

Oskars Platnieks

**BIOLOĢISKI NOĀRDĀMI POLIBUTILĒNA
SUKCINĀTA KOKA-PLASTMASAS KOMPOZĪTI
AR UZLABOTĀM EKSPLUATĀCIJAS ĪPAŠĪBĀM**

Promocijas darba kopsavilkums

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Polimērmateriālu institūts

Oskars Platnieks

Doktora studiju programmas “Materiālzinātnes” doktorants

**BIOLOĢISKI NOĀRDĀMI POLIBUTILĒNA
SUKCINĀTA KOKA-PLASTMASAS KOMPOZĪTI
AR UZLABOTĀM EKSPLUATĀCIJAS
ĪPAŠĪBĀM**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

profesors *Dr. sc. ing.*
SERGEJS GAIDUKOVS,

profesors *Ph. D.*
VIJAY KUMAR THAKUR

RTU Izdevniecība

Rīga 2022

Platnieks O. Bioloģiski noārdāmi polibutilēna sukcināta koka-plastmasas kompozīti ar uzlabotām ekspluatācijas īpašībām. Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2022. – 62 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-02” 2022. gada 24. marta lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.1/4.

Materiālu izpēte, sagatavošana un testēšana tika veikta Rīgas Tehniskās universitātes Polimēru materiālu institūtā.



Pētījums veikts Latvijas Zinātnes padomes finansētā projektā “WOODMIMIC” Nr. LZP-2018/1-0136.



<https://doi.org/10.7250/9789934228032>
ISBN 978-9934-22-803-2 (pdf)

PATEICĪBA

Izsaku visdziļāko pateicību savai brīnišķīgajai ģimenei par viņu mīlestību, atbalstu, iedrošinājumu un sapratni.

Esmu neizsakāmi pateicīgs saviem vadītājiem profesoram Sergejam Gaidukovam un profesoram *Vijay Kumar Thakur* par vērtīgajiem padomiem, atbalstu, motivāciju un iedrošinājumu. Sirsnīgu paldies kolēģiem un studentiem par piedalīšanos un ieguldījumu šajā darbā! Paldies recenzentiem par konstruktīvo novērtējumu, ieteikumiem un norādījumiem!

Esmu pateicīgs Rīgas Tehniskajai universitātei, Polimēru materiālu institūtam un Latvijas Zinātnes padomei par visām iespējām, ko man sniedza doktorantūras studiju laikā.

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2022. gada 15. septembrī plkst. 14.30 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr. sc. ing. Uģis Cābulis,

Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts, Latvija

Profesors *Dr. Jordi Puiggali,*

Universitat Politècnica de Catalunya, Spānija

Profesors *Dr. Hom Dhakal,*

University of Portsmouth, Apvienotā Karaliste

APSTIPRINĀJUMS

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

Oskars Platnieks (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts angļu valodā, tā kopējais lappušu skaits ir 135. Promocijas darba kopsavilkums ietver ievadu, trīs nodaļas, secinājumus, 27 attēlus un 11 tabulu, tā kopējais lappušu skaits ir 62. Kopsavilkuma literatūras sarakstā ir 98 nosaukumi.

SATURS

IEVADS	8
Darba mērķis	9
Darba uzdevumi	9
Aizstāvamās tēzes	9
Darba zinātniskā nozīme	9
Darba praktiskā nozīme.....	10
Darba aprobācija <i>Scopus</i> un <i>Web of Science</i> indeksētos rakstos	10
Dalība starptautiskās konferencēs	11
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	13
2. METODISKĀ DAĻA	15
2.1. Materiāli	16
2.2. Pētījumu metodes	17
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	20
3.1. Ilgtspējīgi reciklētas tetra pakas celulozes/poli (butilēna sukcināta) kompozīti – piemēroti aprītes ekonomikai	20
Materiālu pārstrāde un kompozītmateriālu kompozīcijas	20
Kompozīta struktūras īpašību noteikšana.....	21
Pildvielas un matricas mijiedarbības noteikšana.....	23
Mehāniskās īpašības un izturēšana ūdenī.....	23
Kompozītu kristalizācijas procesa raksturojums.....	24
Termiskās stabilitātes raksturojums	25
Viskoelastīgo īpašību raksturojums	26
Kompozītu biodegradācija kompostēšanas apstākļos	27
Kopsavilkums.....	28
3.2. Bioloģiskas izcelsmes poli (butilēna sukcināta)/mikrokristāliskās celulozes/nanofibrilētās celulozes ilgtspējīgi kompozīti: termomehāniskie un bioloģiskās noārdīšanās pētījumi.....	29
Materiālu pārstrāde un kompozītmateriālu kompozīcijas	29
Termiskās īpašības	29
Termomehāniskās un stiepes īpašības.....	31
Kopsavilkums.....	34
3.3. Poli (butilēna sukcināta) un nanofibrilētās celulozes ilgtspējīgu nanokompozītu iegūšana ar koncentrāta metodi	35
Materiālu pārstrāde un kompozītmateriālu kompozīcijas	35
Strukturālās īpašības.....	35
Termiskās īpašības	36
Termiskās stabilitātes raksturojums	37
Bioloģiskās noārdīšanās pētījumi kompostēšanas apstākļos.....	38

Mehāniskās īpašības	39
Kopsavilkums.....	42
3.4. Ilgtspējīgi augstas pildījuma pakāpes celulozes/poli (butilēna sukcināta) kompozīti ar perspektīviem pielietojumiem koksnei līdzīgos materiālos	43
Materiālu pārstrāde un kompozītmateriālu kompozīcijas	43
PBS/MCC kompozītu ķīmiskā modifikācija.....	43
Termiskās īpašības	44
Struktūra un morfoloģijas raksturojums.....	46
Termomehāniskās īpašības.....	48
Mehāniskās īpašības.....	49
Bioloģiskā noārdīšanās kompostēšanas apstākļos.....	50
Kopsavilkums.....	51
4. KOMPOZĪTU MATERIĀLA ĪPAŠĪBAS. PĀRSKATS.....	53
5. SECINĀJUMI	55
Literatūra un informācijas avoti	56

SAĪSINĀJUMI

<i>AFM</i>	atomu spēka mikroskopija
<i>APTES</i>	3-aminopropiltriētoksisilāns
<i>APTMS</i>	3-aminopropiltrimetoksisilāns
<i>CDI</i>	karbodiimīds
<i>CNC</i>	celulozes nanokristāls
<i>DMA</i>	dinamiski mehāniskā analīze
<i>DSC</i>	diferenciāli skenējošā kalorimetrija
<i>DTG</i>	atvasināts svara zudums
<i>EST</i>	alifātiskais esteris
<i>FTIR</i>	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
<i>HDPE</i>	augsta blīvuma polietilēns
<i>LDPE</i>	zema blīvuma polietilēns
<i>MAH</i>	maleīnskābes anhidrīds
<i>MCC</i>	mikrokristāliskā celuloze
<i>NFC</i>	nanofibrilēta celuloze
<i>PBAT</i>	poli (butilēna adipāta tereftalāts)
<i>PBS</i>	poli (butilēna sukcināts)
<i>PCL</i>	polikaprolaktons
<i>PE</i>	polietilēns
<i>PET</i>	poli (etilēna tereftalāts)
<i>PHA</i>	polihidroksiamīds
<i>PHB</i>	polihidroksibutirāts
<i>PLA</i>	polilaktīds
<i>PMDI</i>	polimēru difenilmetāna diizocianāts
<i>PP</i>	polipropilēns
<i>rCell</i>	reciklēta celuloze
<i>SEM</i>	skenējošā elektronu mikroskopija
<i>TGA</i>	termogravimetriskā analīze
<i>vol.%</i>	tūpuma daļa procentos
<i>wt.%</i>	masas daļa procentos
<i>WPC</i>	koka plastmasas kompozītmateriāls

IEVADS

Plastmasas preču piesārņojuma uzkrāšanās ir kļuvusi par vienu no galvenajiem 21. gadsimta izaicinājumiem. Bioloģiski noārdāmie un bioloģiskas izcelsmes polimēru materiāli ir izstrādāti, lai atrisinātu ilgtspējības jautājumus un saglabātu tīru nepiesārņotu vidi. Šie polimēri kļūst par neatņemamu pasaules tirgus daļu, tāpēc ir nepieciešami atbilstoši pētījumi, lai ražotu kompozītmateriālus ar vēl augstākām īpašībām un pielāgotos pieaugošajam patērētāju pieprasījumam. Iespēja iegūt plastmasu no atjaunojamās biomasas un reciklētiem izejmateriāliem, piemēram, mežsaimniecības un lauksaimniecības atkritumiem, blakusproduktiem un pat īpaši kultivētām kultūrām, var izmainīt daudzas nozares. Koka-plastmasas kompozītmateriāli (*WPC*), iepakojuma, automobiļu, lauksaimniecības un biomedicīnas materiāli ir daži no daudzsoļākajiem lietojumiem. Lētu celulozes materiālu pievienošana var samazināt izmaksas un uzlabot mehāniskās, barjeras īpašības un paātrināt bioloģisko noārdīšanos. Pretēji izplatītajam uzskatam, šīs plastmasas, piemēram, poli (butilēna sukcināts) (*PBS*), normālā vidē un lietošanas scenārijos nesadalās, bet prasa ievietošanu augsnē un saskari ar mikroorganismiem. Tādējādi izstrādātie materiāli atbilst nozaru vajadzībām, tāpēc to ražošanas apjomus var palielināt.

Promocijas darbā ir parādīta *PBS*/celulozes kompozītmateriālu izstrāde no ilgtspējīgām izejvielām. Reciklētas celulozes, mikrocelulozes un nanocelulozes izmantošana tiek pētīta, izklāstot katras pildvielas ietekmi un lietojuma perspektīvas. Tika pētīta celulozes ķīmiskā modifikācija saderības uzlabošanai ar polimēra matricu, kā alternatīvu izmantojot fizikālas virsmas pārklāšanas metodi. Reciklētas celulozes pildvielai ir liels potenciāls kā lētai un ilgtspējīgai izejvielai. Celulozes pārstrāde nanošķīdendrās ļauj iegūt izcilas īpašības, ko var izmantot modernos, viedos lietojumos, vienlaikus nezaudējot *PBS* spēju bioloģiski noārdīties. Dinamiski mehāniskā analīze parāda, ka kompozītos celulozes stiegrojums paaugstinātā temperatūrā saglabā mehānisko veiktspēju un materiāls nekļūst mīksts (kā tīrs polimērs). Plašais pētīto pildvielu un pildījuma pakāpju klāsts ļauj izvēlēties optimālu kompozītmateriālu sastāvu.

Promocijas darba gaitā optimizēta *PBS*/nanocelulozes kompozītmateriālu sagatavošanas metode, izmantojot augsta pildījuma koncentrātu, lai samazinātu organisko šķīdinātāju izmantošanu. Koncentrāta izmantošanas process ir saderīgs un pielāgojams tādām rūpnieciskām ražošanas metodēm kā ekstrūzija un liešana. Šāds process ir ne tikai efektīvāks, bet arī dod vienmērīgu pildvielas izkliedi un augstākas mehāniskās īpašības.

Bioloģiskā noārdīšanās tika plaši pētīta kompostēšanas apstākļos. Visi pārbaudītie paraugi augsnē sadalījās trīs mēnešu laikā. Kalorimetrija un infrasarkanā spektroskopija apstiprināja sagatavoto kompozītmateriālu bioloģiskās noārdīšanās procesu. Iegremdēšana ūdenī tika pētīta istabas temperatūrā, lai pierādītu paraugu stabilitāti. Sagatavoto materiālu kvalitāte tika pārbaudīta, izmantojot šķidrā slāpekli iegūtu lūzuma virsmu un analizējot to ar skenējošo elektronu mikroskopiju.

Darba mērķis

Izstrādāt bioloģiski noārdāmus polibutilēna sukcināta/celulozes kompozītmateriālus no ilgtspējīgiem resursiem ar uzlabotām ekspluatācijas īpašībām.

Darba uzdevumi

1. Iegūt koksnei līdzīgus ilgtspējīgus koka polimēru kompozītmateriālus, izmantojot reciklētu celulozi, mikrocelulozi, nanocelulozi un bioloģiskas izcelsmes polibutilēna sukcinātu.
2. Salīdzināt mikrocelulozes un nanocelulozes kompozītus, kas iegūti ar šķīduma un kausējuma sajaukšanas pārstrādes tehnoloģiju.
3. Izpētīt iegūto celulozes kompozītu stiepes, termomehāniskās, termiskās un bioloģiskās noārdīšanās īpašības.
4. Izvēlēties un izvērtēt dažādas celulozes kompozītu modifikācijas un savietošanas metodes.
5. Uzlabot celulozes kompozītmateriālu ekspluatācijas īpašības.

Aizstāvamās tēzes

1. Augstas pildījuma pakāpes ilgtspējīgus PBS/celulozes kompozītmateriālus var pagatavot ar šķīduma, kausējuma un koncentrāta metodi.
2. Koncentrāta metode PBS/nanocelulozes kompozītmateriālu sagatavošanai ir ilgtspējīgāka un piemērotāka par šķīduma un kausējuma metodi.
3. Celulozes ķīmiskā modifikācija var ievērojami uzlabot PBS kompozītmateriālu ekspluatācijas (termiskās, stiepes, termomehāniskās) īpašības.
4. PBS/celulozes kompozītu bioloģiskā noārdīšanās var tikt pielāgota ar celulozes veidu, ķīmiskajām modifikācijas metodēm un celulozes pildvielas daudzumu.

Darba zinātniskā nozīme

1. Ilgtspējīgu bioloģiski noārdāmu kompozītu demonstrēšana kā alternatīva fosilajām plastmasām lietojumos, kuros nepieciešamas augstas materiāla īpašības.
2. Ar piedāvātajiem celulozes ķīmiskās modifikācijas veidiem var pielāgot PBS/celulozes kompozītmateriālu ekspluatācijas īpašības.
3. Izstrādātas metodes PBS/celulozes kompozītmateriālu izgatavošanai ar kausējuma, šķīduma un koncentrāta procesu.

Darba praktiskā nozīme

1. Izstrādātos ilgtspējīgos PBS/celulozes kompozītmateriālus var izmantot kā bioloģiski noārdāmus pārtikas iepakojumus, galda piederumus, koka dēļu imitācijas, mulčas plēves u. tml., lai aizstātu fosilos, bioloģiski nesadalāmos poliolefīnus un *WPC*.
2. Izstrādāto koncentrāta metodi var izmantot PBS/nanocelulozes kompozītu ražošanai lielos apjomos.
3. Papīra, kartona un lauksaimniecības atkritumi var būt ilgtspējīgi celulozes avoti PBS kompozītmateriālu izgatavošanai.

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

Literatūras apskats

1. **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, V. K. Thakur, A. Barkane, S. Beluns, Bio-based poly (butylene succinate): Recent progress, challenges and future opportunities. *European Polymer Journal* 161 (2021) 110855.

3.1. nodaļa

2. **O. Platnieks**, A. Barkane, N. Ijudina, G. Gaidukova, V. K. Thakur, S. Gaidukovs, Sustainable tetra pak recycled cellulose/Poly(Butylene succinate) based woody-like composites for a circular economy. *Journal of Cleaner Production* 270 (2020) 122321, doi:10.1016/j.jclepro.2020.122321.

3.2. nodaļa

3. **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, A. Barkane, A. Sereda, G. Gaidukova, L. Grase, V. K. Thakur, I. Filipova, V. Fridrihsone, M. Skute, M. Laka, Bio-based poly(butylene succinate)/microcrystalline cellulose/nanofibrillated cellulose-based sustainable polymer composites: Thermo-mechanical and biodegradation studies. *Polymers* 12 (7) (2020) 1472, doi:10.3390/polym12071472.

3.3. nodaļa

4. **O. Platnieks**, A. Sereda, S. Gaidukovs, V. K. Thakur, A. Barkane, G. Gaidukova, I. Filipova, A. Ogurcovs, V. Fridrihsone, Adding value to poly (butylene succinate) and nanofibrillated cellulose-based sustainable nanocomposites by applying masterbatch process. *Industrial Crops and Products*, 169 (2021) 113669, doi:10.1016/j.indcrop.2021.113669.

3.4. nodaļa

5. **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, A. Barkane, G. Gaidukova, L. Grase, V. K. Thakur, I. Filipova, V. Fridrihsone, M. Skute, M. Laka, Highly loaded cellulose/poly (butylene succinate) sustainable composites for woody-like advanced materials application. *Molecules*, 25 (1) (2020) 121, doi:10.3390/molecules25010121.
6. S. Gaidukovs, **O. Platnieks**, G. Gaidukova, G. O. Starkova, A. Barkane, S. Beluns, V. K. Thakur, Understanding the Impact of Microcrystalline Cellulose Modification on Durability and Biodegradation of Highly Loaded Biocomposites for Woody Like

Materials Applications. Journal of Polymers and the Environment, 30 (4) (2022) 1435–1450, doi:10.1007/s10924-021-02291-3.

Citi zinātniskie raksti šajā pētījumu virzienā

1. N. Neibolts, **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, A. Barkane, V. K. Thakur, I. Filipova, G. Mihai, Z. Zelca, K. Yamaguchi, M. Enachescud, Needle-free electrospinning of nanofibrillated cellulose and graphene nanoplatelets based sustainable poly (butylene succinate) nanofibers. *Materials Today Chemistry* 17 (2020) 100301, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100301.
2. **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, N. Neibolts, A. Barkane, G. Gaidukova, V. K. Thakur, Poly(butylene succinate) and graphene nanoplatelet-based sustainable functional nanocomposite materials: structure-properties relationship. *Materials Today Chemistry* 18 (2020) 10035, doi: 10.1016/j.mtchem.2020.100351.
3. G. Gaidukova, **O. Platnieks**, A. Aunins, A. Barkane, C. Ingrao, S. Gaidukovs, Spent coffee waste as a renewable source for the production of sustainable poly(butylene succinate) biocomposites from a circular economy perspective. *RSC Advances* 11 (30) (2021) 18580-18589, doi: 10.1039/D1RA03203H.

Dalība starptautiskās konferencēs

1. **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, N. Ijudina, Use of recycled cellulose filler from Tetra Pak® packaging waste for melt processing by kinetic mixer of polybutylene succinate based composites. *Baltic Polymer Symposium 2018*, Jurmala, Latvia, September 12–14.
2. **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, N. Ijudina, Polybutylene Succinate and Recycled Cellulose Filler Composites. *Materials Science and Applied Chemistry 2018*, Riga, Latvia, October 26.
3. **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, V. K. Thakur, I. Filipova, Sustainable Graphene, Nanocellulose and Bio-based Polybutylene Succinate Composites. *Graphene Week 2018*, Donostia/San Sebastian, Spain, September 10–14.
4. **O. Platnieks**, N. Neibolts, S. Gaidukovs, A. Barkane, V.K. Thakur, I. Filipova, V. Fridrihsone, M. Enachescu, Z. Zelca, Characterization of electrospun nanofibers of poly(butylene succinate) blends with nanofibrillated cellulose. *Baltic Polymer Symposium 2019*, Vilnius, Lithuania, September 18–20.
5. **O. Platnieks**, A. Barkane, V.K. Thakur, I. Filipova, V. Fridrihsone, S. Gaidukovs, Wood-like biobased and biodegradable polybutylene succinate microcellulose composites. *The Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials 2019*, Riga, Latvia, October 9–11.
6. **O. Platnieks**, N. Neibolts, S.Gaidukovs, V.K. Thakur, I. Filipova, Polybutylene Succinate/Cellulose/Graphene Composites. *Materials Science and Applied Chemistry 2019*, Riga, Latvia, October 24.

