus stieņveida paraugiem un plēvēm, ir redzams, ka pārsvarā biodegradācija notiek virsējos slāņos. Pēc sēņu testa stieņveida paraugiem tika analizētas arī lieces īpašību izmaiņas. Iegūtie rezultāti liecināja par ievērojamu mehānisko īpašību pasliktināšanos, taču šie rezultāti ļoti labi sakrita ar izmaiņām, ko izraisīja tāda paša ilguma ūdens iedarbības eksperiments. Tas ļāva apstiprināt literatūrā izteikto apgalvojumu, ka sēņu iedarbībai ir relatīvi niecīga ietekme uz mehānisko īpašību pasliktināšanos un galvenā ietekme ir ūdens iedarbības radītajām izmaiņām. Kopumā no masas zuduma 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 trupes sēni. Un, galvenais, var secināt, ka TM skaidu

izmantošana spēj būtiski uzlabot KPK bioizturību, salīdzinot ar NM skaidām. Uzlabojums ir skaidrojumi ar pašu *WTT* skaidu uzlabotu bioizturību, kā arī ar labāku mijiedarbību starp skaidām un polimēra matricu, kas veicina to iekapsulēšanos.



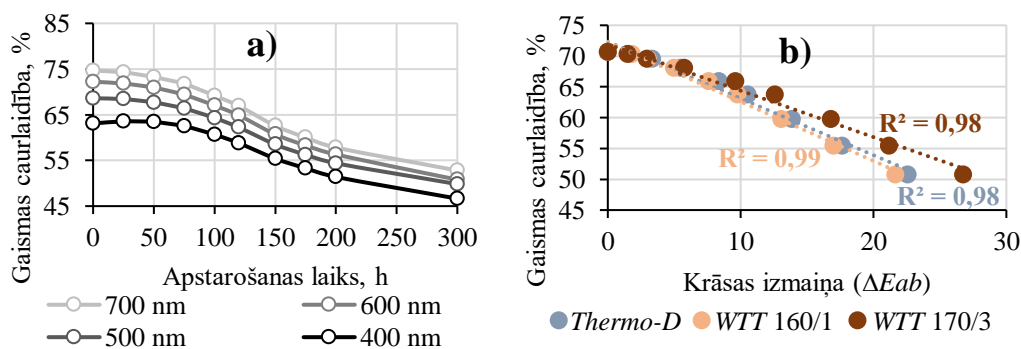
3.15. att. KPK masas zudumi (MZ) pēc sēņu testa ar *Coniophora puteana* a) stienveida paraugiem ar īstermiņa (divas nedēļas) un ilgtermiņa (52 nedēļas) ūdens priekšapstrādi; b) plēvēm ar īstermiņa ūdens priekšapstrādi.

Dekoratīvās īpašības ir vienas no galvenajām, kas piesaista klientu un rada produkta vērtību. Darbā, lai noskaidrotu, kā TM koksnes skaidas ietekmē KPK dekoratīvo, kā arī citu īpašību stabilitāti, pakļaujot materiālu **laikapstākļu un dažāda veida starojumu iedarbībai**, tika veikti gan mākslīgās, gan dabiskās novecināšanas testi. Lai arī ir zināms, ka UV starojums būtiski izmaina KPK krāsu, joprojām pastāv pretrunīgi uzskati par krāsas izmaiņas mehānismu. Sākotnēji tiks apskatīta KPK izturība mākslīgās novecināšanas apstākļos. Pakļaujot KPK ar NM koksnes skaidām UV starojumam, to krāsa (3.16. att.) pēc 500 h būtiski izmainījās, sasniedzot 9,5 ΔE vienības, kas, ņemot vērā apstarošanas dozu, ir līdzīgi kā citos pētījumos [40–42]. 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 ΔE vienības un turpināja ievērojamai palielināties, sasniedzot 25–32 ΔE vienības pēc 500 h apstarošanas. Analizējot krāsas parametru ietekmi, tika noskaidrots, ka lielāko ietekmi uz kopējām krāsas izmaiņām KPK ar TM koksnes skaidām rada L^* parametra izmaiņas, proti, gaišuma palielināšanās. KPK ar NM koksne skaidām L^* parametram ir ievērojami mazāka ietekme, un lielāka nozīme ir krāsainības parametriem, no kuriem lielākās izmaiņa ir b^* parametrā. Runājot par PP krāsas izmaiņu, parasti literatūrā ir secināts, ka krāsa polimēra matricai UV ietekmē būtiski neizmainās, līdz ar to tā nevar būt atbildīga pie UV radītajām krāsas izmaiņām KPK [42–46]. Bet, kā redzams iegūtajos rezultātos, arī PP krāsas izmaiņas ir ļoti ievērojamas, un tās ir pielīdzināmas krāsas izmaiņām KPK ar TM koksnes skaidām. Rezultātos ir tik pretrunīgas atšķirības no literatūras pētījumiem, jo promocijas darba eksperiments tika veikts tā, lai līdzās PP krāsas izmaiņām tiktu analizētas arī gaismas caurlaidības izmaiņas. Tas tika panākts krāsas mērīšanas brīdī, liekot zem PP plēves melnu plāksni.



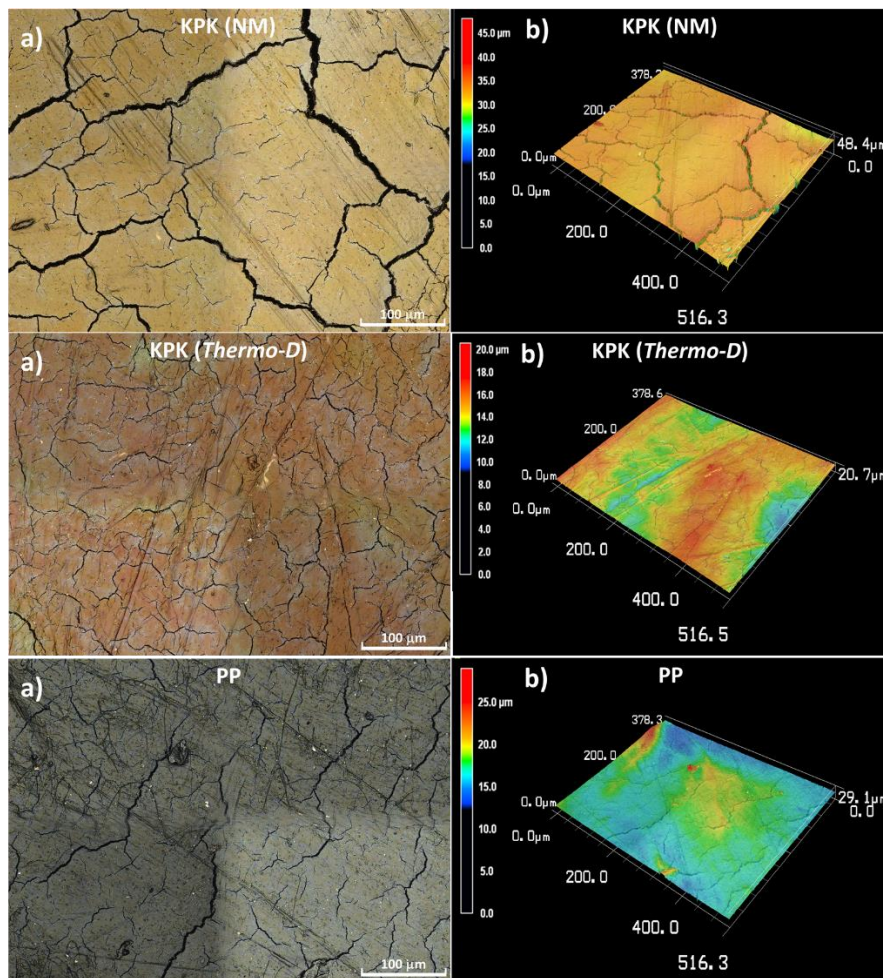
3.16. att. Fotofiksācija KPK un PP plēvju krāsas izmaiņas dinamikai UV starojuma ietekmē.

Kā redzams, KPK ar TM koksnes skaidām krāsa būtiski neizmainījās pirmajās 50 h, kam sekoja ļoti strauja krāsas izmaiņu palielināšanās, kas turklāt visiem trim KPK notika vienlaikus 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 krāsas izmaiņām KPK gadījumā. Turklāt jāmin, ka krāsa TM koksnei ir salīdzinoši izturīga pret UV iedarbību, līdz ar to negaidīta un strauja krāsas izmaiņas palielināšanās pēc 50 h KPK ar TM koksnes skaidām, kas ievērojami pārsniedz krāsas izmaiņu KPK ar NM koksnes skaidām, TM koksnei nav raksturīga [47–49]. Kā arī, lai gan UV ietekmē TM koksne kļūst gaišāka, tomēr nav konstatēta tik ievērojama izbalēšana, nerunājot par NM priedes koksni, kas UV ietekmē kļūst tumšāka [50, 51]. Lai tiešā veidā pārbaudītu, kā PP matricai UV ietekmē izmainās gaismas caurlaidība, PP plēves tika pakļautas UV starojumam un analizētas, izmantojot UV-Vis spektrometru.



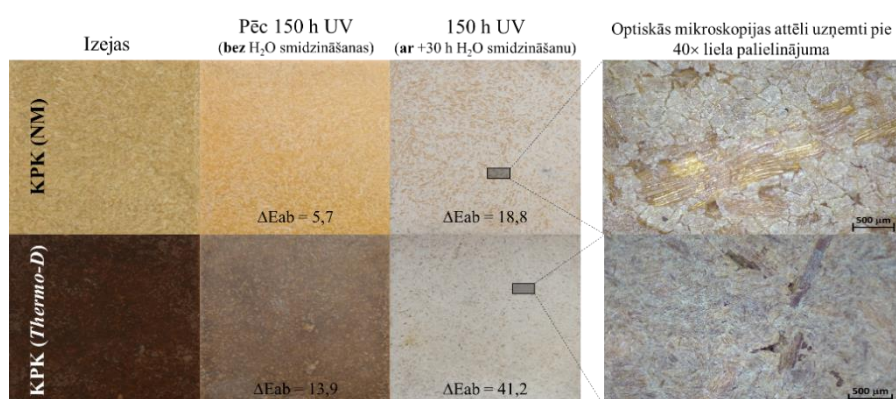
3.17. att. UV starojuma ietekme: a) gaismas caurlaidības izmaiņas pie 400 nm, 500 nm, 600 nm un 700 nm viļņu garuma 0,85 mm biežai PP plēvei atkarībā no UV starojuma ilguma; b) korelācija starp PP plēves gaismas caurlaidības izmaiņām (pie 550 nm viļņu garuma) un KPK krāsas izmaiņām UV ietekmē.

Iegūtie rezultāti (3.17. a att.), kas atspoguļo PP plēves gaismas caurlaidības izmaiņas UV starojuma ietekmē, liecina par to, ka UV starojuma ietekmē notiek ievērojama gaismas caurlaidības samazināšanās visā redzamās gaismas spektrā. Visstraujākās gaismas caurlaidības izmaiņas sākas pēc 50 h apstarošanas, kas labi sakrīt ar iepriekš aprakstītajām KPK krāsas izmaiņām. Analizējot sakarību starp izmaiņām PP gaismas caurlaidībā un KPK krāsas izmaiņām visā eksperimenta laikā (3.17. b att.), 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 vistīcamākais ir saistīts ar brīvo radikāļu veidošanos, kas, iesaistoties tālākās ķīmiskajās reakcijās, var veidot šķērssaites, kas samazina makromolekulu mobilitāti, kas savukārt izraisa mikroplaisu veidošanos [52, 53]. 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.



3.18. att. 3D lāzerskenējošā mikroskopa virsmu attēli, uzņemti pie 50× palielinājuma KPK ar NM skaidām, KPK ar *Thermo-D* skaidām un PP pēc 120 h UV apstarošanas; a) lāzera + optiskie attēli; b) virsmas topogrāfijas attēli.