7. **O. Platnieks**, S. Gaidukovs, Nanofibrillated cellulose modification methods for potential polymer-based aerogel fabrication. *International Conference on Aerogels for Biomedical and Environmental Applications 2020*, Santiago de Compostela, Spain, February 18–20.
8. **O. Platnieks**, A. Sereda, S. Gaidukovs, Enhanced dispersion of nanofibrillated cellulose in poly (butylene succinate) matrix via combination of solvent casting and melt blending for functional green nanocomposites. *1st International Greenering conference*, Costa da Caparica, Portugal, 2021 February 15–16.

1. LITERATŪRAS APSKATS

PBS bieži tiek salīdzināts ar PE un prezentēts kā bioloģiski noārdāma alternatīva. PBS ir mīksts un elastīgs puskrīstālisks poliesteris, tā kušanas temperatūra ir aptuveni 110 °C līdz 115 °C, siltuma novirzes temperatūra – 95 °C. Bet komerciālās variācijas ar piedevām vai kopolimēru struktūru var būt ar ievērojami zemāku temperatūru. Atšķirības starp PBS īpašībām rodas, sajaucot PBS kopolimērus ar PBS ražotāja mārketinga un atšķirīgu ražošanas piedevu dēļ, piemēram, polimēra ķēdes pagarinātāju lietojums. Molekulmasa zem 1×10^5 g/mol raksturīga zemas kvalitātes polimēram, kas ir trauslāks, savukārt augstāka molekulmasa piešķir PBS izcila īpašības, kas piemērotas ekstrūzijai, plēves pūšanai un liesānai [1]. Xu u. c. ziņoja, ka PBS sasniedz piemērotas īpašības plēves pūšanai, ja molekulmasa ir aptuveni $1,8 \times 10^5$ g/mol [1].

Lieliskas mehāniskās īpašības, izcila termiskā stabilitāte, augstu siltuma novirzes temperatūru un pārstrādājamība, kas saderīga ar rūpniecības standarta metodēm, padara PBS par komerciāli bioloģiski noārdāmu alternatīvu fosilajiem polimēriem. PBS ir drošs saskarē ar pārtiku, kurai nepieciešami plastmasas iepakojumi, un tā augstā siltuma novirzes temperatūra piemērota saskarei ar karstiem dzērieniem [2]. Salīdzinoši lielo blīvumu ($1,25 \text{ g/cm}^3$) var uzskatīt par PBS trūkumu, savukārt zemāka kušanas temperatūra ir nozīmīga enerģijas patēriņa samazināšanai materiāla kausējuma pārstrādē.

Globālā mērogā bioloģiskas izcelsmes plastmasas ražošana ir pārsniegusi 2 miljonus tonnu, un paredzams, ka līdz 2024. gadam tiks sasniegtas 3 miljoni tonnas [3]. Kopumā tās veido mazāk kā 1 % no pasaules plastmasas ražošanas apjoma gadā, kas pārsniedz 400 miljonus tonnu [4]. Apmēram 55 % no bioloģiski ražotu plastmasu ir arī bioloģiski noārdāmas, no kurām ievērojamākās ir PLA, PBAT, PBS, PCL, PHA un cietes maisījumi [3]. PBS komerciālo ražošanu aizsāka Showa Denko (Japāna) ar zīmolu *Bionolle*TM, ko viņi ražoja no 1993. līdz 2016. gadam, kad uzņēmums pārtrauca ražošanu, atsaucoties uz aizkavēšanos vides regulu un likumdošanas ieviešanā plastmasas iepakojumu maisīšos [5]. Korporācija “Mitsubishi Chemical” (Japāna) 2003. gadā sāka PBS ražošanu ar zīmolu *GS Pla*TM, kas tika ražots no fosiliem avotiem, savukārt 2015. gadā Taizemē sadarbībā ar PTT “Public Company Limited” tika atklāta bioloģiskas izcelsmes PBS ražota (50 % no izejvielām) komerciāla ražotne Taizemē, izmantojot zīmola nosaukumu *BioPBS*TM [6, 7]. Pēdējā desmitgadē PBS ražotnes tika uzceltas Ķīnā (*Hexing Chemical* un *XinFu Pharmaceutical*) un Korejā (*Ire Chemical* un *SK Polymers*) [7, 8]. Ieviešot jaunas tehnoloģijas, tiek lēsts, ka pilnībā bioloģiski ražota PBS ražošanai būs vismaz par 15–20 % mazāka ietekme uz vidi un enerģijas patēriņu, salīdzinot ar fosilas izcelsmes patēriņa plastmasām, ja apskata pilnu produkta dzīves ciklu [9].

Baktērijas un sēnītes var noārdīt alifātiskos poliesterus, ieskaitot PBS. Ražotāji iesaka izmantot kompostēšanas apstākļus, kuros temperatūra ir augstāka par 30 °C, savukārt PBS bioloģiskās noārdīšanās pētījumos parasti tiek izmantota temperatūra no 58 °C līdz 65 °C kombinācija ar augstu ūdens saturu augsnē [10]. Kim u. c. ziņoja par PBS bioloģisko noārdīšanos dabīgā augsnē 60 °C temperatūrā, kas izraisīja aptuveni 10 % masas zudumu 120 dienu laikā [11]. Pētījumā, kurā izmantoja komposta augsni ar 30 °C temperatūru, tika ziņots par aptuveni 30 % masas zudumu 180 dienu laikā, un autori arī atzīmēja, ka dzūtas

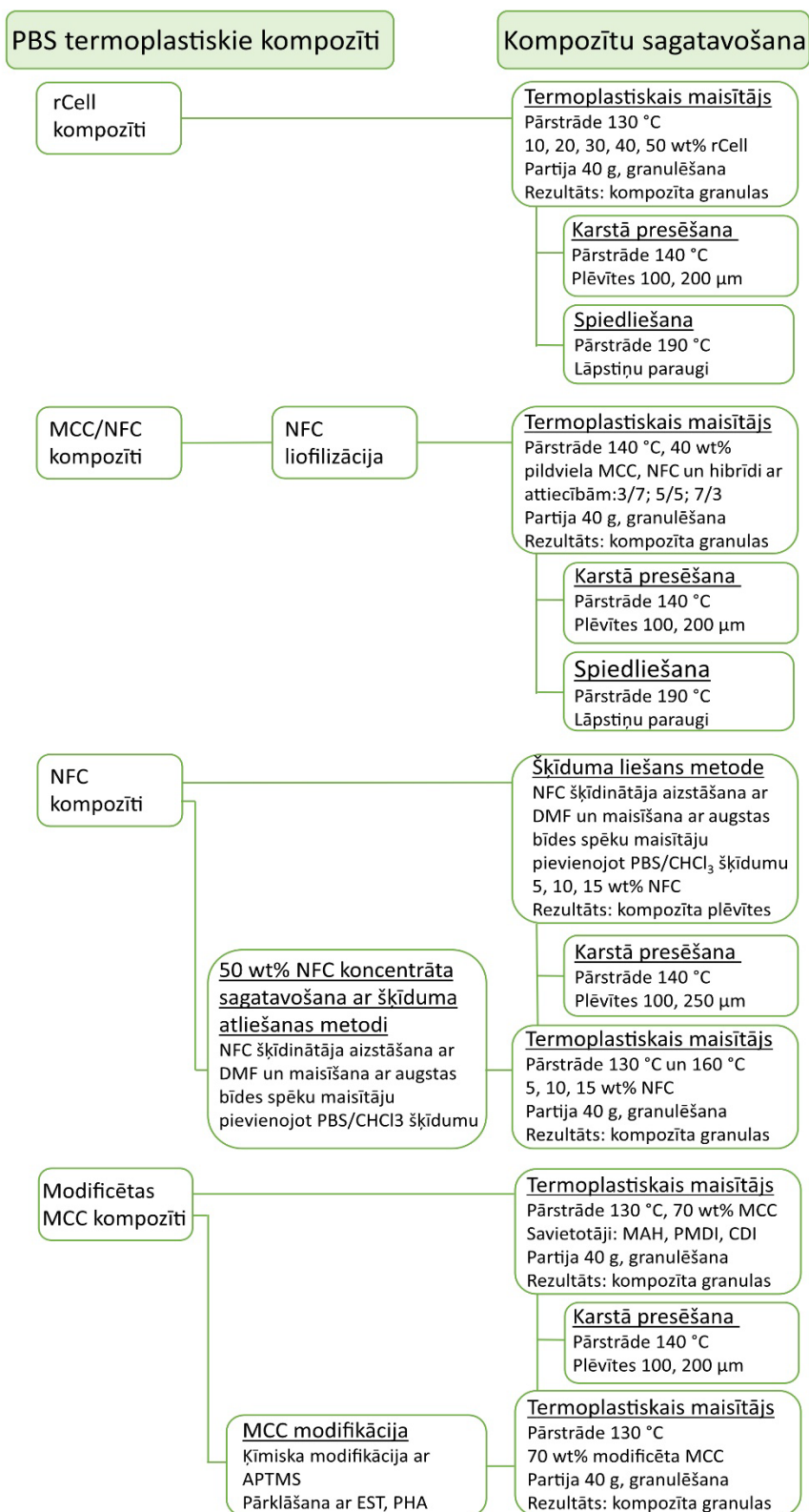
šķiedru pievienošana ievērojami paātrināja noārdīšanos [12]. Savukārt, kombinējot komposta augsni ar 58 °C temperatūru, tika panākta pilnīga PBS noārdīšanās aptuveni 100 dienu laikā [13]. To apstiprināja citi autori, izmantojot izdalītā oglekļa dioksīda analīzi, kompostēšanas apstākļos un 58 °C [14]. *Cho* u. c. pētīja PBS noārdīšanos atkritumu poligonos un secināja, ka PBS noārdīšanās ir salīdzinoši lēna, bet tādas pirmapstrādes metodes kā termiskā, fermentatīvā, ultraskaņas apstrāde un pielāgotu mikroorganismu lietošana ievērojami uzlabo sadalīšanās ātrumu [15]. Ir pētījumi, kuros ziņots, ka PBS noārdās jūras vidē, kas ir patiesi izcila īpašība, lai samazinātu jūras piesārņojumu [10]. Diemžēl tika ziņots, ka PBS degradācija ir salīdzinoši lēna – aptuveni 2 % no masas apskatītajā divu līdz trīs mēnešu laika periodā [16, 17].

PBS piemīt tādas būtiskas īpašības kā laba mehāniskā veiktspēja, augsta elastība un pagarinājums, kas var pārsniegt 200 %, laba termiskā stabilitāte un apstrādājamība, ieskaitot ķīmisko izturību [18, 19]. Šo īpašību kombinācija padara PBS īpaši pievilcīgu polimēru kompozītmateriālu izgatavošanai [20–22]. Pildvielas pievienošana var selektīvi palielināt gāzes barjeras īpašības, nodrošināt lielāku stingrību un pat samazināt materiālu izmaksas [23]. Bioloģiskā pārpilnība, atjaunojamība, bioloģiskās noārdīšanās spējas un zems blīvums ir organisko pildvielu popularitātes pamatā [24]. *Mochane* u. c. ziņoja, ka PBS/dabisko šķiedru kompozīti piedāvā ievērojamas priekšrocības, piemēram, samazina piesārņotāju emisiju un palielina patērētās enerģijas atgūšanu [25]. Autori uzsvēra, ka būtisks trūkums, kas saistīts ar šādu kompozītu lietošanu, ir uzliesmojamība. *Xiao* u. c. pārskata rakstā analizēja PBS kompozītu ugunsdrošību [26]. Autori ziņoja, ka pastāv vairākas pieejas, lai uzlabotu uguns izturību, piemēram, neorganiskas pildvielas magnija hidroksīds, grafīts, ogleklis un organiskais lignīns. Turklāt interese ir radījusi daudzsološa amonija polifosfāta un melamīna kombinācija [26]. Lielākā daļa no šīm piedevām būtiski neietekmē lietojumu, jo tās nav toksiskas un neietekmē bioloģisko noārdīšanos.

Vieglus iepakojuma materiālus un plēves ir sarežģīti reciklēt [27]. Šie produkti bieži nonāk atkritumu poligonos, augsnē, mežā vai okeānā, radot lielu piesārņojumu, no kura var izvairīties, izmantojot bioloģiski noārdāmu plastmasu. Plastmasas paliekas augsnē var ievērojami samazināt ražu un ilgtermiņā veicināt pārtikas piegādes problēmas [28]. Kad ir izveidojušās mikroplastmasas, tās ir gandrīz neiespējami savākt no augsnes vai ūdens, un tās šādā veidā paliks simtiem gadu. To ietekme uz cilvēkiem un dzīvniekiem tiek tikai pētīta, tomēr satraucošais pieaugošā piesārņojuma apjoms dabā ir mudinājis izstrādāt jaunu vides politiku un likumus [29].

Katru gadu tiek ieviesti jauni bioplastmasas lietojumi, un tā rezultātā palielinās tirgus apjoms [2, 30, 31]. Ražotāji un zinātnieki ir prezentējuši salīdzinājumus ar fosilajām patēriņa plastmasām. Iegūtie rezultāti parāda lielisku iespēju aizstāt esošās patēriņa plastmasas ar biodegradējamām alternatīvām [30–32]. Ražotāji, piemēram, *Mitsubishi Chemicals*, ir ieteikuši PBS izmantot galvenokārt pārtikas iepakojumu un lauksaimniecības nozarēs [32]. Demonstrēti arī PBS lietojumi biomedicīnas nozarē, piemēram, audu atjaunošanai, zāļu piegādei un implantiem [21, 33, 34]. Nevajadzētu aizmirst arī par tādām lielām nozarēm kā automobiļu rūpniecība, kur ražotāji cenšas attīstīt ilgtspējīgu ražošanu [35].

2. METODISKĀ DAĻA



2.1. att. Eksperimentālā darba struktūra.

2.1. Materiāli

Polimērs

Poli (butilēna sukcināts) (PBS), kas tika izvēlēts pētījumam, bija *BioPBS™ FZ71PB®* (PTT MCC Biochem Company Ltd), kas pēc ražotāja datiem satur 50 % bioloģiskas izcelsmes izejvielu, turklāt tam piemīt spēja bioloģiski noārdīties kompostā [2]. PBS ir termoplastisks polimērs. Bioloģiskais saturs ir iegūts no dzintarskābes. PBS raksturīgā kušanas temperatūra ir 115 °C, blīvums – 1,26 g/cm³, kausējuma indekss – 22 g/10 min (2,16 kg, 190 °C). Pēc ražotāja raksturojuma *FZ71* ir elastīgs, lokans, puskrīstālisks poliesteris ar lieliskām īpašībām, kas piemērotas liešanai, ekstrūzijai un laminēšanai. To var lietot saskarē ar pārtiku un karstiem dzērieniem. Turklāt PBS ir kompostējams augsnē, poligonos un mājās, savukārt ieteicamā komposta temperatūra ir vismaz 30 °C.

Reciklēta celuloze

Reciklētā celuloze (rCell) tika saņemta no *TetraPak®* pārstrādes rūpniecības uzņēmuma kā reciklētas celulozes masa, kas rūpnieciski tehnoloģiskās apstrādes laikā tika atdalīta no alumīnija un polimēru sastāvdaļām. Celuloze tika samalta ar *Retsch* smalcinātāju *SM300*. Pirmais smalcināšanas cikls tika veikts, izmantojot 4 mm sietu, otrais cikls – 250 µm sietu. Smalcinātājs tika pildīts manuāli, rotācijas ātrums tika iestatīts pie 1500 apgr./min. rCell ir šķiedru tipa pildviela, ko raksturo vidējais garums – 200 µm, vidējais platumš – 20 µm.

Mikrokrīstāliskā celuloze

Mikrokrīstāliskā celuloze (MCC) tika iegūta no balinātas skujuķoku celulozes (*Metsä Botnia AB*), sekojot procedūrai literatūras avotā [76]. Atbilstoši šai metodei celuloze tika piesūcināta ar termokatalītiskās noārdīšanas katalizatoru – vāju sālsskābes šķīdumu (0,05 %), un izmantotā attiecība bija 1 : 20. Pēc liekā šķīduma izspiešanas celulozi termiski apstrādāja 120 °C temperatūrā līdz sausam stāvoklim. Tas veicināja celulozes amorfās fāzes iznīcināšanu, savukārt krīstāliskā fāze palika gandrīz neskarta. Polimerizācijas pakāpe samazinājās un sasniedza tā saukto izlīdzināšanās polimerizācijas pakāpi (*LODP*), kas celulozes gadījumā bija ~ 250 vienības [77]. Pēc tam daļēji degradētā celuloze tika sasmalcināta lodīšu dzirnavās “*U.S. Stoneware Jar Mill 755RMVI*” (ASV) ar mainīgu ātrumu. Tika izmantota cilindriska malšanas pildviela no korunda 2,1 cm × 2,1 cm; piepildījuma koeficients 1 kg/L; malšanas laiks ~ 15 h. Rezultātā tika iegūts mikrokrīstālisks celulozes pulveris. Iegūto MCC daļiņu vidējais izmērs noteikts ar SEM, un tas ir no 10 µm līdz 40 µm. Zeta potenciāls iegūtajām MCC daļiņām ir 16,9 mV.

Nanofibrilēta celuloze

Nanofibrilēta celulozes (NFC) gela veida dispersija ūdenī (11 wt.%) tika sagatavota, izmantojot mehānisku apstrādi ar iepriekš aprakstīto termokatalītisko metodi. NFC izgatavošana ir līdzīga MCC procesam, bet ietver ūdens pievienošanu pēc žāvēšanas un celulozes mitru malšanu (MCC gadījumā sausa malšana) 15 stundas. NFC fibrillu garums bija no 200 nm līdz 550 nm ar vidējo vērtību ap 350 nm, mērījumi tika veikti, izmantojot dinamisko gaismas izkliedi (*Malvern Nano ZS-90*). Fibrillu diametrs tika iegūts no AFM ar izmēriem robežās no 15 nm līdz 50 nm.

Citas ķīmiskās vielas

Laboratorijas standarta sāļsskābe, hloroforms un N, N-dimetilformamīds (DMF) tika nopirkti *Merck KGaA* (Darmštate, Vācija). *Carbodilite® HMV-15CA* tika nopirkts *Nisshinbo Chemical Inc.* (Japāna). Karbodilīts satur karbodiimīda (CDI) grupu, kas darbojas kā ķēdes pagarinātājs un hidrolīzes stabilizators. *Addapt® BioWet 25 L* ir šķīdinātājus nesaturoša, viegli bioloģiski noārdāma virsmaktīvā viela, kas satur polihidroksiamīdus (PHA). *Addapt® Ester 80DA* ir ūdenī un šķīdinātājā šķīstošs sintētiskais, alifātiskais esteris (EST). Gan *BioWet 25 L*, gan *Ester 80DA* tika nopirkti *Adapt Chemicals B. V.* (Nīderlande). 3-aminopropiltrimetoksisilāns (APTMS), maleīnskābes anhidrīds (MAH) un etiķskābe tika nopirkti *Sigma-Aldrich* (Vācija). Polimēru difenilmetāna diizocianāts *IsoPMDI 92140* (PMDI) tika nopirkts *BASF* (Vācija).

2.2. Pētījumu metodes

Dinamiskā gaismas izkliede

Zeta potenciāls un daļiņu izmērs tika noteikti ar *Zeta Sizer Nano ZS90* (*Malvern*, Lielbritānija) 0,05 wt.% suspensijai destilētā ūdenī.

Optiskā mikroskopija

rCell daļiņu izmēri tika noteikti, izmantojot optisko mikroskopu *Leica DMR* (*Leica Microsystems*, Vācija) ar 5x, 10x palielinājumu. Daļiņu garuma un platuma izmēru mērījumiem tika izmantota programmatūra *Leica Image Suite™*.

Diferenciāli skenējošā kalorimetrija

Kalorimetrijas testos tika izmantota *Mettler DSC-1* iekārta. Paraugi ar svaru aptuveni 10 mg tika skenēti sildīšanas un dzesēšanas režīmos no 30 °C līdz 150 °C slāpekļa atmosfērā. Sildīšanas un dzesēšanas ātrums tika iestatīts uz 10 °C/min, un pirms atdzesēšanas un otrās sildīšanas paraugi tika turēti nemainīgā temperatūrā piecas minūtes. Kristalizācijas un kušanas temperatūra, entalpijas, kristāliskums tika aprēķināti, ņemt vērā eksperimentālās sildīšanas un dzesēšanas līknes. PBS un kompozītu kušanas pīķa kristāliskums tika aprēķināts, izmantojot šādu vienādojumu:

$$\chi_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o(1 - W_{Cel})} \times 100 \%, \quad (1)$$

kur: ΔH_m atbilst parauga izmērītajai kušanas kristalizācijas entalpijai; ΔH_m^o – 100 % kristāliska polimēra teorētiskā kušanas entalpija (110,5 J/g atbilstoši PBS no literatūras [36]), W_{Cel} – celulozes pildvielas masas daļa sastāvā.

PBS un kompozītu kristalizācijas pīķa kristāliskums tika aprēķināts, izmantojot šādu vienādojumu:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^o(1 - W_{Cel})} \times 100 \%, \quad (2)$$

kur ΔH_c atbilst parauga izmērītajai dzesēšanas pīķa kristalizācijas entalpijai.

Termogravimetriskā analīze

Termogravimetriskie testi tika veikti ar *Mettler TG50* instrumentu. Paraugi, kuru svārs ir aptuveni 10 mg, tika uzkaršēti gaisa atmosfērā līdz 800 °C. Materiāla termiskā stabilitāte tika

novērtēta pēc svāra zuduma sildīšanas līknēm. Svāra zudums tika aprēķināts saskaņā ar *ASTM D3850*, izmantojot *Mettler* oriģinālo programmatūru.

Hidrostatiskā blīvuma noteikšanas metode

Blīvums d tika noteikts, nosverot materiālu gaisā un etanolā, izmantojot *Sartorius KB BA 100* elektroniskos svarus, kas aprīkoti ar *Sartorius YDK 01* hidrostatiskā blīvuma mērīšanas komplektu. PBS un kompozītu praktiskais blīvums tika aprēķināts, izmantojot šādu vienādojumu:

$$d_p = \frac{m_a(d_{EtOH} - 0,00120)}{0,99983(m_a - m_s)} + 0,00120, \quad (3)$$

kur: m_a – parauga izmērītā masa gaisā atmosfērā; m_s – parauga izmērītā masa, kad paraugs ir iegremdēts etanolā; d_{EtOH} – etanola blīvums, kas tika mērīts ar aerometru.

Kompozītmateriālu teorētiskais blīvums tika aprēķināts, izmantojot šādu vienādojumu:

$$d_t = d_{Cel}\varphi_{Cel} + d_{PBS}(1 - \varphi_{Cel}), \quad (4)$$

kur: d_{Cel} – celulozes blīvums $1,50 \text{ g cm}^{-3}$ no avota [37]; φ_{Cel} – celulozes tilpuma daļa paraugā; d_{PBS} – eksperimentālais PBS blīvums. Katram materiālam tika testēti vismaz 10 paralēlie paraugi.

Vickera mikrociētība

Vickera mikrociētība tika mērīta ar *Vickers M-17 1021* iekārtu, kas aprīkota ar optiskā mikroskopa objektīva palielinājumu 4 reizes, pielikto slodzi $0,20 \text{ kg}$ un sloģošanas laiku 20 s . PBS un kompozītmateriālu Vickera mikrociētība tika aprēķināta, izmantojot šādu vienādojumu:

$$H_V = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \frac{P \cdot g}{(d \cdot k \cdot n / 1000)^2}, \quad (5)$$

Kur: α – dimanta piramīdas starpskaldu leņķis (136° no ierīces specifikācijas); P – izmantotā iespaiduma slodze kilogramos; g – brīvās krišanas paātrinājums ($9,07 \text{ m/s}^2$); d – iespaiduma vidējais diagonāles garums; k – no pieliktā svāra atkarīgs korekcijas koeficients ($1,00$ no specifikācijas pie svāra $0,20 \text{ kg}$); n – korekcijas koeficients izmantotajam objektīva palielinājumam ($1,30$ no specifikācijas).

Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija pavājinātās pilnīgās atstarošanas režīmā

FTIR tika izmantots, lai izpētītu sagatavoto kompozītu sastāvdaļu mijiedarbību un celulozes modifikācijas procesu. Kompozītu *FTIR* spektri tika iegūti ar izšķirtspēju 4 cm^{-1} uz *Nicolet 6700 (ThermoScientific, Vācija)* ar mērījuma diapazonu $800\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Katram paraugam tika veikti 16 mērījumi un parādīts ir vidējais spektrs; mērījumu kļūda – 1% .

Dinamiski mehāniskā analīze

Spēka un pārvietojuma amplitūdas, kā arī fāžu nobīdes tika noteiktas ar dinamiski mehānisko analizatoru *Mettler DMA/SDTA861e*. Paraugi tika testēti temperatūras intervālā no $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ līdz $80 \text{ }^\circ\text{C}$, pieliktais spēks – 5 N , pagarinājums – $10 \mu\text{m}$, frekvence – 1 Hz , sildīšanas ātrums – $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$, izmantojot stiepes režīmu. Paraugi dimensijas mērījumiem tika sagatavotas attiecīgi $8,50 \text{ mm}$ gari, $4,00 \text{ mm}$ plati un $0,15 \text{ mm}$ biezi, iepriekš kondicionēti 50% relatīvajā mitrumā istabas temperatūrā 24 stundas.

Skenējošā elektronu mikroskopija

Pildvielas dispersijas polimēru matricā tika analizēta, izmantojot *Phenom Desktop SEM* (ASV), lai iegūtu attēlus 3.1. nodaļa ar 10 kV sprieguma iestatījumu. Mērījumiem izmantoto PBS/rCell paraugu virsmu lūzumi tika sagatavoti šķidrā slāpekļī. Virsmas pārklājums netika uzklāts.

SEM Hitachi galda mikroskops *TM3000* (Japāna) tika izmantots, lai iegūtu attēlus 3.2. un 3.4. nodaļai. Paraugi tika lauzti šķidrā slāpekļī un izmantoti bez tālākas apstrādes, lai iegūtu attēlus dažādos palielinājumos tika pielikts spriegumus 10–15 kV.

MCC pulvera paraugam (2.1. nodaļa) tika izmantota *TS Vega Tesca5136M* (Čehija) ar spriegumu 15 kV. Virsmas pārklājums netika uzklāts.

Tescan Mira\LMU (Čehija) tika izmantots, lai vizualizētu nanokompozītu virsmas lūzuma morfoloģiju, lai iegūtu attēlus 3.3 nodaļai. Attēlu ģenerēšanai tika izmantots spriegums 5 kV, savukārt paraugi tika fiksēti uz standarta alumīnija tapām ar elektriski vadošu divpusēju oglekļa lenti. Virsmas pārklājums netika uzklāts.

Stiepes tests

Stiepes testi tika veikti istabas temperatūrā ar universālo testēšanas iekārtu *Tinius Olsen 25ST* (ASV), kas aprīkota ar 5 kN slodzes sensoru. Paraugi tika stiepti ar ātrumu 0,2–1,0 mm/min. Hanteles formas paraugi tika žāvēti vakuuma krāsnī 12 stundas 60 °C temperatūrā un secīgi iepriekš kondicionēti visu nakti mērīšanas vides apstākļos. Katram kompozītam tika veikti 10 paralēli mērījumi istabas temperatūrā un apkārtējās vides apstākļos.

Ūdens iegremdēšanas testiem divas paraugu sērijas tika ievietotas destilētā ūdenī un 25 vai 50 dienas turētas 25 °C temperatūrā termostatā, kam sekoja izņemšana no ūdens. Pirms mērīšanas paraugi vienu dienu tika turēti istabas temperatūrā pie relatīva gaisa mitruma 50 %. Katram paraugam tika veikti pieci paralēli mērījumi.

Biodegradācija (sadalīšanās) kompostēšanas apstākļos

Biodegradācija tika pētīta aerobos simulētos kompostēšanas apstākļos pie 58 °C un ūdens mitruma 50 %. Plānas plēves tika sagrieztas paraugu formās (25 mm × 25 mm × 0,10 mm), un pieci paraugi katram sastāvam tika ievietoti starp sietiem. Paraugi tika iegremdēti 5 cm dziļumā komerciālā komposta augsnē, kas sastāv no purva kūdras (*Formoss*, Latvija), un iepakoti plastmasas traukos. Mērījumos tika iegūts pH vērtību diapazons no 5,7 līdz 6,3. Pirms mērījumiem paraugi tika žāvēti vakuumā, lai noteiktu sadalīšanos, paraugi tika svērti un fotografēti.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Polibutilēna sukcināta/celulozes kompozītmateriālu izstrāde un pētniecība tika sadalīta četrās daļās, kas atspoguļojas promocijas darba nodaļās. Pirmā daļa vērsta uz reciklētas celulozes lietojumu, apskatot to kā lētu pildvielu, kas iegūta no atkritumiem. Reciklēta celuloze tika izmantota pēc tās smalcināšanas, neveicot nekādu papildu apstrādi un sajaucot plašā diapazonā no 10 līdz 50 wt% ar PBS. Šīs nodaļa – ļāva spriest par optimālu pildvielas daudzuma izvēli tālākajiem pētījumiem.

Otrā nodaļa apskata mazāka izmēra celulozes daļiņas, kā mikrokirstālisko celulozi un nanofibrilēto celulozi. MCC daļiņu izmērs ir aptuveni 10 reizes mazāks par iepriekš izmantoto reciklēto celulozi, un tas ir tuvs koksnes slīpēšanas putekļu (populāra atkritumprodukta) izmēram. NFC ir viena no aktuālākajam un vispētītākajam dabiskas izcelsmes nanošķiedrām, tās ražošana jau notiek dažādās pilotiekārtas salīdzinoši lielos daudzumos. Šī nodaļa apskata NFC, kura tika liofilizēta no ūdens šķīduma, tādējādi vienkāršojot kompozītu izgatavošanas procesu. Iegūtie rezultāti ar liofilizētu NFC nedeva cerēto ieguvumu, tāpēc tikai veikti padziļināti pētījumi, kas aprakstīti nākamajā nodaļā.

Apskatot iespējas veidot PBS/NFC kompozītus, tika izvēlētas divas metodes, literatūrā plaši lietotā šķīduma metode paraugu izgatavošanai un rūpnieciski lietojama metode ar koncentrāta izgatavošanu. Nodaļā tika pētīts, kādos daudzumos iespējams ievadīt NFC, lai uzlabotu polimēra īpašības, un kā šo procesu varētu savietot ar rūpnieciski izdevīgu termoplastisku polimēru kompozītu izgatavošanu ar termisku pārstrādi. NFC lietošana atšķirībā no iepriekš apskatītajām pildvielām cenas ziņa varētu palielināt, nevis samazināt izmaksas, bet ar šo pildvielu iespējams iegūt unikālus lietojumus un izcilas īpašības, ko nedod mikroizmēra pildvielas.

Ceturtajā nodaļā apskatīts sarežģītāku kompozītu izgatavošanas variants, kas ietver modifikatora pievienošanu polimēra un celulozes sistēmai. Tika izvēlēta augsta pildījuma pakāpe 70 wt% MCC, lai maksimāli parādītu īpašību izmaiņas atkarībā no modifikācijas veida. Modificēšana var padarīt ražošanas procesu dārgāku un sarežģītāku, tāpēc to iespējams pamatot, samazinot nepieciešamo bioplastmasas masas daļu. Kā modifikāciju papildu ieguvums tika apskatīta iespēja regulēt bioloģisko sadalīšanās procesa ātrumu kompozītmateriāliem.

3.1. Ilgtspējīgi reciklētas tetra pakas celulozes/poli (butilēna sukcināta) kompozīti – piemēroti aprites ekonomikai

Materiālu pārstrāde un kompozītmateriālu kompozīcijas

PBS/rCell kompozītmateriāli tika pārstrādāti kausējumā ar termoplastisko maisītāju *Brabender® Mixer 50EHT*. Skrūvju griešanās ātrums tika iestatīts 60 apgr./min, sildīšana – 130 °C visām zonām, sajaukšanas laiks – 5 min. Kopumā tika iegūta viena reference (PBS) un piecas kompozīcijas: (10, 20, 30, 40, 50) wt.% rCell/PBS. Materiālus raksturo reciklētais saturs 0–50 wt.%, bioloģiskas izcelsmes komponentes sastāvs 50–100 wt.% (50 % bioloģiskas izcelsmes) un atjaunojamā oglekļa saturs 50–75 wt.% (3.1. tab.). Apstrādātie kompozītmateriāli

tika sasmalcināti un presēti ar *Carver CH 4386*, lai iegūtu plēves paraugus. Apstrāde tika veikta 140 °C temperatūrā, granulas tika iepriekš uzkaršētas 2 minūtes un saspiestas ar 3 tonnu spiedienu 3 min, kam sekoja ātra atdzesēšana starp biežām tērauda plāksnēm ar kopējo svaru 30 kg. Liešana tika veikta ar iepriekš granulētu kompozītu, visām apsildes zonām tika iestatīta 190 °C temperatūra.

3.1. tabula

Sagatavotie PBS/rCell kompozīti un to komponentu saturs

Paraugs	Reciklētā komponente, wt. %	Bioloģiskās izcelsmes komponente, wt. %	Atjaunojamā oglekļa saturs, %
PBS	–	100	50
10rCell	10	90	55
20rCell	20	80	60
30rCell	30	70	65
40rCell	40	60	70
50rCell	50	50	75

Kompozīta struktūras īpašību noteikšana

3.2. tabula

Vickera mikrociētība, teorētiskais un eksperimentālais blīvums PBS un PBS/rCell kompozītiem.

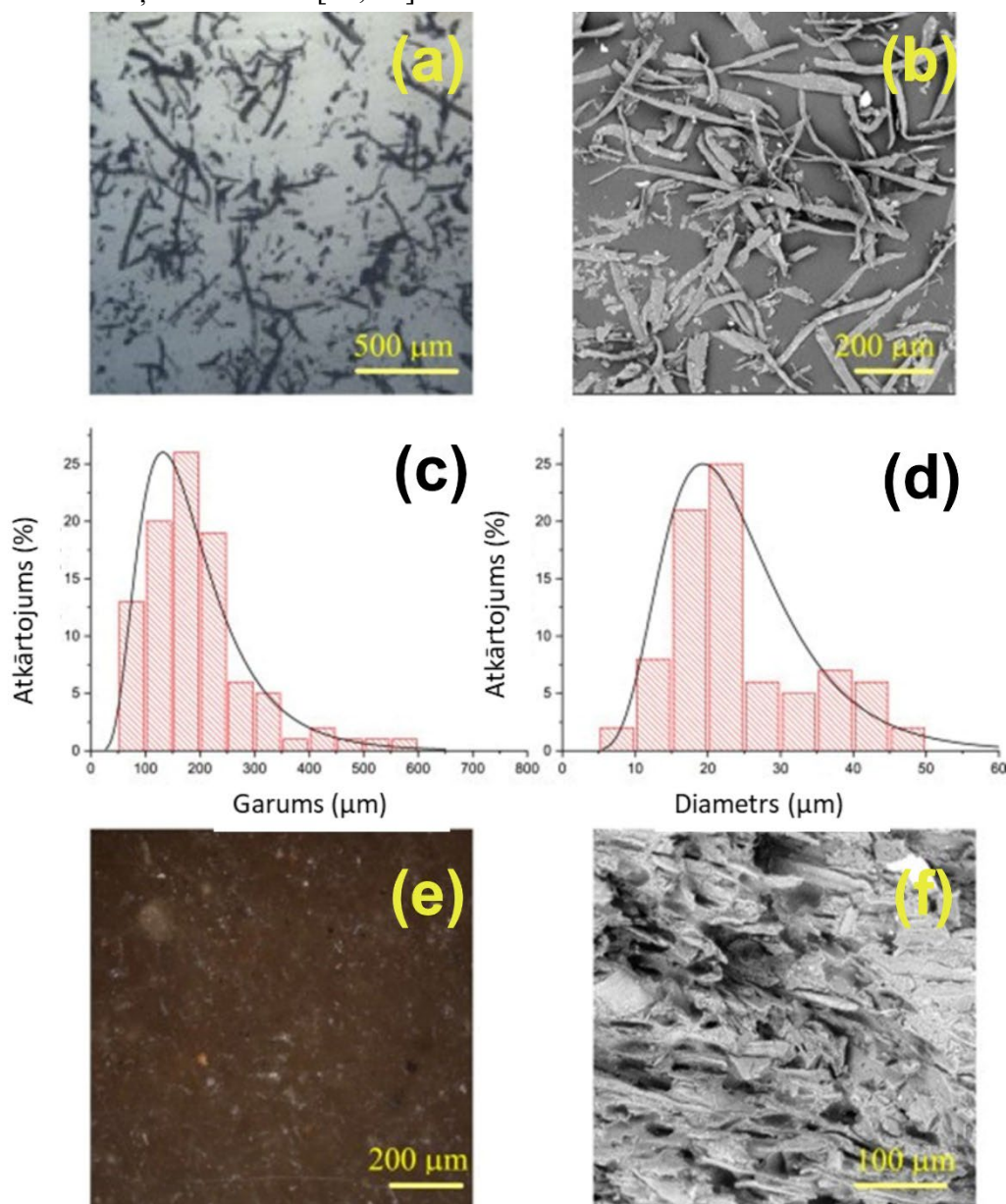
W_{rCell} , wt. %	φ_{rCell} , vol. %	d_p , g/cm ³	d_t , g/cm ³	Δ , %	d_{poly} , g/cm ³	H_V , MPa
0	0	1,365	1,365	0	1,365	255 ± 31
10	15	1,337	1,386	3,6	1,308	567 ± 40
20	30	1,329	1,406	5,6	1,256	490 ± 60
30	45	1,323	1,426	7,5	1,179	488 ± 19
40	60	1,320	1,446	9,2	1,050	431 ± 15
50	75	1,313	1,466	11,2	0,752	365 ± 50

3.1. attēlā redzami rCell optiskās mikroskopijas (a) un SEM (b) attēlu paraugi, garuma un platuma izmēru sadalījums (c–d), kompozīta virsma (e) un šķidrā slāpekli iegūts lūzums no SEM (f). rCell raksturo vidējais garums – 200 μm, vidējais platums – 20 μm. 3.2. tabulā apkopoti parametri: celulozes masas daļa (W_{rCell}); celulozes tilpumdaļa (φ_{rCell}); Vickera mikrociētība (H_V); teorētiskais blīvums (d_t); šķietamais polimēra blīvums (d_{poly}); eksperimentālais blīvums (d_p).