Iegūtajos LSM attēlos (3.18. att.) ir redzams, ka visiem paraugiem pēc 120 h UV apstarošanas uz virsmas ir izveidojušās mikroplaisas. Lai gan plaisāšana ir vairāk izteikta KPK ar *Thermo-D* skaidām, tomēr plaisas ir ievērojami šaurākas un seklākas, kas ir redzams topogrāfijas attēlos (3.18. b att.). Lai ar skaitliskām vērtībām raksturotu plaisas, tika noteikts vidējais plaisu dziļums. KPK ar *Thermo-D* koksnes skaidām uz virsmas tika konstatētas 2,6 μm dziļas plaisas, kas ir aptuveni divas reizes seklākas nekā KPK ar NM koksnes skaidām (plaisu vidējais dziļums 6,1 μm). 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 veicina materiāla sagrūšanu [54]. Samazināta plaisu izplatīšanās KPK ar *Thermo-D* koksnes skaidām varētu būt izskaidrojama ar izteiktāku starojuma ekranēšanu, kas tika konstatēts gaismas caurlaidības spektros. Darbā tika analizēta arī UV starojuma ietekme uz 2 mm biezu KPK paraugu mehāniskajām īpašībām pēc 120 h un 500 h apstarošanas. Rezultāti liecināja par to, ka UV starojums ietekmē tikai virskārtu, jo KPK netika novērotas izmaiņas stiepes stiprībā. Savukārt PP stiprība samazinājās vairāk nekā uz pusi (par 53 %) pēc 500 h apstarošanas.

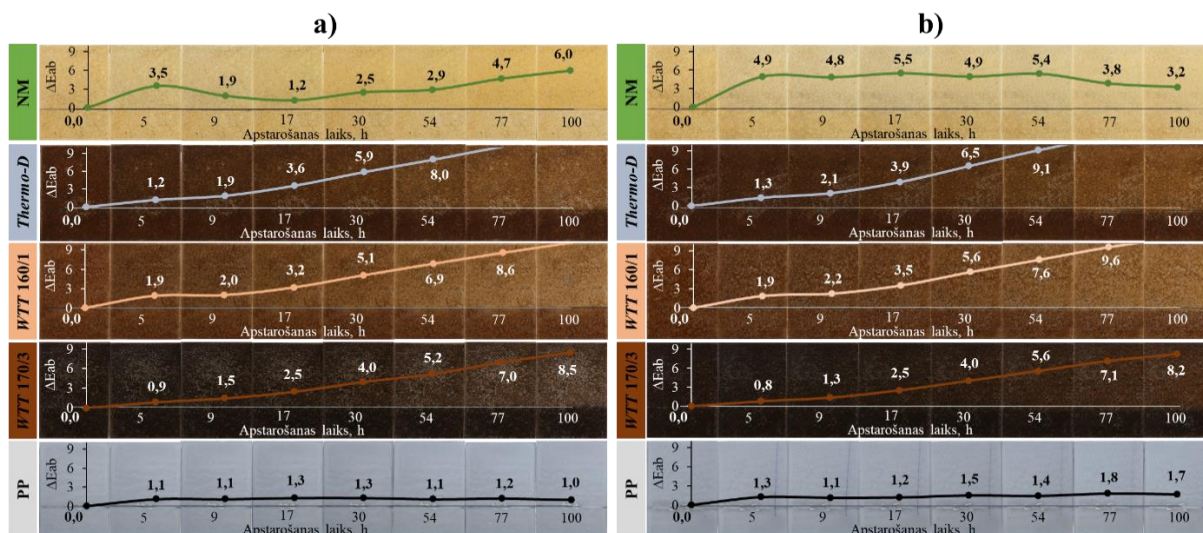


3.19. att. Salīdzinājums starp UV starojuma un UV starojuma + ūdens izsmidzināšanas ietekmi uz KPK krāsas izmaiņām un virsmas īpašībām.

UV starojums kopā ar lietus ūdeni ir galvenie virsmas erozijas veicinātāji ļoti lielai daļai materiālu [54]. Lai noskaidrotu, kā šie faktori ietekmē KPK ar TM koksnes skaidām, tika veikti novecināšanas testi, kas ietvēra ciklisku UV starojuma un ūdens izsmidzināšanas iedarbību. Apkopotajos rezultātos (3.19. att.) ir redzams, ka KPK ar NM koksnes skaidām ūdens klātbūtnē krāsas izmaiņas palielinās vairāk nekā trīs reizes, kas atbilst literatūrā publicētajiem datiem [55]. 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 ir 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 (3.19. att.). Tajos ir redzamas arī 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. Veicot papildu pētījumu šajā virzienā, tas arī tika pierādīts. Novecinot UV degradētu virsmu (500 h), vēl papildus 150 h (cikliska 120 h UV apstarošana un 30 h ūdens

smidzināšana), virsmas erozija izraisīja masas zudumu $6,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ KPK ar NM skaidām un $3,4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ KPK ar TM skaidām. Kopumā var secināt, ka KPK ar TM koksnes skaidām ir ievērojami izturīgāki pret novecošanās 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.

Dabiskā novecināšana 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. Rezultāti rāda (3.20. a att.), ka pēc 100 h ilgas apstarošanas saules starojums spēj būtiski izmainīt KPK krāsu, bet tas nerada būtiskas izmaiņas PP gaismas caurlaidībā. KPK ar NM koksnes skaidām pēc ļoti īsa apstarošanas laika (5 h) kļūst gaišāki un pēc tam pakāpeniski paliek tumšāki, sasniedzot vizuāli pamanāmas krāsas izmaiņas, kas atbilst $6 \Delta E$ vienībām. Šāda krāsas izmaiņu tendence saules starojuma ietekmē ir raksturīga NM koksnei [56, 57]. Saules ietekmē KPK ar TM koksnes skaidām kļūst gaišāki, kas savukārt ir raksturīgi TM koksnei [58]. Ņemot vērā to, ka KPK izmantošana paplašinās arī iekštelpās, īpaši automašīnu interjerā, šie materiāli tiek pakļauti cita veida starojumam, kas iepriekš KPK kontekstā nav pētīts. Saules starojumam aiz loga stikla ir novērojama līdzīga situācija, kā tas ir tiešā saules starojumā. Automašīnas vējstikls spēj ekranēt visu saules starojuma UV apgabalu, līdz ar to saules starojums, kas nonāk caur vējstiklu un ir spējīgs radīt krāsas izmaiņas, ietver tikai redzamās gaismas apgabalu. Visiem KPK arī šajā gadījumā (3.20. b att.) ir novērojamas būtiskas krāsas izmaiņas starojuma ietekmē. KPK ar NM koksnes skaidām apstarošanas sākuma stadijā būtiski pastiprinās izbalēšana, salīdzinot 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 [56]. Runājot par krāsas izmaiņām KPK ar TM koksnes skaidām, ir redzams, ka tās ir ievērojami lielākas nekā KPK ar NM koksnes skaidām.