Maisījumu likums tika izmantots, lai aprēķinātu teorētisko kompozītu blīvumu [38]. Polimēra struktūru var aprakstīt ar polimēra šķietamo blīvuma d_{poly} . Polimēru blīvuma ieguldījumu kompozītmateriālā aprēķina līdzīgi kā [39] saskaņā ar vienādojumu:

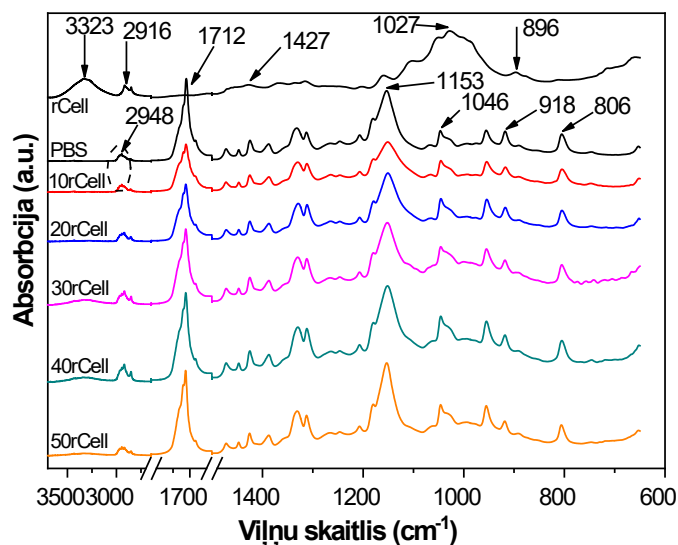
$$d_{poly} = \frac{d - d_{cel} \cdot \varphi_{cel}}{1 - \varphi_{cel}} \quad (6)$$

PBS/rCell eksperimentālā blīvuma samazināšanos varēja izraisīt celulozes daļiņu aglomerācija, kā arī tukšumu un defektu veidošanos kompozīta mikrostruktūrā, kā redzams 3.1. (f) attēlā un ziņots literatūrā [40, 41].



3.1. att. rCell daļiņas: (a) optiskās mikroskopijas attēls; (b) SEM attēls; rCell izmēru sadalījums: (c) garums, (d) platums; 40rCell kompozīta: (e) optiskās mikroskopijas attēls, (f) SEM attēls.

Pildvielas un matricas mijiedarbības noteikšana



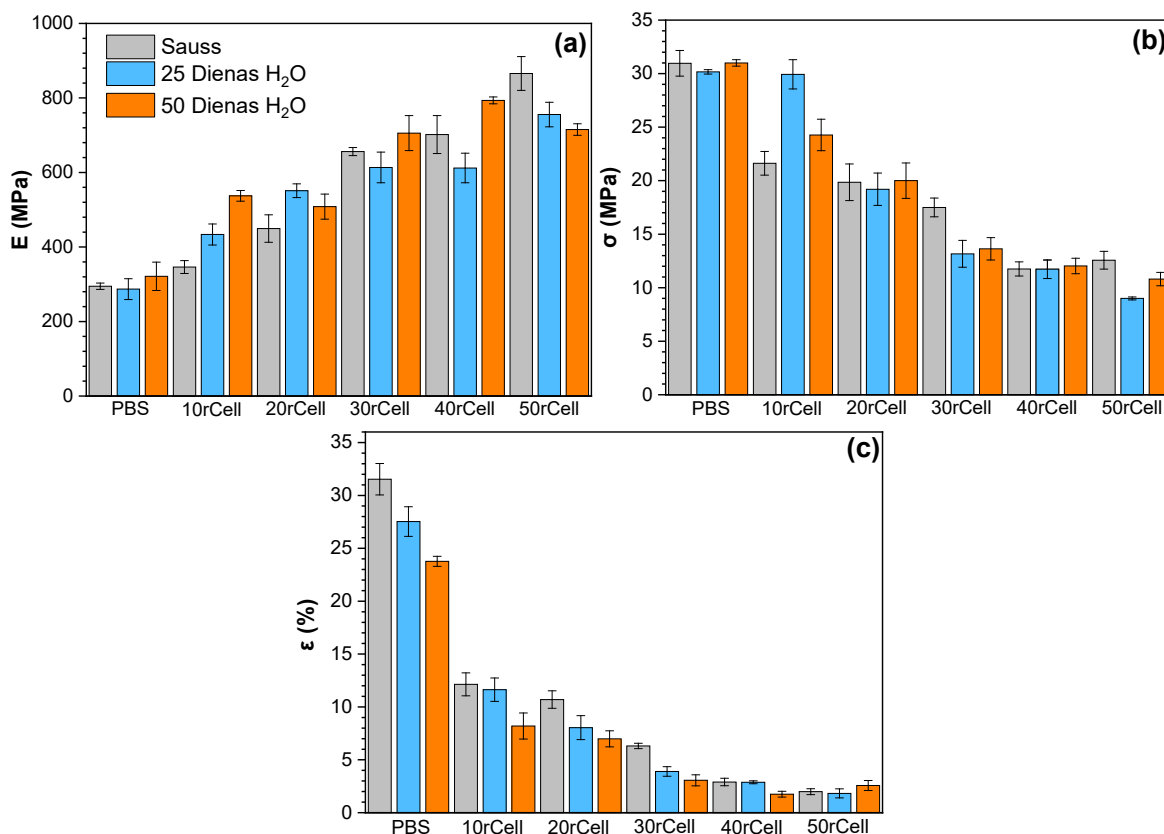
3.2. att. PBS/rCell kompozītu *FTIR* spektrs.

Sagatavoto PBS/rCell kompozītu *FTIR* spektri redzami 3.2. attēlā. Netika novēroti alumīnija un polietilēna atlikumiem raksturīgie spektri rCell pildvielā, kas liecina par efektīvu attīrīšanu. Dažāda sastāva kompozītiem *FTIR* spektri bija līdzīgā formā. Celulozes OH grupas valences vibrāciju maksimums tika reģistrēts pie 3323 cm⁻¹ [42]. *FTIR* absorbcija pie 896 cm⁻¹ tika atšifrēta kā C–O–C β-(1α4)-glikosīdsaites valences svārstības, kas liecina par amorfo struktūru, un tās intensitātes palielināšanās notiek amorfā celulozē [43]. Metilēngrupu klātbūtne PBS polimēra struktūrā parādās kā valences vibrācijas pie 2948 cm⁻¹ [44]. Absorbcija pie 1712 cm⁻¹ ir C=O estera grupas valences vibrācijas kristāliskajam apgabalam, amforās struktūras pīķis atrodas pie 1738 cm⁻¹ [45]. 1153 cm⁻¹ pīķis atbilst C-O-C asimetriskajām valences svārstībām, un 1046 cm⁻¹ reģions tiek atšifrēts kā O–C–C valences svārstības [44, 46]. Apgabali ap 918 cm⁻¹ un 806 cm⁻¹ tika asociēti ar C-OH karboksilskābes grupā [44]. Pīķis tuvu 2900 cm⁻¹ tika novērots celulozes mērījumos pie 2916 cm⁻¹, tas atbilst C-H valences svārstībām, to var viegli diferencēt no PBS metilēngrupas svārstībām [47]. Pīķis pie 1427 cm⁻¹ tika atšifrēts kā CH₂ asimetriskās deformācijas svārstības kristāliskajos domēnos.

Mehāniskās īpašības un izturēšana ūdenī

10 wt.% rCell ievadīšana PBS izraisīja divkāršu mikrociētības pieaugumu (3.2. tab.). Cietības vērtības pakāpeniski samazinās, palielinot pildvielas daudzumu līdz 50 wt.%. Šis novērojums atbilst raksturīgajiem defektu veidiem – tukšumiem un heterogēnai polimēra/celulozes kompozīta struktūrai, kas rodas pie augsta pildvielas satura [48]. Kompozītu elastības modulim bija tendence ievērojami palielināties, pieaugot iejauktās celulozes daudzumam. Šis novērojums sakrīt ar iepriekš publicētiem koksnes polimēru kompozītu pētījumiem [49–51]. PBS/rCell kompozītiem ir pārsteidzoši augsts elastības moduļa (*E*) pieaugums, kas redzams 3.3. (a) attēlā. *E* vērtība pieaug gandrīz lineāri, kas dod divas un trīs reizes lielāku vērtību 30rCell un 50rCell paraugiem, salīdzinot ar PBS. Sagraušanas stiprība (σ) būtiski samazinās pēc rCell pildvielas pievienošanas (3.3. (b) att.). Sastāvs ar 50 wt.% rCell pildvielas uzradīja divas reizes zemāku sagraušanas stiprības vērtību. Deformējamība, kas tika

raksturota ar trūkšanas pagarinājumu ϵ , samazinājās no 30 % līdz 3 %, ja salīdzina PBS un 50 wt.% rCell kompozītu. Šis novērojums ir raksturīgs polimēru kompozītiem, kas pildīti ar celulozi un kuru koncentrācija kompozītā pārsniedz 20 wt.% [52]. Mērījumi liecina, ka uz celulozes kompozītu kvalitāti būtiski ietekmi atstāj mitrums [53]. Ūdens ietekme nedaudz samazināja mehāniskās īpašības, bet tās lielākoties palika kļūdu robežās vai nemainījās pēc 50 dienu iegremdēšanas ūdenī. Deformācijas kritumu radīja kompozīta uzbrišana ūdenī, tam sekoja celulozes sarukums sausā vidē, kas radīja papildu defektus [54].



3.3. att. PBS/rCell kompozītmateriālu stiepes īpašības: (a) elastības modulis E ; (b) sagraušanas stiprība σ ; (c) trūkšanas pagarinājums ϵ .

Kompozītu kristalizācijas procesa raksturojums

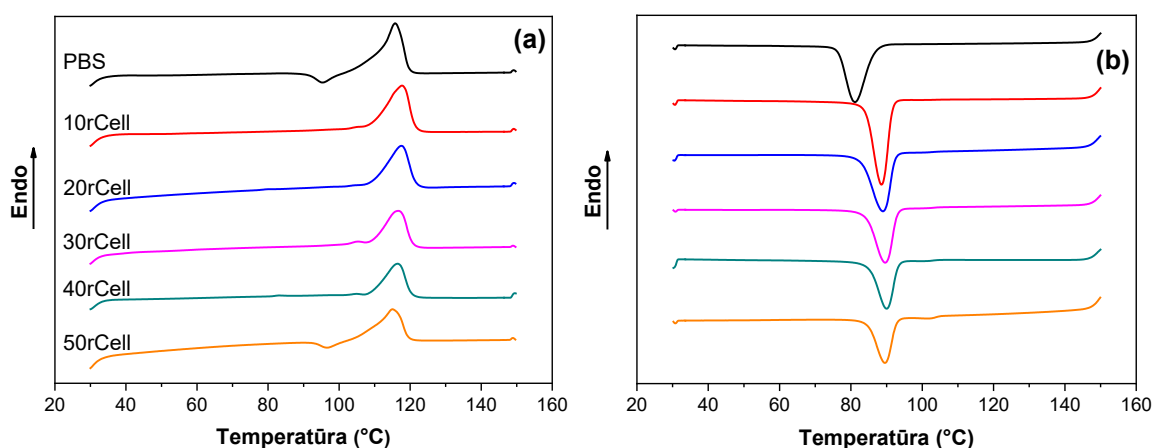
3.4. attēlā redzama PBS un PBS/rCell kompozītmateriālu DSC otrās sildīšanas (a) un dzesēšanas (b) līknes. 3.3. tabulā apkopoti mērījumu rezultāti: kušanas temperatūra (T_m); kristalizācijas temperatūra (T_c); kristāliskums no kušanas pīķa (χ_m); kristāliskums no kristalizācijas pīķa (χ_c). Plats kušanas pīķis ir novērojams no 90 °C līdz 125 °C PBS. PBS kušanas temperatūra T_m ir 114 °C. Celulozes ievadīšana neietekmē kušanas temperatūru. Celulozes daļiņu klātbūtne parasti izraisa polimēru ķēžu nukleāciju un transkristāliskās fāzes veidošanos uz celulozes virsmas [55]. Kristalizācijas temperatūra pieaug par 9 °C un palielinās no 81 °C uz 90 °C PBS/rCell kompozītiem. Polimēra kompozītmateriāla kristalizācija arī sākas augstākā temperatūrā nekā tīram polimēram. Tomēr kristāliskuma χ_m un χ_c vērtības ir zemākas, kad rCell tiek iemaisīta PBS matricā. Celulozes pildvielu pievienošana vairāk nekā 10 wt.% var būtiski samazināt PBS polimēra spēju kristalizēties [56]. Celulozes ievadīšanas rezultātā

traucēta polimēru ķēžu mobilitāte, kas ievērojami ietekmē kristālu augšanu PBS/rCell kompozītmateriālā.

3.3. tabula

PBS/rCell kompozītu termiskās īpašības

Paraugs	T_m , °C	T_c , °C	χ_m , %	χ_c , %	$T_{10\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	T_{deg} , °C
rCell	–	–	–	–	317	484	340
PBS	114	81	65	63	366	395	397
10rCell	115	88	43	45	363	397	401
20rCell	116	89	32	36	354	395	401
30rCell	118	90	27	26	353	397	405
40rCell	117	90	18	19	344	394	402
50rCell	115	90	16	14	329	384	392

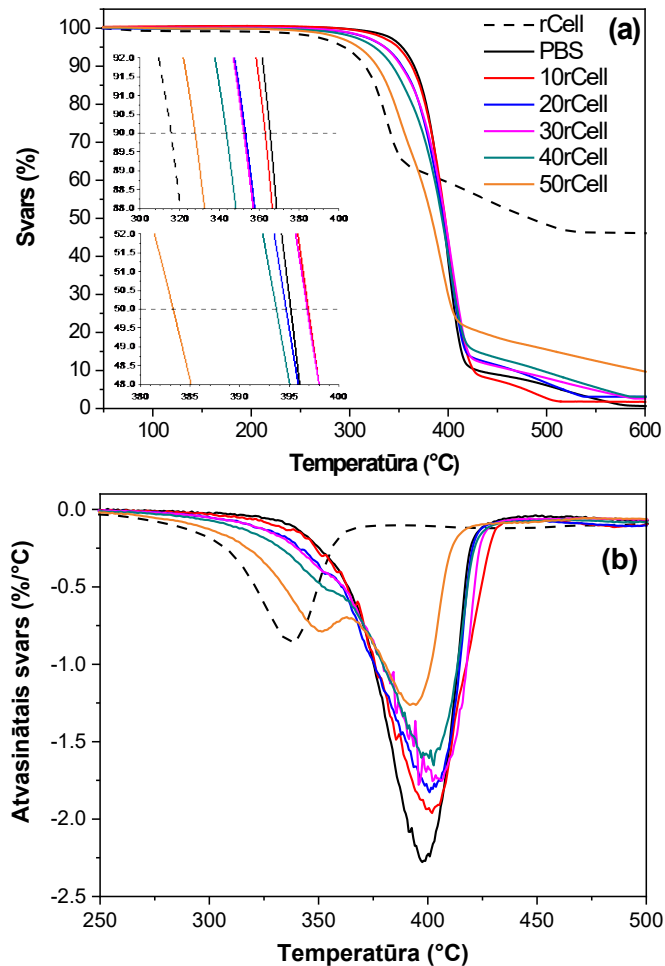


3.4. att. PBS/rCell kompozītu DSC līknes: (a) otrā sildīšana; (b) dzesēšana.

Termiskās stabilitātes raksturojums

TGA tika izmantots, lai izpētītu PBS/rCell kompozītmateriālu termisko jutību un izpētītu pildvielas satura ietekmi uz termisko stabilitāti. 3.5. attēlā redzamas PBS/rCell kompozītu TGA (a) un DTG (b) līknes. 3.3. tabulā apkopoti TGA mērījumu dati, no kuriem $T_{10\%}$ parāda termiskās noārdīšanās temperatūru pie 10 % svara zuduma, $T_{50\%}$ parāda termiskās noārdīšanās temperatūru pie 50 % svara zuduma, savukārt T_{deg} parāda temperatūru, kādā novērojams maksimālais svara zuduma ātrums. Ņemot vērā datus, redzams, ka rCell T_{deg} ir 340 °C, PBS – 398 °C. Tātad celulozes pildviela samazina kompozītu termisko stabilitāti [57, 58]. PBS līkne parāda vienas stadijas sadalīšanos. PBS noārdīšanās sākas ar nelielu svara zudumu virs 200 °C, kas attiecināms uz PBS esošo oligomēru noārdīšanos, savukārt polimēra PBS sadalīšanās sākas aptuveni 350 °C temperatūrā, un to izskaidro nejauša estera saites šķelšanās, ko izraisa ūdeņraža atoma pārvešana no β -CH [59]. Savukārt PBS/rCell kompozītiem piemīt līdzīga termiskā stabilitāte PBS, izņemot 50rCell paraugu, kam ir divpakāpju noārdīšanās, kas parādās DTG līknē. Kompozītu termiskās noārdīšanās procesu primāri nosaka PBS polimēra ķēdes

noārdīšanās, savukārt 50rCell kompozītu būtiski ietekmē celulozes termiskā sadalīšanās. Palielinoties celulozes saturam, var novērot, ka līknes novirzās uz zemāku temperatūru. Izteiktu atšķirību redz, apskatot $T_{10\%}$ kompozītam pildītam ar 50 wt.% rCell, kuram šī vērtība ir 329 °C, kas parāda 37 °C kritumu, salīdzinot ar PBS. Ja ņemam vērā $T_{50\%}$ vērtības, tad 50rCell izceļas ar tikai aptuveni 10 °C zemāku temperatūru, salīdzinot ar PBS un citiem kompozītmateriāliem. T_{deg} gandrīz neietekmē rCell saturs kompozītmateriālos.

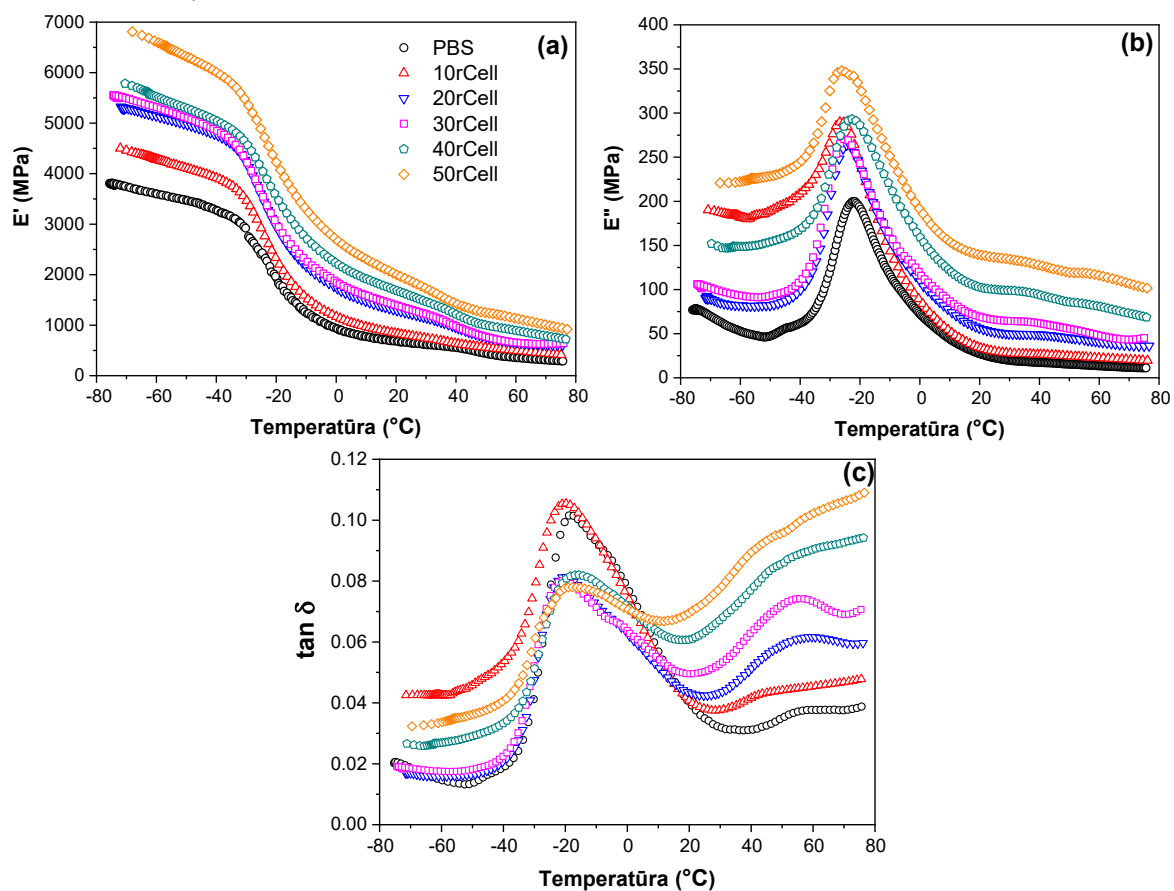


3.5. att. PBS/rCell kompozītu (a) TGA un (b) DTG līknes.