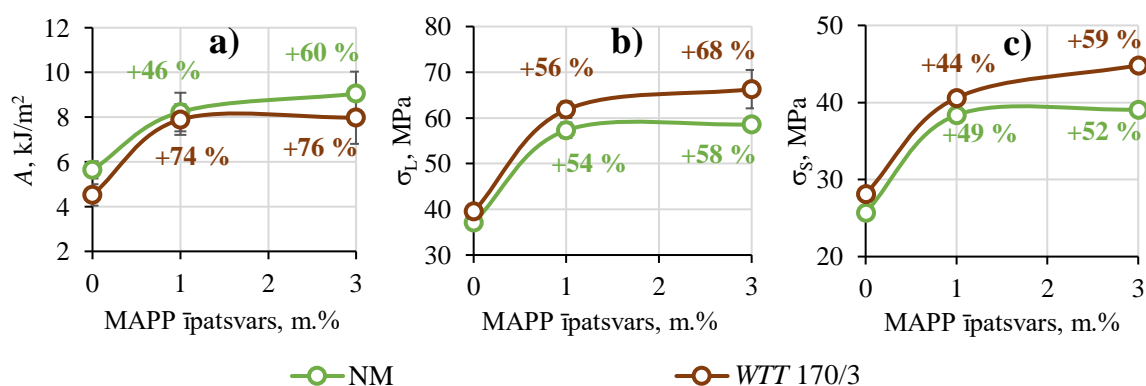
3.20. att. Krāsas izmaiņu dinamika KPK un PP plēvēm a) saules starojuma un b) saules starojuma aiz automašīnas vējstikla ietekmē.

Kopumā rezultāti liecina par to, 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, piedevu pievienošana ir obligāta. Turklāt, lai KPK aizsargātu pret UV ietekmi, būtu jāizmanto UV stabilizatori, kas samazina polimēra matricas fotodegradācijas risku, savukārt, lai aizsargātu pret redzamās gaismas ietekmi, būtu jāizmanto pigmenti vai krāsvielas, kas spēj pasargāt koksnes skaidas no fotodegradācijas.

3.5. Kompozīcijas sastāva ietekme uz koksnes polimēra kompozīta īpašībām

Lai izpētītu iespējas uzlabot un operatīvi pielāgot KPK īpašības konkrētajai situācijai, padziļināti tika analizēts kompozīcijas sastāvs, noskaidrojot piedevu un komponentu īpatsvara ietekmi. Viens no faktoriem, ko var mainīt, ir **koksnes īpatsvars**, kas TM skaidu gadījumā ir maz pētīts. Iegūtie rezultāti liecina par to, ka, palielinot koksnes īpatsvaru no 40 m.% uz 60 m.%, par 11 % palielinās blīvums, par 38 % palielinās lieces modulis, par 39 % samazinās triecienizturība un par 6 % samazinās lieces stiprība. Palielinoties koksnes īpatsvam, ievērojami samazinās KPK mitrumizturība, kas ir atzīta par vienu no lielākajām problēmām šo materiālu ilgstošas lietošanas laikā. Ūdens absorbcijas rezultāti liecināja, ka arī pie izmainīta koksnes īpatsvara KPK ar TM koksnes skaidām ir ievērojami mazāka ūdens absorbcija, salīdzinot ar KPK ar NM koksnes skaidām. Turklāt atšķirības ir tik būtiskas, ka KPK ar 60 m.% TM koksnes skaidām absorbē ūdeni pat par 40 % mazāk nekā KPK ar 50 m.% NM koksnes skaidām. Līdzīgas tendences ir arī saistībā ar dimensionālo stabilitāti.

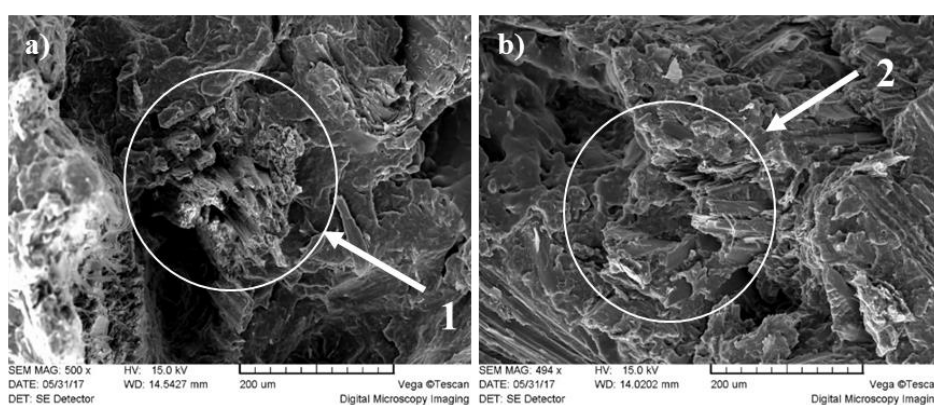
Starpfāžu modifikatora loma ir uzlabot adhēziju starp nepolāro polimēra matricu un polārajām koksnes daļiņām, izveidojot stiprākas dabas saites un veicinot labāku daļiņu disperģēšanos. Darbā tika pārbaudīta maleinizētā polipropilēna (MAPP) ietekme uz KPK īpašībām, kā arī analizēta tā ietekme atkarībā no koksnes īpatsvara kompozītā.