Viskoelastīgo īpašību raksturojums

PBS/rCell kompozītmateriālu viskoelastīgās īpašības tika pētītas, izmantojot dinamiski mehānisko analīzi. Krājuma modulis E' , zuduma modulis E'' un zuduma koeficients $\tan \delta$ kā temperatūras funkcijas redzami 3.6. attēlā. Rezultāti rāda milzīgu viskoelastīgo īpašību (E' , E'') pieaugumu visā pētītajā temperatūras diapazonā. Palielinot rCell satura polimērā, attiecīgi kompozīta spēja uzkrāt enerģiju pieaug, pārveidotā enerģija neatgriezeniski tiek izkliedēta siltuma veidā, izmaiņas ir saistītas ar izmantotās pildvielas stieģrojuma efektu. Šķiedrveida pildvielas satura palielināšanās ievērojami uzlabo stieģrošanas (pastiprināšanās) efektivitāti [60]. Piemēram, ja apskata 50 % rCell kompozītu, tad E' , E'' un $\tan \delta$ istabas temperatūrā (20 °C) ir palielinājušies aptuveni par trīs, sešām un divām reizēm, attiecīgi. Zuduma modulim (E''), kas raksturo zaudēto enerģiju, kas izkliedēta siltumā, maksimums ir temperatūras diapazonā no -40 °C līdz 10 °C. $\tan \delta$ relatīvais augstums ir proporcionāls materiāla spējai

izkliedēt enerģiju. Tas parāda, ka temperatūrā $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gandrīz par 30 % samazinās $\tan \delta$ vērtība kompozītiem ar rCell saturu 20–50 wt.%. Sastāvos 20rCell, 30rCell, 40rCell un 50rCell ir uzlabotas E' , E'' vērtības visā izmēritajā temperatūras diapazonā, kas nozīmē, ka ir izveidots labi izkliedēts šķiedru tīkls un stiegrojums.

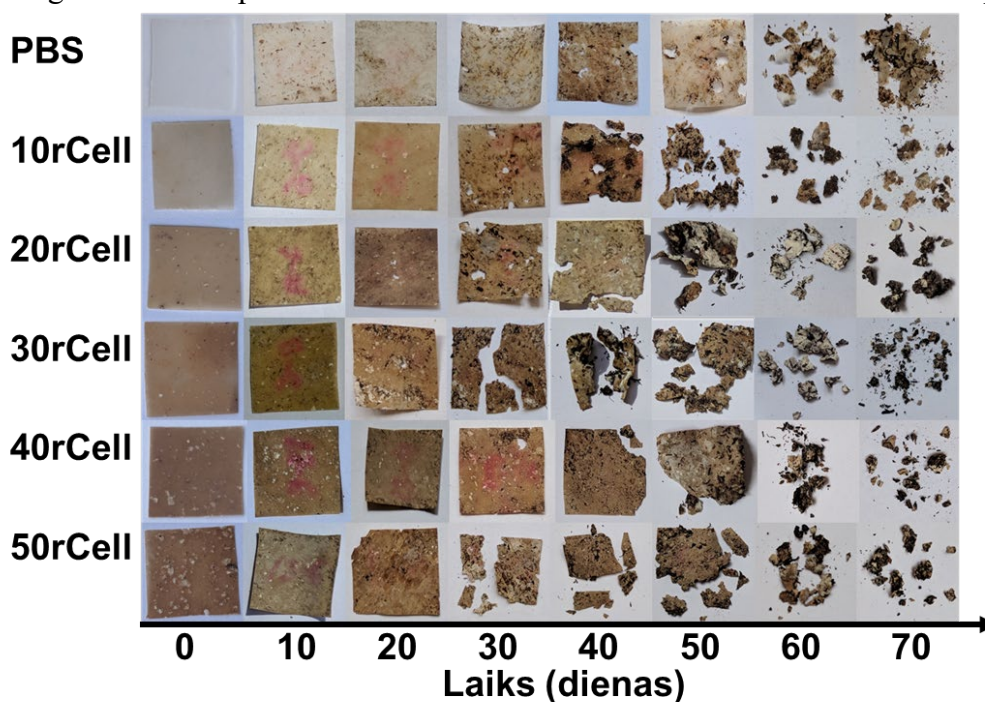


3.6. att. PBS/rCell kompozītu DMA līknes: (a) krājuma modulis E' ; (b) zuduma modulis E'' , (c) zuduma koeficients $\tan \delta$.

Kompozītu biodegradācija kompostēšanas apstākļos

PBS un PBS/rCell kompozītu noārdīšanās kompostēšanas apstākļos tika pētīta, lai novērtētu to spēju sadalīties apkārtējā vidē. Paraugu vizuālais izskats dažādos noārdīšanās laikos redzams 3.7. attēlā. Ievērojamas izmaiņas visu paraugu vizuālajā izskatā tiek iegūtas jau pēc 10 dienām, un kompozītu paraugi pēc 30 dienām parādīja acīmredzamu trauslumu un izmēra samazināšanos. Pēc 70 dienām zemē visi paraugi pilnībā sadalījās kompostēšanas apstākļos $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. PBS/rCell kompozītiem tiek novērots būtisks noārdīšanās laika samazinājums, salīdzinot ar PBS. Lielāks celulozes saturs ievērojami atvieglo PBS/rCell kompozītu noārdīšanos. Šis ieguldījums ir saistīts ar ātrāku ūdens absorbciju no kompostēšanas vides, kā rezultātā acīmredzami palielinās kompozītu sadalīšanās ātrums, salīdzinot ar PBS. Par līdzīgiem novērojumiem ziņoja arī citi autori [11, 61]. Novērotais polimēra matricas kristāliskuma samazinājums kompozītos var veicināt ātrāku noārdīšanos un sadalīšanos. *Fortunati* u. c. norādīja, ka poliestera hidrolīze sākas polimēra amorfajos reģionos un ievērojami paātrina polimēra materiāla noārdīšanos [62]. Vairāki pētnieki ziņoja arī par līdzīgu paraugu pakāpenisku noārdīšanos pēc celulozes pildvielu pievienošanas [62–64]. Šie

novērojumi liecina par iegūto kompozītmateriālu iespējamo lietojumu bioloģiski noārdāmu materiālu izgatavošanā un par to sadalīšanās laiku līdz 70 dienām kontrolētos vides apstākļos.



3.7. att. Fotografijas ar PBS/rCell plēvēm bioloģiskās noārdīšanās pētījumos ar dažādu paraugu izņemšanas laiku.

Kopsavilkums

Šajā nodaļā apskatīti koksnei līdzīgi kompozītmateriāli, kas sastāv no bioloģiskas izcelsmes poli (butilēna sukcināta) un 10–50 wt.% reciklētas celulozes, kas iegūta *Tetra pak* pārstrādes rūpnīcā. Pamatojoties uz eksperimentālajiem rezultātiem, tiek izdarīti vairāki secinājumi.

1. 50rCell kompozītam ir divas reizes lielāka cietība, salīdzinot ar tīru PBS. Elastības modulis istabas temperatūrā palielinās gandrīz trīs reizes, krājuma modulis – četras reizes, zudumu modulis – sešas reizes, savukārt stiepes sagraušanas stiprība un pagarinājums samazinās līdz ar pildvielas daudzuma pieaugumu.
2. PBS matrica efektīvi aizsargā pildvielu, uzlabojot rCell kompozītu termisko stabilitāti. Vienpakāpes termiskā degradācija tika novērota rCell kompozīcijām līdz 40 wt.% pildījuma pakāpei. Polimēra kristāliskums samazinās līdz ar rCell wt.% saturu, kristalizācijas temperatūras paaugstināšanās liecina, ka celuloze veicina kristalizēšanās procesu.
3. Visi kompozītmateriāli kompostēšanas apstākļos noārdās 70 dienu laikā.
4. Mehāniskās īpašības ūdenī iegremdētiem paraugiem saglabājās gandrīz nemainīgas pēc 50 dienām, tādējādi norādot par to piemērotību koka plastmasas kompozītmateriālu lietojumam.

3.2. Bioloģiskas izcelsmes poli (butilēna sukcināta)/mikrokristāliskās celulozes/nanofibrilētās celulozes ilgspējīgi kompozīti: termomehāniskie un bioloģiskās noārdīšanās pētījumi

Materiālu pārstrāde un kompozītmateriālu kompozīcijas

PBS žāvēja vakuumā piecas stundas 80 °C temperatūrā saskaņā ar ražotāja ieteikumiem. NFC gēls tika liofilizēts līdz pulvera formai. MCC un NFC pulveru veidā žāvēja vakuumā 24 stundas 60 °C temperatūrā. Kompozīti tika sagatavoti ar kinētisko maisītāju *Brabender® Mixer 50EHT*, sajaukšanas temperatūra – 140 °C, rotācijas ātrums – 70 apgr./min. Tīrs PBS paraugs tika samaisīts referencei, un tika sagatavoti pieci kompozītmateriāli ar 40 wt.% MCC, NFC un MCC/NFC kombinācijām. Sagatavotās kompozīcijas apkopotas 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Sagatavotās PBS/celulozes kompozīcijas

Paraugs	PBS, wt.%	NFC, wt.%	MCC, wt.%
PBS	100	0	0
40NFC	60	40	0
40N7/M3	60	28	12
40N5/M5	60	20	20
40N3/M7	60	12	28
40MCC	60	0	40

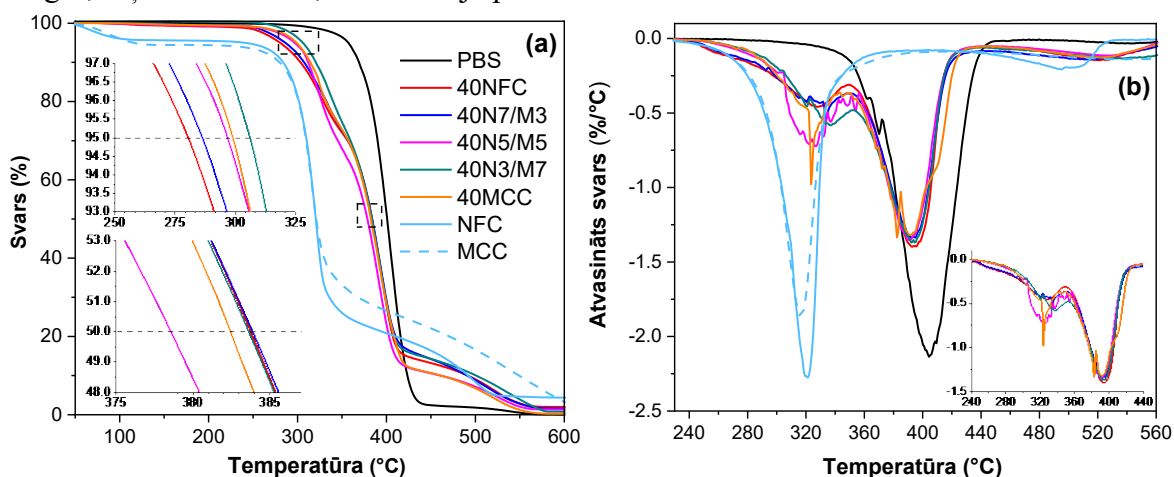
Lai sagatavotu plānas plēves (biezums – 0,1 mm un 0,3 mm), tika izmantota *Carver CH 4386* hidrauliskā prese. Lai sagatavotu hanteles formas paraugus stiepes testiem, tika izmantota *Mini-Jector #55-1E* liešanas iekārta. Presēšana tika veikta 140 °C temperatūrā piecas minūtes un tīrs metrisko tonnu spiedienā, tam sekoja ātra atdzesēšana līdz istabas temperatūrai starp biežām tērauda plāksnēm. Liešanas iekārta tika iestatīta 190 °C temperatūrā, paraugi tika izlieti tērauda veidnēs.

Termiskās īpašības

3.8. attēlā redzamas PBS, kompozītu un NFC, MCC pildvielu svara zudumu un atvasināto svara zudumu līknes. NFC sāk noārdīties ātrāk, tam ir šaurāka noārdīšanās virsotne, un tas zaudē mazāk no kopējā svara, salīdzinot ar MCC. To var skaidrot ar NFC struktūru, kurā ir dažāda izmēra šķiedras, kas var sasniegt garumu mikrometros. PBS efektīvi aizsargā celulozes pildvielu. Kompozītu termiskā noārdīšanos pie 50 wt.% zuduma ir par 60 °C lielāka, salīdzinot ar MCC un NFC. Salīdzinot ar PBS, kompozītmateriālu termiskā stabilitāte samazinājās. Svara zuduma līknes rāda, ka celulozei ir zemāka termiskā stabilitāte un gan NFC, gan MCC uzrāda maksimālu svara zudumu pie aptuveni 320 °C temperatūras, savukārt PBS ir daudz augstāka temperatūra – 406 °C. Celulozes paraugu sākotnējais svara zudums pie 100 °C temperatūras ir saistīts ar absorbēto ūdeni, celulozes oglekļa skeleta pirolīze sākas pie 300 °C [65]. 3.5. tabulā apkopoti TGA mērījumu dati, no kuriem $T_{5\%}$ apzīmē termiskās noārdīšanās temperatūru pie

5 % svara zuduma, $T_{50\%}$ apzīmē termiskās noārdīšanās temperatūru pie 50 % svara zuduma, T_{max} apzīmē temperatūru, kurā novērojams maksimālais svara zuduma ātrums.

$T_{5\%}$ termiskā stabilitāte kompozītam *40NFC* bija par 18 °C zemāka, salīdzinot ar *40MCC*, savukārt kompozītam *40N3/M7* visaugstākā vērtība, kas bija 305 °C, attiecīgi par 25 °C un 7 °C lielāka nekā vienas pildvielas sastāviem. $T_{50\%}$ un T_{max} vērtības visiem kompozītiem bija līdzīgas, izņemot *40MCC*, kas uzrādīja par 10 °C zemāku T_{max} vērtību.



3.8. att. (a) Termogravimetriskās analīzes līknes un (b) atvasināto svara zudumu līknes PBS, PBS/celulozes kompozītiem, NFC un MCC gaisa atmosfērā.

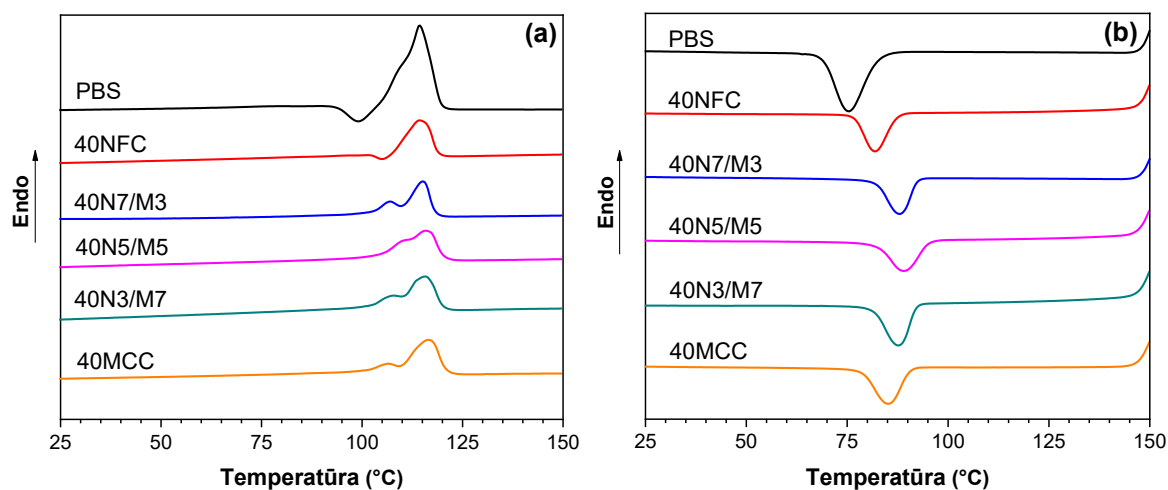
3.5. tabula

PBS/celulozes kompozītu termiskās īpašības

Paraugs	$T_{5\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	T_{max} , °C	T_m , °C	T_c , °C	H_m , J/g	H_c , J/g	χ_c , %
PBS	356	400	406	114,2	75,3	75,1	72,9	66,0
<i>40NFC</i>	280	384	392	114,2	81,9	31,8	35,0	52,8
<i>40N7/M3</i>	286	384	392	115,1	88,1	34,5	36,8	55,4
<i>40N5/M5</i>	296	379	392	115,8	89,0	37,7	37,2	56,1
<i>40N3/M7</i>	305	383	395	115,8	87,6	39,0	38,2	57,6
<i>40MCC</i>	298	382	383	116,5	85,2	38,8	42,6	64,2

DSC eksperimenti tika izmantoti, lai analizētu PBS/celulozes kompozītu termiskās īpašības un kristalizāciju. 3.5. tabulā redzamas termiskās īpašības: kristalizācijas temperatūra (T_c); kušanas temperatūra (T_m); kristalizācijas entalpija (H_c); kušanas entalpija (H_m); kristāliskums (χ). Kristalizācijas un kušanas līknes redzamas 3.9. attēlā. PBS uzrādīja šauru kristalizācijas maksimuma temperatūru (T_c) 75,3 °C. NFC pievienošana paaugstināja kristalizācijas temperatūru līdz 81,9 °C, savukārt MCC pievienošana palielināja kristalizācijas temperatūru līdz 85,2 °C, NFC/MCC hibrīdu kompozīcijām tika novērotas vēl augstākas vērtības, no kurām *40N5/M5* sastāva kristalizācijas pīķa maksimums bija pie 89,0 °C. Materiāla kopējais kristāliskums χ samazinās, pievienojot celulozes pildvielas, no 64,2 % kompozītam *40MCC* līdz 52,8 % kompozītam *40NFC*, un hibrīdi *NFC/MCC* ievēro to pašu tendenci, ievietojoties pa vidu starp abiem vienas pildvielas kompozītiem. Citos pētījumos ir ziņots, ka celulozes pildvielu struktūras ietekmē kristalizācijas procesu, bet *NFC* pildvielas aglomerācija samazina

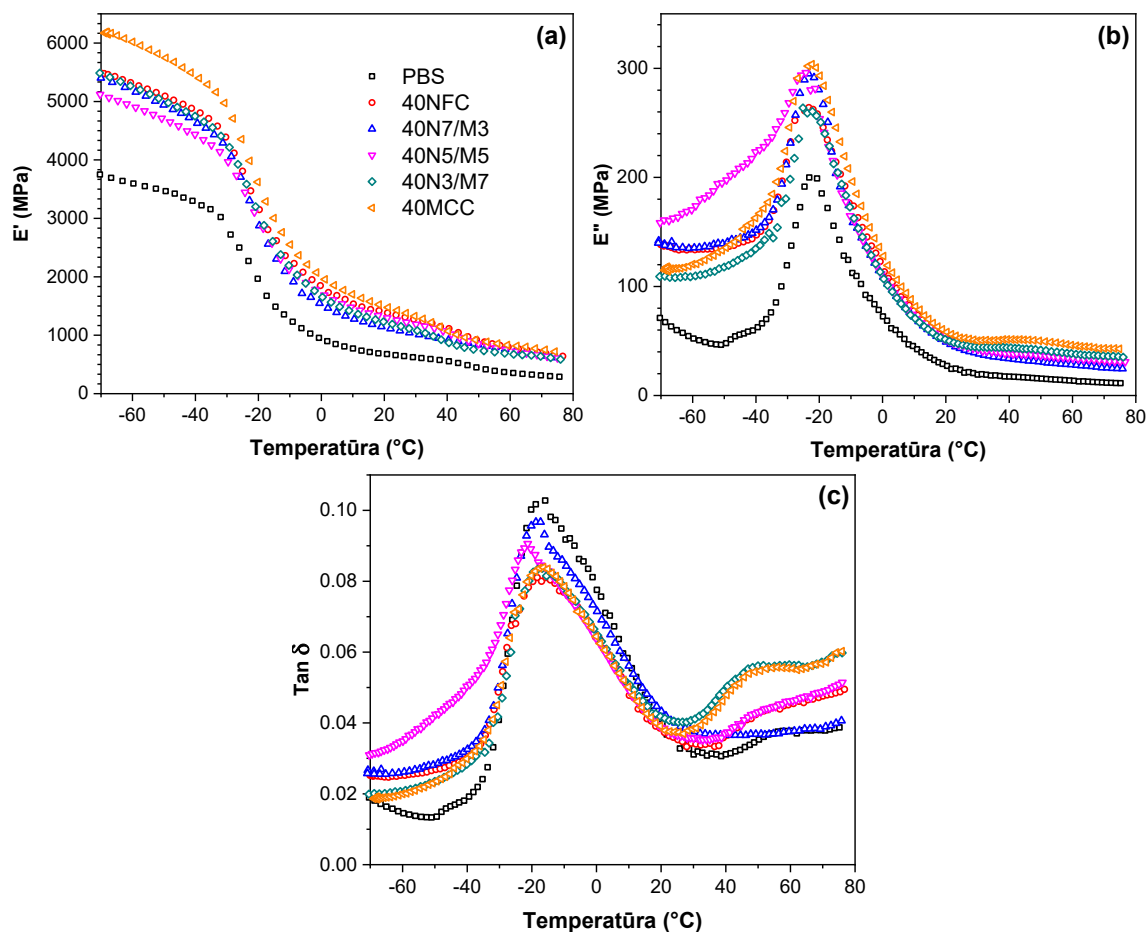
kristāliskumu [66]. Tādējādi kristalizācijas pakāpe χ palielinās, palielinoties MCC saturam, kas liecina par PBS matricas neviendabīgu kristalizāciju [67], savukārt novērotās atšķirīgās kristāliskuma vērtības starp *40NFC* un *40MCC* kompozītiem liecina par celulozes pildvielas struktūras būtisku ietekmi. Novērotās līknes liecina par polimēra kristālu nukleāciju ar abām pildvielām un izteiktu pārkristalizēšanās procesu, ko var novērot kā kušanas pīķa šķelšanos [68].



3.9. att. PBS un PBS/celulozes kompozītmateriālu kalorimetrijas (a) otrās sildīšanas līknes, (b) dzesēšanas līknes.

Termomehāniskās un stiepes īpašības

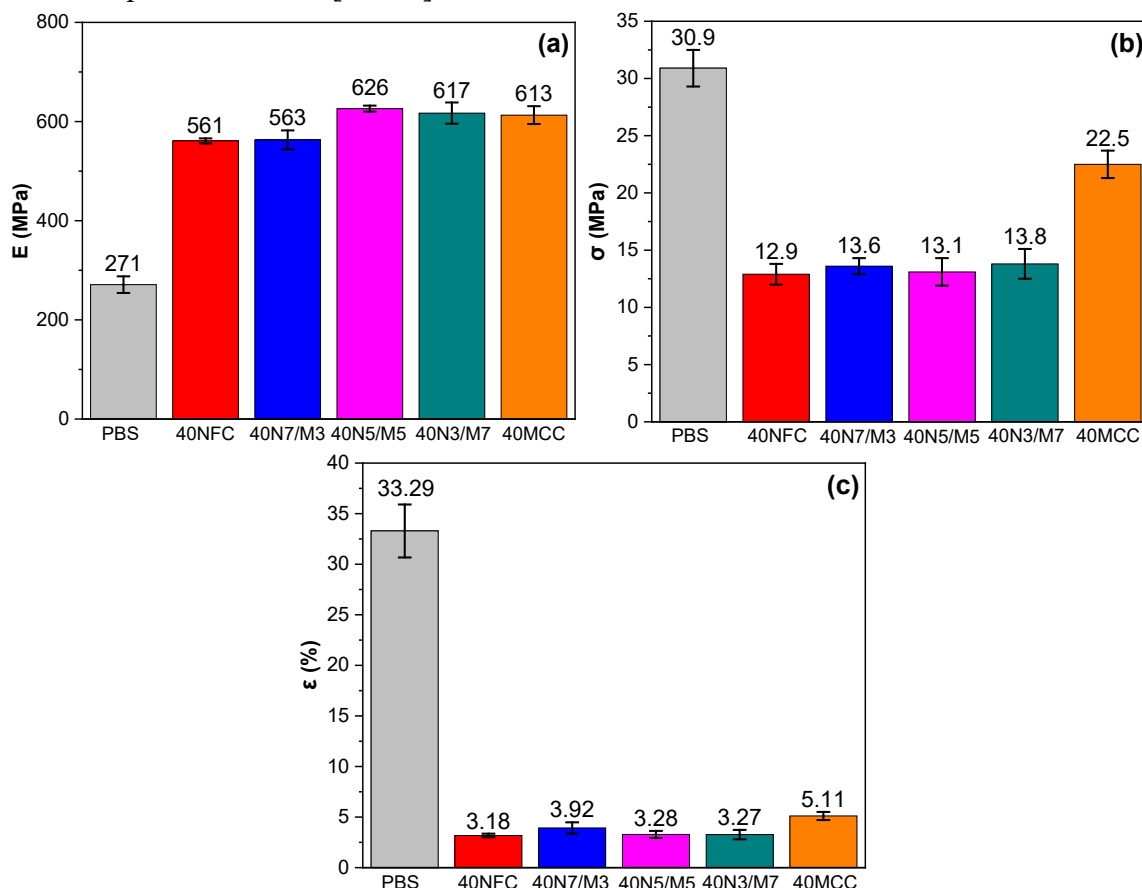
PBS kompozītmateriālu termomehāniskās īpašības tika pētītas ar DMA. Kā redzams 3.10. (a) attēlā, sagatavoto kompozītu krājuma modulis ievērojami palielinās, pievienojot celulozes pildvielas PBS matricai. Krājuma modulis pieaug robežās no 66 % līdz 119 % 20 °C temperatūrā ar zemāko rezultātu *40N7/M3* sastāvam, augstāko vērtību – *40MCC* kompozītam, kas parādīja vislabāko uzlabojumu visā temperatūras diapazonā, salīdzinot ar PBS. Līdzīgas tendences novērotas zudumu modulim (3.10. (b) att.), kas liecināja par pildvielas spēju efektīvi izkliedēt enerģiju ar pieaugumu robežās no 75 % līdz 100 % pie 20 °C, *40MCC* bija visaugstākā novērotā vērtība, *40N7/M3* – zemākā, salīdzinot ar PBS. Pirms stikla pārejas temperatūras sastāvs *40N5/M5* uzrādīja ievērojami lielāku zuduma moduli nekā pārējie kompozīti. Krājuma un zuduma moduļi pieaug visā mērītajā temperatūras diapazonā, kas liecina par labu pildvielas izkliedi un stieģrojuma tīkla izveidi, tādējādi stieģrojums spējīgs uzņemt materiālam pielikto slodzi [69]. Zuduma moduļa pieaugumu var izskaidrot ar daļiņu savstarpējo mijiedarbību, šajā gadījumā – celulozes pildvielas un PBS polimēra, un tā rezultātā tiek izkliedēts vairāk siltuma [70]. Stiklošanās pārejas vērtības, kas redzamas no $\tan \delta$ pīķa (3.10. (c) att.), svārstās robežās no –21 °C līdz –16 °C un ir salīdzinoši nemainīgas kompozītmateriāliem, salīdzinot ar PBS vērtību –16 °C. $\tan \delta$ pīķa absolūtās vērtības, kas raksturo enerģijas izkliedi, tika nedaudz samazinātas, un tā rezultātā samazinājās enerģija, kas nepieciešama kompozītmateriālu viskoelastīgajai deformācijai [71]. Tādējādi krājuma un zuduma moduļa pieaugumu varētu izskaidrot ar stingrām MCC daļiņām un NFC šķiedrām, kas nodrošina īpašību pieaugumu un stieģrojuma tīkla veidošanos.



3.10. att. PBS un PBS/celulozes kompozītu DMA līknes: (a) krājuma modulis E' ; (b) zuduma modulis E'' ; (c) attiecība $\tan \delta$.

3.11. attēlā redzami PBS un PBS/celulozes kompozītu stiepes testa rezultāti. Celulozes pildvielu pievienošana PBS matricai izraisa elastības moduļa pieaugumu no 271 MPa līdz 561 MPa (pieaugums par 107 %) kompozītam *40NFC*, visaugstāko vērtību uzrāda sastāvs *40N5/M5*, sasniedzot 626 MPa (pieaugums par 131 %), un šo pieaugumu var skaidrot ar celulozes šķiedru stieģrojumu. Celulozes pildvielas kristāliskums var ietekmēt elastības moduli, ar to var izskaidrot augstākas vērtības, kas iegūtas ar kompozīcijām, kurām ir lielāks MCC saturs [72]. Pildvielu sinerģiskais efekts tika novērots *40N5/M5* sastāvam, savukārt *40NFC* un *40N7/M3* kompozītiem bija zemākās elastības moduļa vērtības. Ir novērojams sagraušanas stiprības samazinājums no 30,9 MPa tīrām PBS līdz 22,5 MPa *40MCC* kompozītam, ievērojami zemākā vērtība – 12,9 MPa – tika iegūta *40NFC*. Trūkšanas pagarinājuma gadījumā *40MCC* ir visaugstākā 5,11 % vērtība starp kompozītiem, *40NFC* zemākā – 3,18 %. Stiepes pagarinājuma samazināšanos var skaidrot ar vāju pildvielas un matricas mijiedarbību [72]. Tā rezultātā rodas stresa koncentrācijas, kas kompozīta struktūrā rada trauslu defektu punktus, kas samazina sagraušanas stiprību un stiepes pagarinājumu [73, 74]. No hibridu kompozīcijām visaugstākā sagraušanas stiprība tika novērota *40N3/M7*. Tādējādi var secināt, ka NFC ir sliktāka spēja sajaukties ar PBS matricu, salīdzinot ar MCC. To varētu skaidrot ar dažādām celulozes struktūrām, virsmas laukumu un kristāliskumu, kas būtiski ietekmē virsmas OH grupu daudzumu [75]. Tādējādi vairāk OH grupas uz NFC virsmas veicina ūdens adsorbciju un

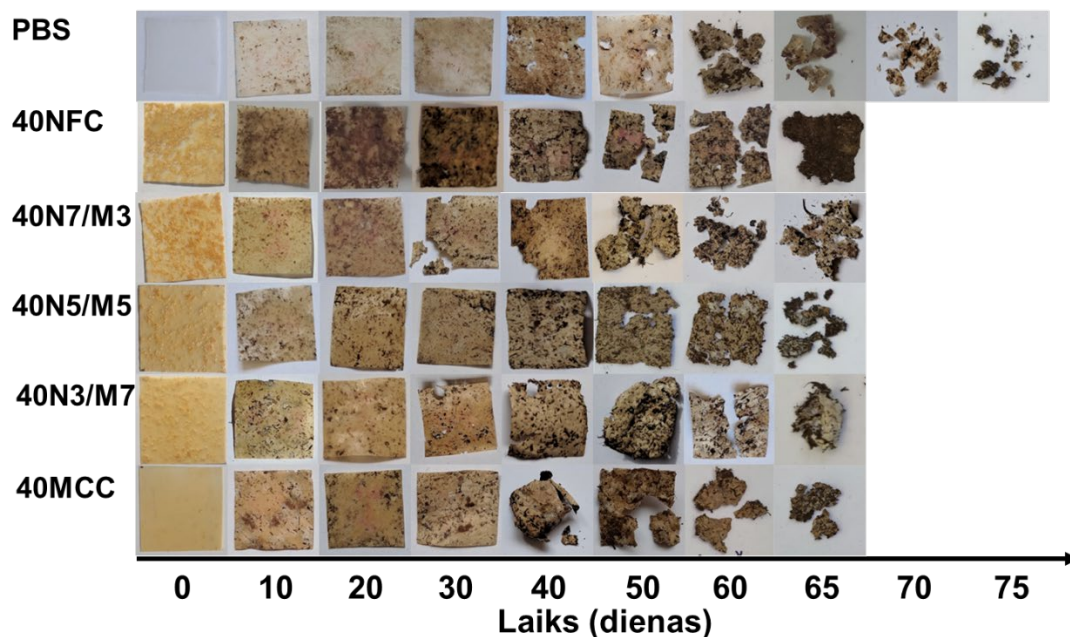
celulozes savstarpējo aglomerāciju. Deformācijas samazināšanās ir izskaidrojama ar palielinātu celulozes ievadīšanu, kas ierobežo kontakta virsmu starp polimēra molekulām un ierobežo ķēžu kustības [76]. To parasti novēro kā strauju pagarinājuma samazināšanos, un par to iepriekš ziņots PBS/augu šķiedru kompozītos [77, 78] un citu polimēru, piemēram, polipropilēna/koka skaidu kompozītmateriālos [76, 79].



3.11. att. PBS un PBS/celulozes kompozītu stiepes testa rezultāti: (a) elastības modulis E ; (b) sagraušanas stiprība σ ; (c) trūkšanas pagarinājuma ϵ .

Kompozītu sadalīšanos kompostā un vizuālās izmaiņas redzamas 3.12. attēlā. PBS ir vajadzīgas aptuveni 75 līdz 80 dienas, pēc tam tas gandrīz nav atdalāms no augsnes. Kā redzams MCC un NFC pildītu kompozīciju gadījumā, to noārdīšanās prasa aptuveni 10 dienu mazāk, un kopējais sadalīšanās laiks ir aptuveni 65 līdz 70 dienas. Tika novērots, ka PBS/celulozes kompozīti daudz ātrāk zaudē lokanību un kļūst trausli, savukārt PBS saglabāja mehānisko izturību 10 līdz 20 dienu ilgāk. Sastāvi ar MCC uzrādīja nedaudz ātrāku sadalīšanos, salīdzinot ar NFC. Iepriekš tika ziņots, ka uz celulozes pildviela uzlabo PBS noārdīšanos kompostēšanas apstākļos un pildvielas masas daļa nosaka ietekmi uz noārdīšanās laiku [13]. Hidrolīze ir PBS noārdīšanās pirmais posms, un tam nepieciešama fermentatīva (bakteriāla) aktivitāte mitrā augsnē, savukārt noārdīšanās produktus tālāk pārstrādā baktērijas un sēnītes [80, 81]. Pētījumi liecina, ka ūdens daudzums, temperatūra un augsnes sastāvs būtiski ietekmē noārdīšanās laiku [82, 83]. Citi faktori, piemēram, kristāliskums, ietekmē noārdīšanās ātrumu, un parasti polimēru amorfi reģioni noārdās ātrāk nekā kristāliskie [80]. Tātad kompozīcijas ar lielāku MCC sastāvu norādījās ātrāk nekā tās, kurās ir vairāk NFC, un to varētu izskaidrot ar labāku pildvielas izkliedi

polimēru matricā, kā to var novērot SEM attēlos. Tādējādi labāka MCC saderība un homogēna sajaukšanās piešķir labākas kompostēšanas īpašības.



3.12. att. Plēvju sadalīšanās stadijas kompostēšanas apstākļos.

Kopsavilkums

Šī nodaļa apskata bioloģiski noārdāmus un koksni imitējošus kompozītmateriālus, kas sastāv no bioloģiskas izcelsmes poli (butilēna sukcināta) un 40 wt.% *MCC/NFC* pildvielu. Pamatojoties uz eksperimentālajiem rezultātiem, tiek izdarīti vairāki secinājumi.

1. Lūzumu virsmu SEM attēli parādīja, ka *MCC* un *NFC* ir ļoti atšķirīgas saderības ar PBS matricu un *MCC* ir ievērojami viendabīgāk izkliedēta polimērā.
2. Apskatītajā temperatūras diapazonā ievērojami palielinājās kompozītmateriālu krājuma modulis, kas liecina par celulozes pildvielu spēju veidot efektīvu stiebrojumu. Stiepes tests parādīja, ka elastības modulis uzlabojās aptuveni divas reizes, savukārt stiepes sagraušanas stiprība un trūkšanas pagarinājuma vērtības samazinājās. *40MCC* sastāvs uzradīja vislabākās mehāniskās īpašības.
3. Visi kompozītmateriāli kompostēšanas apstākļos noārdās 65 dienu laikā.
4. *MCC* ir laba saderība ar kausējuma pārstrādes metodi, savukārt liofilizēts *NFC* izrādījās nepiemērots.

3.3. Poli (butilēna sukcināta) un nanofibrilētas celulozes ilgtspējīgu nanokompozītu iegūšana ar koncentrāta metodi

Materiālu pārstrāde un kompozītmateriālu kompozīcijas

Pirms apstrādes PBS granulas žāvēja vakuumkrāsnī (*J. P. Selecta*) astoņas stundas pie 60 °C un 5 mbar līdz 20 mbar vakuuma. *NFC* ūdens gēls tika atšķaidīts ar *DMF* no 11 wt.% līdz 3 wt.%. Lai atbrīvotos no ūdens, *NFC* tika pārnesta uz *DMF*, izmantojot centrifūgu. Šis solis tika atkārtots divas reizes, un vienmērīga sajaukšanās ar *DMF* tika panākta, izmantojot augstas bīdes spēku maisītāju *L5M-A (Silverson Machines LTD)*, sajaukšanas laiks – 2 min, maisīšanas ātrums – 5500 apgr./min. Tika pagatavots PBS šķīdums hloroformā (5 wt.%), sajaukts ar *NFC/DMF* suspensiju, izmantojot augstas bīdes maisītāju (2 minūtes, 5500 apgr./min). Salīdzinājumam tika atlieti pieci paraugi 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.% un 50 wt.% *NFC/PBS* un tīrs *PBS*. Paraugi tika žāvēti istabas temperatūrā divas dienas, pēc tam četras stundas turēti vakuumkrāsnī 70 °C temperatūrā, lai atbrīvotos no šķīdinātājiem pilnībā. Paraugu 50 wt.% *NFC/PBS* tika smalcināts un sajaukts ar žāvētām *PBS* granulām termoplastiskajā maisītājā *Brabender® Mixer 50EHT (Vācija)*, lai iegūtu 5 wt.%, 10 wt.% un 15 wt.% paraugus. Maisīšanas notika 5 min pie 70 apgr./min, karsēšana visās zonās bija 130 °C, kam sekoja vēl 5 minūšu maisīšana 160 °C temperatūrā.