3.21. att. MAPP ietekme uz KPK ar NM un WTT 170/3 priedes skaidām: a) triecienizturību (A), b) lieces stiprību (σ_L) un c) stiepes stiprību (σ_S).

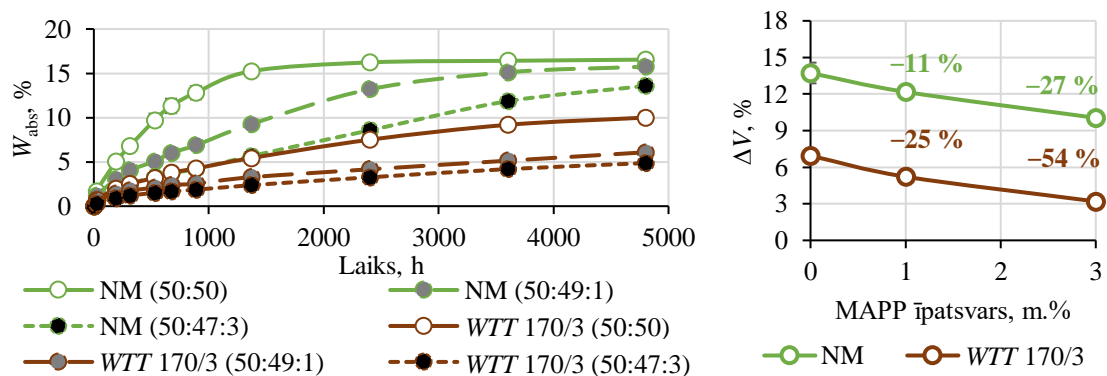
No iegūtajiem rezultātiem (3.21. att.) var redzēt, ka MAPP klātbūtne gan NM, gan WTT 170/3 skaidu gadījumā dod būtisku uzlabojumu KPK triecienizturībā. Pievienojot 1 % MAPP, uzlabojums KPK ar WTT 170/3 skaidām sasniedz 74 %, kas turklāt ir ievērojami lielāks nekā

NM skaidu gadījumā (46 %). Šāds uzlabojums nodrošina līdzvērtīgu triecienizturību pēc absolūtās vērtības abiem kompozītiem, novēršot vienu no lielākajiem trūkumiem KPK ar TM skaidām. Turklāt līdzīgi uzlabojumi ir novērojami arī lieces un stiepes stiprībā. Arī lieces modulis palielinās, pievienojot MAPP, bet uzlabojums nepārsniedz 16 %. SEM attēli atklāj (3.22. att.), ka MAPP pievienošana KPK gan ar NM, gan ar *WTT* 170/3 koksnes skaidām ir būtiski uzlabojusi adhēziju starp koksnes skaidām un PP matricu. Par to liecina ar cipariem 1 un 2 norādītās vietas, kurās skaidas ir pārrautas, nevis izrautas no polimēra matricas. Jebkurā gadījumā, analizējot KPK lūzuma vietas kopumā, var novērot arī atsevišķus gadījumus, kuros skaidas ir izrautas. No SEM attēlu iegūtās informācijas var secināt, ka, izmantojot MAPP, abiem KPK ir jaukta tipa sagraušanas mehānisms, kas arī rada relatīvi augstas triecienizturības īpašības.



3.22. att. Triecienizturības paraugu lūzuma vietu SEM attēli a) KPK ar NM priedes skaidām, b) KPK ar *WTT* 170/3 priedes skaidām.

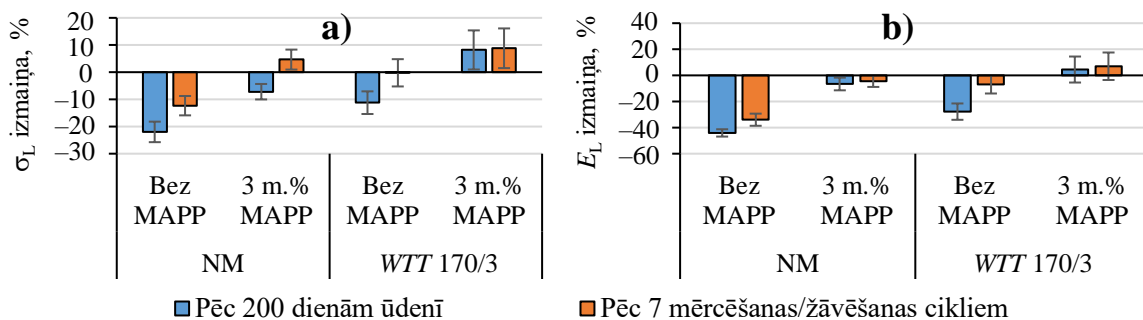
Darbā tika izpētīta arī MAPP ietekme uz KPK mikrociētību un blīvumu. Iegūtie rezultāti parādīja, ka MAPP pievienošana būtiski neietekmē KPK mikrociētību un tam ir arī relatīvi maza ietekme uz blīvumu – tā pieaugums nevienā gadījumā nepārsniedza 2 %. Runājot par MAPP ietekmi uz ūdens absorbciju, redzams (3.23. a att.), ka, palielinot tā īpatsvaru, samazinās gan ūdens absorbcijas ātrums, gan maksimāli uzņemtā 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 [59]. 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 5 % (ar 3 m.% MAPP) un 6 % (ar 1 m.% MAPP), savukārt KPK ar NM skaidām ar līdzvērtīgu sastāvu mitruma saturs ir vairāk nekā divas reizes lielāks: attiecīgi 14 % un 16 %. Līdzīgi uzlabojumi ir arī dimensionālajā stabilitātē (3.23. b att.). Iegūtie rezultāti liecina par 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.



3.23. att. MAPP ietekme uz KPK a) ūdens absorbcijas dinamiku un b) uz tilpuma izmaiņām (ΔV) pēc 200 dienu mērcēšanas ūdenī.