Paraugu plēvju izgatavošanai tika izmantota presēšana (*Carver CH 4386*), paraugu biezums bioloģiskās noārdīšanās testam – 0,10 mm, citiem testiem – 0,25 mm. Sildvirsmas temperatūra – 140 °C, paraugi tika iepriekš karsēti divas minūtes, saspiesti trīs minūtes (ar trīs metrisko tonnu spiedienu), atdzesēti trīs minūtes starp tērauda plāksnēm (30 kg masas). Lai atšķirtu paraugus, tika izvēlēti saīsinājumi: *5S, 10S, 15S* paraugiem, kas iegūti ar šķīduma metodi; *5M, 10M, 15M* paraugiem, kas iegūti no koncentrāta kausējuma maisījumā (3.6. tab.).

3.6. tabula

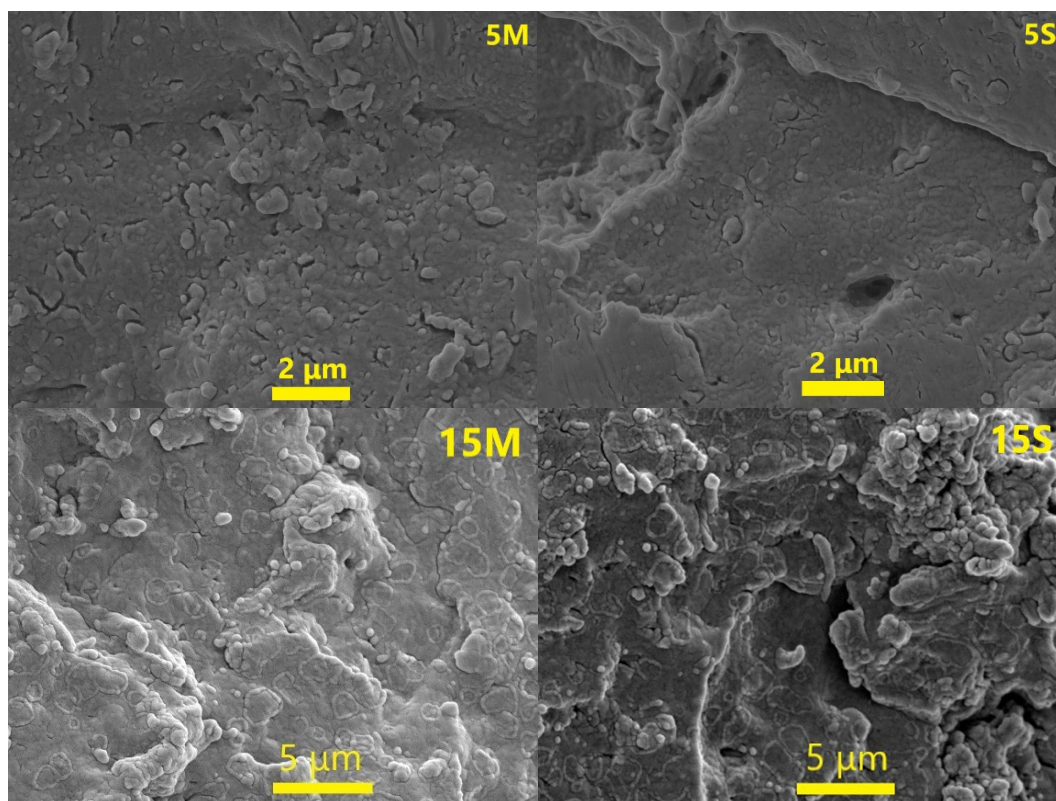
Sagatavotās *PBS/NFC* kompozīcijas

Paraugi	<i>PBS</i> , wt.%	<i>NFC</i> , wt.%	Sagatavošana
<i>PBS</i>	100	0	šķīdums un kausējums
<i>5M</i>	95	5	šķīdums
<i>10M</i>	90	10	šķīdums
<i>15M</i>	85	15	šķīdums
<i>5S</i>	95	5	koncentrāts kausējumā
<i>10S</i>	90	10	koncentrāts kausējumā
<i>15S</i>	85	15	koncentrāts kausējumā

Strukturālās īpašības

3.13. attēlā redzami paraugu, kas iegūti šķīdumā slāpekli, lūzuma virsmu šķērsriezumu SEM attēli. Kompozīts *5M* parāda daudz labāku *NFC* izkliedi *PBS* matricā nekā *5S* (3.13. (a) un 3.13. (b) att.). Parauga *5S* SEM attēlā redz reģionus, kas satur gandrīz tīru polimēru, vietām ir redzama arī *NFC* aglomerācija. *NFC* uzrāda labu polimēra adsorbciju uz fibrillu virsmas pie

5 wt.% pildījuma. 3.13. (c) attēlā redzamā 15M kompozītā NFC ir vienmērīgi izkliedēta, šķiedras ir pārklātas ar polimēru, tām nav pazīmju, ka tās būtu izvilkas vai atdalītas no PBS. Starp nanocelulozes fibrillām var novērot nelielu aglomerāciju, būtiski defekti struktūrā nav novērojami. Diemžēl 15S (3.13. (d) att.) SEM attēls liecina par sliktu pildvielas izkliedi matricā. 15S paraugā var novērot pildvielas un polimēra matricas fāžu atdalīšanos. Literatūrā tika ziņots par līdzīgiem defektiem un struktūrām, kas iegūtas PLA/NFC kompozītiem, kas sagatavoti ar šķīdumu metodi, un autori atzīmēja, ka aglomerāti veicināja mehānisko īpašību samazināšanos [84].

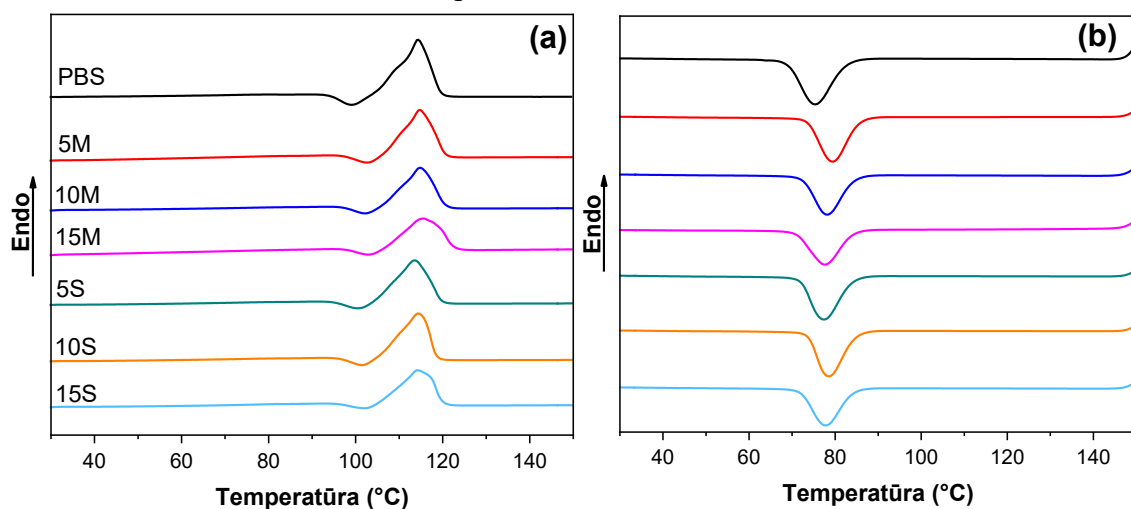


3.13. att. SEM mikrostruktūras atlasītām kompozīcijām.

Termiskās īpašības

NFC pildvielas daudzuma ietekme uz termiskajām īpašībām tika pētīta, izmantojot DSC analīzi. Termiskās līknes redzamas 3.14. attēlā, mērījumu dati apkopoti 3.7. tabulā. DSC otrās sildīšanas līknē (3.14. (a) att.) redzams viens maksimums. Tas liecina par nelielu kušanas temperatūras (T_m) paaugstināšanos, ko var attiecināt uz termisko nobīdi NFC pildvielas zemās siltumvadītspējas dēļ. No nanokompozītu kristalizācijas procesa redzams kristalizācijas temperatūras (T_c) pieaugums un kristāliskuma (χ_c) samazināšanās. NFC veicina kristalizāciju un darbojas kā nukleācijas centri, par to liecina kristalizācijas temperatūras paaugstināšanās par 3 °C līdz 4 °C. *Rastogi* u. c. ziņoja par līdzīgiem novērojumiem attiecībā uz polihidroksibutirāta/NFC kompozītiem [85]. Kristāliskumu aprēķināja no kristalizācijas entalpijas, nevis no kušanas entalpijas, jo literatūrā ir ziņots, ka PBS kušanas process ietver pārkristalizāciju [86]. Salīdzinot ar tīra PBS kristāliskumu (66 %), nanokompozītiem tika novērots kritums līdz 54–58 %, jo NFC pildvielas klātbūtne traucēja PBS ķēžu mobilitāti dzesēšanas procesā. Koncentrāta paraugiem ir zemāks kristāliskums nekā šķīduma metodē

iegūtiem, un, kā redzams struktūras analizē (SEM), pildvielas dispersija ir galvenā atšķirība starp abām sagatavošanas metodēm. Vienmērīgi izkliedēta pildviela spēj vairāk traucēt kristalizācijas procesam. Tomēr var arī secināt, ka NFC paraugi var veidot jaunu kristālisku polimēra fāzi, kas atbilst PLA/nanocelulozes kompozītu gadījumam, kas analizēts avotā [87]. NFC pildvielas daudzuma palielināšana līdz 15 wt.% nedaudz samazina kristāliskumu, salīdzinot ar 5 wt.% un 10 wt.% kompozītiem.



3.14. att. DSC (a) otrās sildīšanas līknes un (b) dzesēšanas līknes PBS un 5 wt.%, 10 wt.% un 15 wt.% PBS/NFC nanokompozītiem.

3.7. tabula

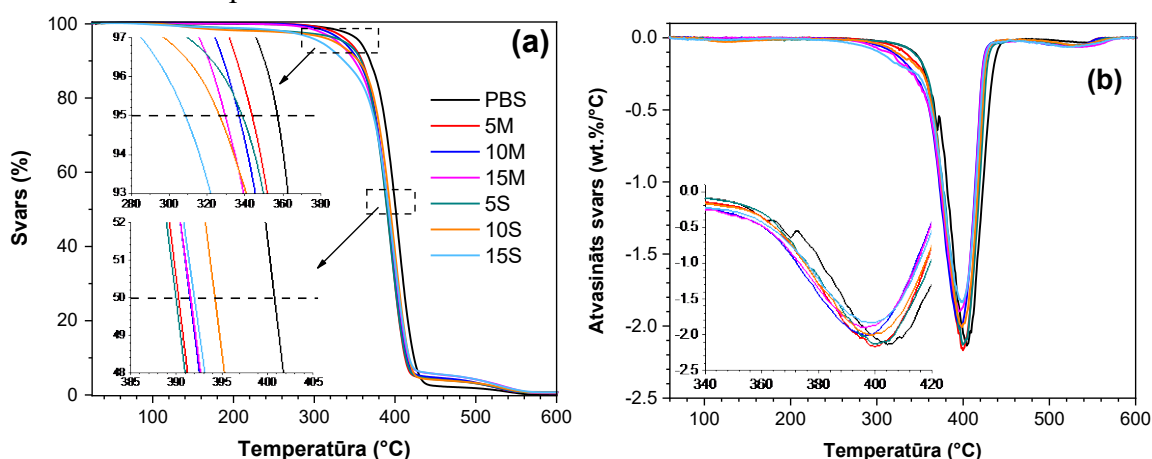
PBS/NFC kompozītu termiskās īpašības

Paraugs	T_c , °C	ΔH_c , J/g	χ_c , %	T_m , °C	ΔH_m , J/g	$T_{5\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	T_{max} , °C	T_e , °C
PBS	75,0	72,9	66,0	114	75,1	357	401	404	571
5M	79,4	60,7	57,8	115	61,7	344	386	400	577
5S	77,4	60,0	57,2	114	53,1	337	382	396	577
10M	78,1	54,6	54,9	115	54,6	330	396	395	582
10S	78,5	58,1	58,4	114	59,3	338	387	400	561
15M	77,6	50,3	53,6	116	49,2	326	392	398	579
15S	77,8	54,1	57,6	114	50,9	308	389	398	583

Termiskās stabilitātes raksturojums

PBS un nanokompozītu termogravimetriskās analīzes līknes redzamas 3.15. attēlā. 3.7. tabulā apkopoti termiskās stabilitātes parametri $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, kas liecina par svara zudumu pie 5 wt.% un 50 wt.%; savukārt T_{max} , T_e parāda sadalīšanās temperatūru pie maksimālā masas zuduma ātruma un beigu sadalīšanās temperatūru. Ar šķīduma metodi iegūtiem paraugiem svara zudums parādās virs 120 °C, un tie zaudē 2–3 wt.%, ko var skaidrot ar atlikušajiem šķīdinātajiem kompozītos. Turpretī koncentrāta paraugiem un tīram PBS svars samazinājās tikai virs 250 °C. $T_{5\%}$ nanokompozītiem liecina par temperatūras atšķirībām no 13 °C līdz

49 °C, salīdzinot ar tīru PBS. Samazinājums ir izteiktāks šķīduma metodes paraugiem un paraugiem ar augstāku NFC pildvielas saturu, jo apgabalā virs 300 °C sākas celulozes sadalīšanās [88]. Nanokompozītu T_{max} un $T_{50\%}$ ir 5 °C robežās starp kompozītiem un līdz 10 °C zemāka par PBS. Kā redzams no mērījumiem, kopējā termiskā stabilitāte tika samazināta robežās no 10 °C līdz 30 °C, salīdzinot ar tīru PBS, izņemot 15S paraugu. Sadalīšanās procesa beigu temperatūra tika novērota pie 570 °C, kur atlikušā PBS masa bija aptuveni 0,07 wt.%, savukārt nanokompozītiem palika aptuveni 1 wt.%, ko, iespējams, var attiecināt uz neorganisko vielu saturu un lignīnu. NFC pievienošana būtiski neietekmēja nanokompozītu lietojuma iespējas, savukārt salīdzinoši augsta sadalīšanās virs 250 °C liecina, ka termoplastiska pārstrāde ir alternatīva kompostēšanai.



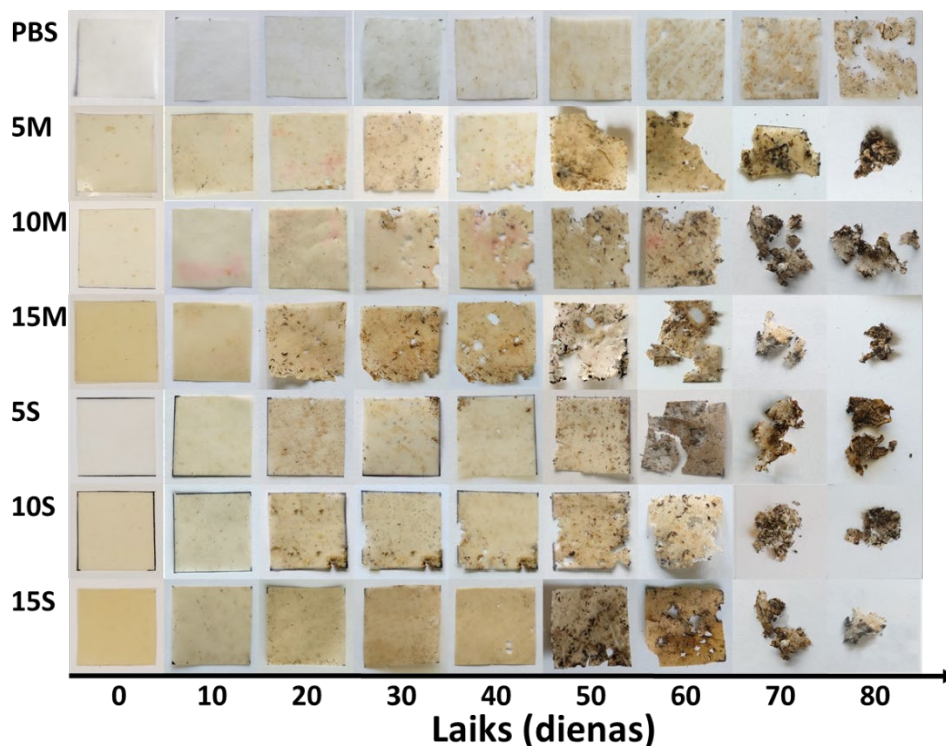
3.15. att. (a) TGA līknes un (b) atvasināta svara līknes PBS un PBS/NFC nanokompozītiem.

Bioloģiskās noārdīšanās pētījumi kompostēšanas apstākļos Vizuālās izmaiņas

PBS un nanokompozītu vizuālās izmaiņas bioloģiskās noārdīšanās procesa laikā redzamas 3.16. attēlā. Katram paraugam tika izmantoti pieci paralēli mērījumi, divi no tiem tika izņemti ik pēc 10 dienām, lai reģistrētu izmaiņas. Nanokompozītiem raksturīga gaiši brūna krāsa, ko izraisa celulozes termiskā apstrāde sagatavošanas procesā, kas pastiprinās, palielinoties kompozītmateriālu NFC pildījuma pakāpei. Pēc 10 dienām izmaiņas ir minimālas, bet ir redzami mazi tumši plankumi, kur virsmā ir iekļuvušas augsnes daļiņas, un vēl pēc 10 dienām ir radušies lielāki brūni plankumi, kas liecina par virsmas noārdīšanos. Ievērojamākās izmaiņas pēc 20 dienām ir redzamas 15M paraugam – ir redzami makro mēroga caurumi, kas lēnām parādās visiem nanokompozītiem pēc 30 un 40 dienu atzīmes.

PBS paraugā tumši brūni plankumi parādījās pēc 30 dienām, un pēc 60 dienām redzami caurumi. Tas liecina, ka celulozes pildviela paātrina bioloģiskās noārdīšanās procesu. Šo procesu izraisa hidrolīze, un ir būtiska atšķirība starp celulozes hidrofilo un PBS hidrofobo dabu, tāpēc tiek ietekmēts ūdens adsorbcijas ātrums. Tādējādi, tiklīdz PBS augšējais slānis ir sadalījies, matrica pilnībā nenosedz celulozes daļiņas, tās sāk adsorbēt ūdeni, un veidojas punkti, kuros sākas intensīva bioloģiskā noārdīšana, kas ietver mikroorganismu līdzdalību. Līdz 50. dienai nanokompozīti zaudē lokanību, kļūst trausli un maina krāsu. Parādās nelielas plaisas, un ir redzams virsmas raupjuma pieaugums. Krāsu izmaiņas varētu būt saistītas ar amorfās fāzes

noārdīšanos, kas rada kristāliskuma izmaiņas. Visbeidzot, sasniedzot 70. dienu, nanokompozīti kļūst neatdalāmi no augsnes, ļoti plāni un ārkārtīgi trausli. Gandrīz nevienu atšķiramu nanokompozītu daļiņu nevarēja atgūt pēc 90 dienām. Lai gan PBS paraugs degradējās lēnāk un vizuāli izskatās neskartāks, plēve bija plāna, trausla un pēc 80. dienas sabruka sīkos gabaliņos, kas bija gandrīz neatdalāmi no augsnes. Masas izmaiņas pēc 20 dienām bija salīdzinoši lineāras, ar nelielu pieaugumu ik pēc 10 dienām, kas beidzas tuvu 60. dienai, jo lielākā daļa parauga bija sadalījusies. Pilnībā atdalīt augsni no paraugiem bija sarežģīti, kas rādīja nedaudz lielāku masas vērtību. Masas izmaiņas skaidri parāda, ka kompozītmateriāli ar lielāku celulozes saturu noārdās ātrāk, būtiska starpība dienu skaita ziņā nav novērojama, jo procesa beigās visi paraugi ir pārsnieguši 90 wt.% zudumu.