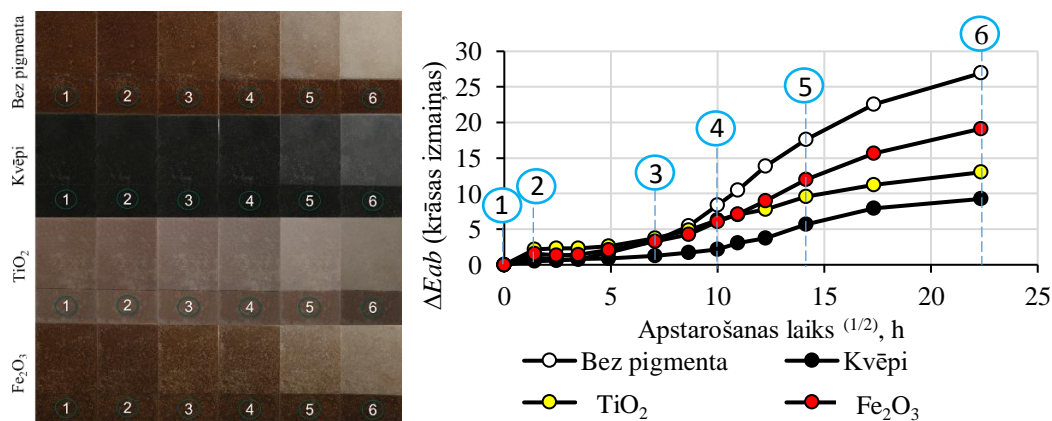
Lai noteiktu, kā MAPP ietekmē KPK izturību pret periodisku samitrināšanos un tai sekojošu izžūšanu, tika veikts septiņu ciklu mērcēšanas/žāvēšanas tests. Līdzīgi kā iepriekš, arī šajā gadījumā testa laikā tika noteikta KPK masa. Rezultāti liecina par to, ka MAPP pievienošana būtiski uzlabo KPK ar NM skaidām izturību pret cikliskas mērcēšanas/žāvēšanas apstākļiem. Šajā gadījumā vairs nav novērojama tik būtiska uzsūktā ūdens 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, turklāt MAPP klātbūtnē uzņemtā ūdens daudzums pat nepārsniedza 1 %. Šie rezultāti rāda, ka periodiska samitrināšanās ilgtermiņā neradīs būtiskus draudus KPK ar WTT 170/3 skaidām. 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 redzamas 3.24. attēlā. Apskatot rezultātus KPK ar MAPP, ir novērojams negaidīts mehānisko īpašību uzlabojums. KPK ar NM skaidām uzlabojums tika novērots lieces stiprībā pēc cikliskā mērcēšanas/žāvēšanas testa, savukārt KPK ar WTT 170/3 skaidām uzlabojums tika novērots ne tikai lieces stiprībā, bet arī lieces modulī, turklāt gan pēc cikliskā testa, gan arī pēc 200 dienu izturēšanas ūdenī. Šie rezultāti vēl vairāk apliecina, ka iegūtais KPK ir ūdens izturīgs, kas arī ilgstošā mitrumā nezaudēs savas sākotnējās īpašības. Veicot papildu izpēti, lai noskaidrotu negaidīto mehānisko īpašību uzlabojumu, tika konstatēts, ka to izraisīja paraugu žāvēšana paaugstinātā temperatūrā (103 °C), kas, iespējams, veicināja estera saišu veidošanos vājāko ūdeņraža saišu vietā starp starpfāžu modifikatoru un koksnes OH grupām.

Pārbaudīta tika arī iegūto MAPP saturošu KPK izturība mitrā stāvoklī, kur tika konstatēts, ka TM skaidu gadījumā lieces stiprība pasliktinājās par 19 %, savukārt lieces modulis – par 24 %, NM skaidu gadījumā pasliktinājums bija attiecīgi 36 % un 45 %. Analizēta tika arī KPK izturība pret mērcēšanas/saldēšanas/žāvēšanas cikliem, kuros tika noteikts, ka pēc trīs cikliem TM skaidu gadījumā lieces stiprība pasliktinājās par 3 %, lieces modulis – par 4 %. Pasliktinājums NM skaidu gadījumā bija attiecīgi 8 % un 10 %.



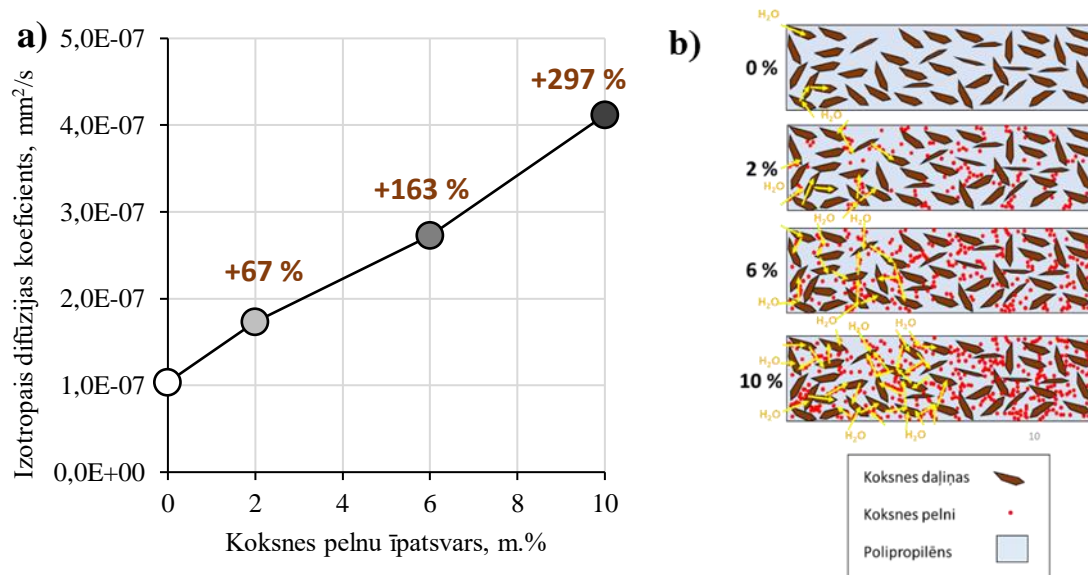
3.24. att. MAPP ietekme uz a) lieces stiprības (σ_L) un b) lieces elastības moduļa (E_L) izmaiņām sausiem KPK ar NM un WTT 170/3 piedes skaidām pēc 200 dienu izturēšanas ūdenī un septiņiem mērcēšanas/žāvēšanas cikliem.

Krāsas stabilitāte ir viena no KPK ar TM koksnes skaidām vajāmajām 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 [60–64]. Taču, ņemot vērā, ka pigmenti nespēj pasargāt polimēra matricas virskārtu, tie nevar nodrošināt krāsas stabilitāti KPK. 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 trīs veida pigmentus: ogli, TiO_2 un Fe_2O_3 . Iegūtie rezultāti redzami 3.25. attēlā. KPK krāsas izmaiņas UV starojuma ietekmē rāda, ka arī pigmentu pievienošana nodrošina ievērojami labāku, bet ne pietiekamu krāsas stabilitāti. Turklāt pigmentu gadījumā KPK krāsa UV apstarošanas testa laikā izbalēja līdzīgi kā KPK bez pigmentiem. Ja salīdzina šos rezultātus ar iepriekšējiem (3.16. att.), var konstatēt līdzīgu situāciju, proti, visstraujākās krāsas izmaiņas sākas pēc 50 h (3.25. att. 3. punkts), kas sakrīt ar PP matricas gaismas caurlaidības samazināšanos. Tas arī izskaidro, kāpēc pigmentu pievienošana nenodrošina krāsas stabilitāti. Tāpēc turpmākos pētījumos lielu uzsvāru šīs nepilnības novēršanai būtu jāvelta UV stabilizatoru, kā arī organisko krāsvielu virzienā, kas spēj aizsargāt polimēra matricu.



3.25. 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).

Neorganiskas piedevas pārsvarā tiek pievienotas, lai samazinātu KPK cenu, bet tās spēj arī uzlabot mehāniskās īpašības, samazināt termisko izplešanos un uzlabot dimensionālo stabilitāti [65–67]. Viena no ļoti plaši pieejamām un salīdzinoši maz izmantotām neorganiskām piedevām ir koksnes pelni, kuru apjoms ievērojami palielinās gan Latvijā, gan Eiropā [68]. Iegūtie rezultāti parādīja, ka koksnes pelnu pievienošana palielināja KPK ar TM skaidām blīvumu un salīdzinoši maz ietekmēja mehāniskās īpašības. Blīvums palielinājās par 0,5 %, uz katru pievienoto 1 m.% koksnes pelnu. Runājot par mehāniskajām īpašībām, koksnes pelnu pievienošana līdz 10 m.% (2 m.%, 6 m.% un 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, taču tas nepārsniedza pat 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.



3.26. att. Koksnes pelnu ietekme uz KPK ar *Thermo-D* koksnes skaidām a) izotropo difūzijas koeficientu un b) palielinātās KPK absorbcijas shematisks skaidrojums.

Izpētot koksnes pelnu ietekmi uz KPK mitrumizturību, rezultāti parādīja, ka, palielinot koksnes pelnu īpatsvaru, palielinās gan ūdens absorbcijas ātrums, gan maksimāli uzņemtā ūdens daudzums. Turklāt ietekme ir ļoti būtiska – palielinot koksnes pelnu saturu par 1 m.%, izotropais difūzijas koeficients palielinās par vidēji 30 % (3.26. a att.). Līdzīgi pasliktinās arī dimensionālā stabilitāte. Iegūtie rezultāti liecina par to, ka koksnes pelnu ievadīšana spēj ievērojami atvieglot ūdens iesūkšanos KPK. Tas varētu liecināt par pastiprinātu hidrofilo daļiņu kontaktu un tīkla izveidošanos. Shematisks situācijas atspoguļojums redzams 3.26. b attēlā. Liela ir iespējamība, ka hidrofilās daļiņa kompozītā aglomerējas un tāda veidā izveido ceļus, atvieglot ūdens transportu. Turklāt palielinātais maksimāli uzņemtā ūdens daudzums KPK varētu būt skaidrojams gan ar pašu pelnu higrofilītāti, gan ar jaunu ceļu izveidošanos, kas nodrošina piekļuvi līdz koksnes daļiņām, kas bez koksnes pelnu klātbūtnes būtu pilnvērtīgi

iekapsulētas. Šie rezultāti liek domāt, ka, visticamāk, koksnes pelni nav vienīgās hidrofilās daļiņas, kas var tik būtiski pasliktināt KPK mitrumizturību. Līdzīga situācija varētu būt arī pigmentu, antipirēnu un citu neorganisku piedevu gadījumā. Šo aspektu būtu svarīgi noskaidrot tālākos pētījumos, lai nepieciešamības gadījumā varētu optimizēt arī piedevu sastāvu, kas neizraisītu šāda veida īpašību pasliktināšanos. Kopumā koksnes pelnu pievienošana KPK ar TM koksnes skaidām nav ieteicama, jo tiek būtiski pasliktināta to mitrumizturība, kas ir lielākā šo kompozītu priekšrocība.

SECINĀJUMI

Darbā tika izpētīti svarīgākie koksnē daļiņu raksturlielumi un īpašības termiski modificētas (TM) koksnē atlikumiem atkarībā no modificēšanas metodes, modificēšanas intensitātes, koka sugas, kā arī atlikuma veida. Iegūtās TM koksnē daļiņu īpašības tika salīdzinātas ar nemodificētas (NM) koksnē daļiņām, lai novērtētu TM koksnē daļiņu piemērotību KPK izgatavošanai. Tika analizētas KPK fizikālās, mehāniskās un ekspluatācijas īpašības atkarībā no visiem iepriekš minētajiem faktoriem, kā arī no koksnē daļiņu izmēra, tādā veidā noskaidrojot vispārīgās tendences un piemērotāko koksnē 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 koksnē daļiņu vietā TM koksnē daļiņas, uzlabojas KPK kausējuma indekss (vairāk nekā 10 reizes), lieces modulis (līdz 38 %), lieces stiprība (līdz 22 %), mikrociētība (līdz 28 %), dimensionālā stabilitāte (līdz trīs reizēm), ūdens izturība (līdz trīs reizēm), bioizturība (vairāk nekā četras reizes) un izturība pret virsmas eroziju (līdz divām reizēm), taču pasliktinās triecienizturība (līdz 30 %) un krāsas stabilitāte (līdz trīs reizēm).
2. KPK īpašības būtiski ietekmē TM koksnē termiskās modificēšanas intensitāte un koka suga, savukārt maza nozīme (ietekme uz atsevišķām īpašībām < 15 %) ir termiskās modificēšanas metodei, koksnē 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 divām reizēm) un tilpuma izmaiņas (līdz divām reizēm), ļaujot iegūt KPK ar ļoti augstu izturību pret ilgstošu ūdens iedarbību, pret periodisku mērcēšanu/žāvēšanu un pret ciklu saldēšanu, kas ir ievērojami pārkāps par līdzīga sastāva KPK ar NM koksnē skaidām. Pigmentu pievienošana tikai nedaudz uzlabo 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 koksnē fotodegradāciju, kā tas tiek skaidrots literatūrā.

Saskaņā ar iegūtajiem rezultātiem izvirzītās tēzes ar dažiem izņēmumiem apstiprinājās.

- Ne visi KPK ietekmējošie faktori saistībā ar TM koksnē atlikumu variācijām bija nozīmīgi, jo maza ietekme bija termiskās modificēšanas metodei, koksnē daļiņu izmēram un atlikumu veidam.
- Ne visas īpašības bija labākas KPK ar TM koksnē 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.

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. 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.
5. European Commission (2019) Stepping up EU Action to Protect and Restore the World's Forests. COM (2019) 352.
6. 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.
7. 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.
8. Rowell RM (2005) Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press, Boca Ration.
9. Jones D, Sandberg D (2020) A Review of Wood Modification Globally – Updated Findings from COST FP1407. Reviews 1:1–31.
10. 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.
11. Energy Saving Group (2009) Feasibility study on wood utilization in Serbia. United States Agency for International Development, Belgrade.
12. Arutchelvi J, Sudhakar M, Arkatkar A et al (2008) Biodegradation of polyethylene and polypropylene. Indian J Biotechnol 7:9–22.
13. 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.
14. 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.
15. El-Haggag 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.

16. 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.
17. Klysov AA (2007) *Wood-plastic composites*. John Wiley & Sons Inc., New Jersey.
18. 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.
19. 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.
20. Esteves BM, Pereira HM (2009) Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources* 4:370–404.
21. Hill CAS (2006) *Wood Modification: chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.
22. Ashori A, Nourbakhsh A (2010) Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size. *Bioresour Technol* 101:2515–2519.
23. Esteves B, Graça J, Pereira H (2008) Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung* 62:344–351.
24. Esteves B, Videira R, Pereira H (2011) Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. *Wood Sci Technol* 45:661–676.
25. Yildiz S, Gümüşkaya E (2007) The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Build Environ* 42:62–67.
26. Boonstra MJ, Tjeerdsma B (2006) Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz als Roh - und Werkst* 64:204–211.
27. Poletto M (2017) Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species. *Maderas Cienc y Tecnol* 19:63–74.
28. 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.
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. 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.
31. Gallagher LW, McDonald AG (2013) The effect of micron sized wood fibers in wood plastic composites. *Maderas Cienc y Tecnol* 15:357–374.
32. Stark NM, Rowlands RE (2003) Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood Fiber Sci* 35:167–174.
33. 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.

34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. Harper DPA (2003) *Thermodynamic, Spectroscopic, and Mechanical Characterization of the Wood-Polypropylene Interphase*. Dissertation, Washington State University.
38. 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.
39. Wang W, Morrell JJ (2004) Water sorption characteristics of two wood-plastic composites. *For Prod J* 54:209–212.
40. Fabiyi JS, McDonald AG, Wolcott MP, Griffiths PR (2008) Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polym Degrad Stab* 93:1405–1414.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. Stark NM. (2003) *Photodegradation and photostabilization of weathered wood flour filled polyethylene composites*. Dissertation, Michigan Technological University.
45. 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.
46. 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.
47. Cirule D, Meija-Feldmane A, Kuka E et al (2016) Spectral sensitivity of thermally modified and unmodified wood. *BioResources* 11(1):324–335.
48. 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.
49. 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.

50. 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.
51. 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.
52. 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.
53. Rabello MS, White JR (1997) Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene – I. Chemi-crystallization. *Polymer (Guildf)* 38:6379–6387.
54. Wypych G (2013) *Handbook of material weathering*. ChemTec Publishing, Toronto.
55. 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.
56. 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.
57. Tolvaj L, Mitsui K (2005) Light source dependence of the photodegradation of wood. *J Wood Sci* 51:468–473.
58. 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.
59. 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.
60. Kajaks J, Kalnins K, Matvejs J (2019) Accelerated aging of WPCs based on polypropylene and plywood production residues. *Open Eng* 9:115–128.
61. 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.
62. Stark NM, Matuana LM (2003) Ultraviolet weathering of photostabilized wood-flour-filled high-density-polyethylene composites. *J Appl Polym Sci* 90(10):2609–2617.
63. 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.
64. 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.
65. Martikka O (2013) Impact of mineral fillers on the properties of extruded wood-polypropylene composites. Dissertation, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta.
66. 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.
67. Huuhilo T, Martikka O, Butylina S, Kärki T (2010) Mineral fillers for wood-plastic composites. *Wood Mater Sci Eng* 5:34–40.

68. Stevens J (2007) Material properties of wood ash-filled and wollastonite-filled polypropylene wood plastic composites (WPCS). Dissertation, The University of Maine.



Edgars Kuka dzimis 1992. gadā Rīgā. Rīgas Tehniskajā universitātē ieguvis bakalaura grādu ķīmijā (2015) un inženierzinātņu maģistra grādu materiālzinātnē (2017). Kopš 2013. gada strādā Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā (LVKĶI). Patlaban ir LVKĶI Koksnes bionoārdīšanās un aizsardzības laboratorijas pētnieks. Zinātniskās intereses saistītas ar koksnes modificēšanu, kompozītmateriāliem un materiālu ietekmes uz vidi izvērtēšanu.