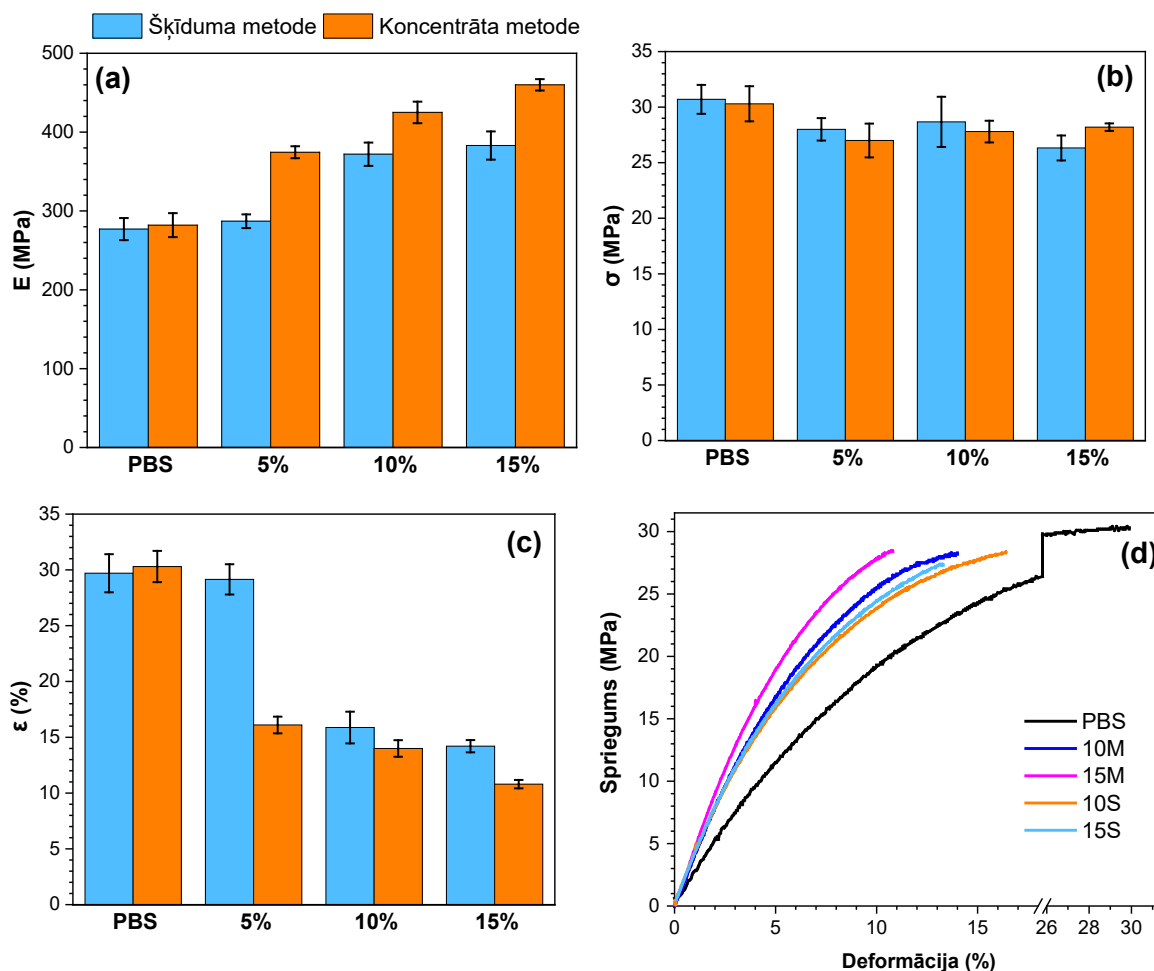
3.16. att. Plēves bioloģiskās noārdīšanās procesā.

Mehāniskās īpašības

Stiepes tests

Elastības modulis, sagrūšanas stiprība un trūkšanas pagarinājums PBS un PBS/NFC nanokompozītiem redzams 3.17. (a)–(c) attēlā, sprieguma-deformācijas grafiki – 3.17. (d) attēlā. Atšķirības tīrā PBS apstrādē neatklāja būtiskas izmaiņas. NFC raksturīgais augstais elastības modulis piešķir stingrumu kompozītiem, veicot polimēra matricas stiprināšanu. Liela garuma un diametra attiecība un nanoizmēri NFC piedod augstu īpatnējo virsmu, kas spēj veidot kontaktu ar polimēra ķēdēm; tādējādi var apsvērt divus ierobežojošus faktorus – efektīvo pildvielas daudzumu, pie kura īpašības sasniedz maksimumu, un starpmolekulāro saišu veidošanos starp polimēru un matricu. Kompozītmateriālu elastības

modulis pakāpeniski pieauga, palielinoties NFC saturam koncentrāta metodes kompozītos, attiecīgi par 1,4 un 1,7 reizēm *5M* un *15M*. Savukārt paraugiem, iegūtiem ar šķīduma metodi, elastības modulis sasniedza 1,4 reižu pieaugumu pie maksimālās pildvielas koncentrācijas *15S* kompozītā (3.17. (a) att.). 3.17. (b) attēlā redzama kompozīta sagrūšanas stiprība, kas liecina par aptuveni 10 % samazinājumu, salīdzinot ar tīru PBS.



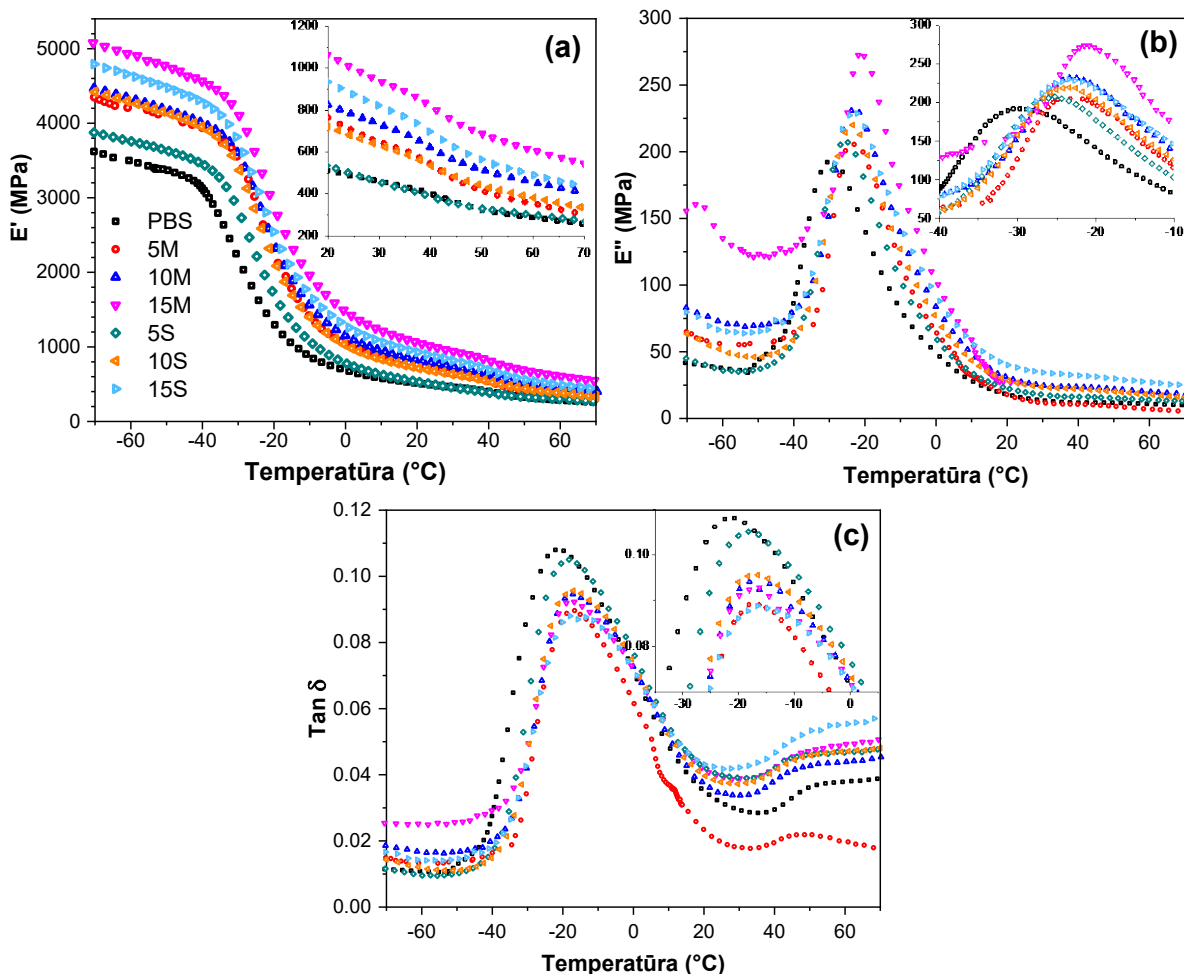
3.17. att. Stiepes īpašības: (a) elastības modulis; (b) sagrūšanas stiprība; (c) trūkšanas pagarinājums; (d) sprieguma-deformācijas līknes PBS un PBS/NFC nanokompozītiem.

Sagrūšanas stiprība visiem paraugiem ir ar līdzīgām vērtībām, kas iekļaujas kļūdu robežās. Nelielu samazinājumu var izskaidrot ar ierobežotu starpmolekulāro saistīšanos starp pildvielu un matricu, kas novērota PBS kompozītos [89] un citiem poliesteriem, piemēram, PLA [90]. Tādējādi kompozīta slodzi nevar pilnvērtīgi pārnest uz NFC šķiedrām. Trūkšanas pagarinājums, kas redzams 3.17. (c) attēlā, samazinājās līdz ar pildvielas pieaugumu PBS, izņemot *5S* paraugu. Pagarinājuma vērtību samazinājums lielākajai daļai paraugu bija aptuveni divas reizes, *15M* samazinājās trīs reizes. Koncentrāta kompozītiem ir gandrīz lineārs moduļa pieaugums un pagarinājuma vērtību lineārs kritums, kas liecina par labu spēju pielāgot NFC pildvielas daudzumu, jo tiek panākta viendabīgāka samaisīšana.

Termomehāniskās īpašības

Krājuma modulis (E'), zuduma modulis (E'') un $\tan \delta$ PBS un nanokompozītiem redzami 3.18. attēlā. Krājuma moduļa vērtības samazinājās, paaugstinoties temperatūrai, kā tas parasti tiek novērots polimēriem, un strauji samazinājās stiklošanās pārejas reģiona robežās no $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. NFC pildviela ļauj materiālam saglabāt stingrību pēc stiklošanās pārejas, ievērojami paaugstinot vērtības visā temperatūras diapazonā. Vienīgais izņēmums bija 5S paraugs, kurā neizdevās izveidot stiegrojuma tīklu aglomerācijas dēļ, un to apliecina rezultāti viskoelastīgajā apgabalā. Pakāpeniska krājuma moduļa vērtību palielināšanās tika novērota, palielinoties NFC pildvielas daudzumam. Koncentrāta kompozītiem ir ievērojami augstākas vērtības, kas apliecina pildvielas vienmērīgāku izkliedi. Krasu krājuma moduļa pieaugumu novēroja 15M kompozītam, salīdzinot ar 5M un 10M, ko varētu izskaidrot ar NFC spēju veidot nepārtrauktu stiegrojuma tīklu, sasniedzot pietiekami augstu koncentrāciju [91]. Augstākās krājuma moduļa vērtības tika izmērītas 15M, palielinoties 1,4 reizes pie $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ un divas reizes pie $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$, salīdzinot ar tīru PBS. NFC ierobežoja polimēru ķēžu kustību, un tā rezultātā palielinājās zuduma modulis, kā redzams 3.18. (b) attēlā. Zuduma moduļa vērtību pieaugums visos izmērītajos temperatūras diapazonos tika novērots NFC daudzumiem 10 wt.% un 15 wt.%. No $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz stikla pārejai 15M uzrādīja vislielāko zuduma moduļa pieaugumu, viskoelastīgajā apgabalā lielāka vērtība bija 15S.

Zuduma moduļa vērtību palielināšanos var izskaidrot ar kristāliskuma samazināšanos, kas maina nepieciešamo enerģiju PBS segmentālajām kustībām [92]. $\tan \delta$ vērtības parāda attiecību starp krājuma un zuduma moduli, kas samazinās, ievadot stingras nanodaļiņas polimēra matricā, kā rezultātā samazinās iespēja izkliedēt enerģiju un pieaug struktūras stingrība. Stiklošanās pārejas temperatūru var noteikt no $\tan \delta$ pīķa 3.18. (c) attēlā. Visiem nanokompozītiem var novērot skaidru pāreju uz zemāku temperatūru; piemēram, paraugs 15M parāda stiklošanās pāreju $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, PBS $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Šīs izmaiņas var skaidrot ar pildvielas un matricas mijiedarbību. Vēl viens izplatīts skaidrojums ir ierobežota ķēžu mobilitāte, kas ietekmē segmentu pārkārtošanos fāzes pārejas laikā [93].



3.18. att. (a) Krājuma moduļa, (b) zuduma moduļa un (c) $\tan \delta$ līkņu atkarība no temperatūras PBS un PBS/NFC nanokompozītiem.

Kopsavilkums

Nanofibrilētā celuloze tika izmantota kā poli (butilēna sukcināta) pildviela. Augstas pildījuma pakāpes (50 wt.%) koncentrāts tika izmantots paraugu sagatavošanai ar kausējuma metodi, un iegūtie paraugi tika salīdzināti ar tādiem, kas iegūti ar šķīduma metodi. Pamatojoties uz eksperimentālajiem rezultātiem, tiek izdarīti šādi secinājumi:

1. Salīdzinot ar PBS, mehāniskās īpašības palielinājās līdz ar NFC pildījuma daudzumu, elastības modulis pieauga par 1,7 reizēm, krājuma modulis 2 reizēm un zuduma modulis – 1,3 reizēm istabas temperatūrā. Koncentrāta metodes kompozīcijām bija ievērojami augstākas mehāniskās īpašības.
2. SEM analizē redzama laba pildvielas dispersija koncentrāta kompozīcijām, savukārt visiem šķīduma metodes paraugiem bija redzama aglomerācija un defekti.
3. Visi kompozītmateriāli kompostēšanas apstākļos noārdās 80 dienu laikā.
4. Koncentrāta metodei ir liels lietojuma potenciāls industrializācijā, kompozītmateriālu un plēvju izgatavošanā. Kompozītmateriāli iegūst lielāku stingrību, uzlabotu bioloģisko noārdīšanos, kā arī, pēc literatūras datiem, labas gāzu un ūdens tvaiku barjerīpašības.

3.4. Ilgtspējīgi augstas pildījuma pakāpes celulozes/poli (butilēna sukcināta) kompozīti ar perspektīviem pielietojumiem koksnei līdzīgos materiālos

Materiālu pārstrāde un kompozītmateriālu kompozīcijas

PBS tika sajaukts ar 70 wt.% MCC kinētiskajā maisītājā (*Plastograph EC plus 50EHT, Brabender GmbH & Co. KG, Vācija*). Ņemot vērā iepriekšējos pētījumus, kas parāda celulozes pildvielas potenciālu sasniegt augstu pildījuma pakāpi, tika izvēlēts MCC pildvielas saturs 70 wt.%. Samaisīšanas temperatūra tika iestatīta 130 °C, skrūvju ātrums – 70 apgr./min. Katras partijas svars bija 40 g, kopējais sajaukšanas laiks – 7 min. Pirms kompozīta sagatavošanas PBS un MCC 24 stundas žāvēja vakuumkrāsnī 40 °C temperatūrā.

PBS/MCC kompozītmateriāli tika sasmalcināti un presēti ar *Carver CH 4386* hidraulisko presi, lai iegūtu plānas plēves. Temperatūra tika iestatīta 140 °C, kam sekoja divas minūtes materiāla karsēšana, trīs minūtes formēšana ar tīrs metrisko tonnu spiedienu, ātra atdzesēšana starp tērauda plāksnēm istabas temperatūrā. Hanteles un stienīša formas paraugi testiem tika sagatavoti, izgriežot plāksnītes vai izcērtot formas.

PBS/MCC kompozītu ķīmiskā modifikācija

Ir zināms, ka polimēru/celulozes kompozītu modifikācijas ir nepieciešamas, lai uzlabotu polimēru un celulozes komponentu saderību un gala materiālam iegūtu augstas izmantošanas īpašības [27]. Savietojamības uzlabošana nodrošina efektīvu slodzes pārvešanu uz polimēra matricu, un celulozes pildvielu var modificēt pirms sajaukšanas vai pārstrādes laikā. Pamatojoties uz šiem principiem, MAH, PMDI, CDI, EST, PHA, APTMS piedevas tika izvēlētas, lai pielāgotu komponentu savietojamību [78–85]. Izmantotās kompozīcijas un modifikācijas procedūras tika atlasītas, ņemot vērā literatūras datus un sākotnējos izmēģinājumus. Kopumā tika iegūti septiņi dažādi PBS/MCC sastāvi, izmantojot dažādas kompozītu ķīmiskās modifikācijas apstrādes (3.8. tab.). Iegūtie PBS/MCC kompozīti un paraugi pirms jebkādas apstrādes vai pārbaudes tika uzglabāti noslēgtos maisos, lai nesaskartos ar mitrumu.

3.8. tabula

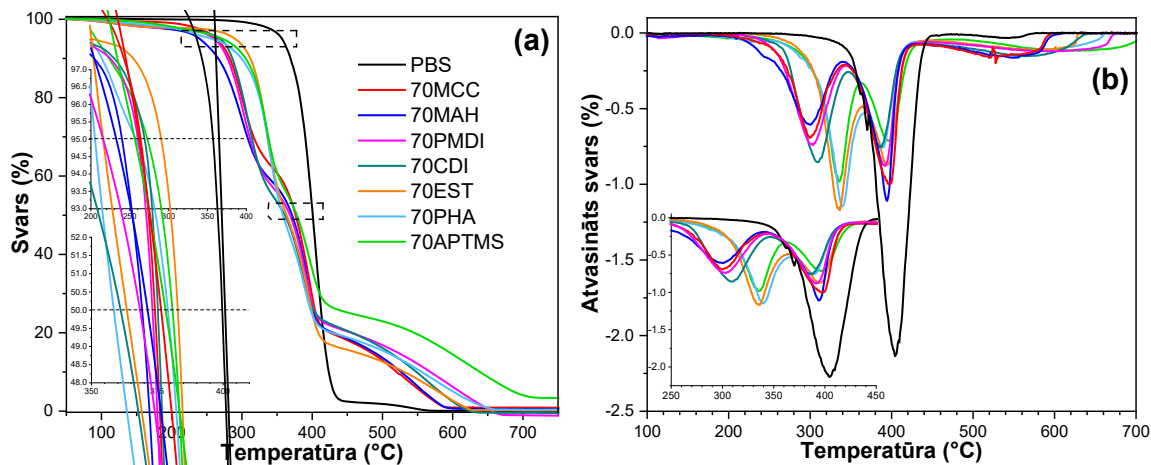
PBS/MCC kompozītu modifikācijas un parauga apzīmējums

Paraugs	Apraksts sastāva modifikācijām
PBS	Tīrs polimērs
70MCC	Nemodificēta mikrokristāliskā celuloze
70MAH	Maleīnskābes anhidrīda modifikācija
70PMDI	Polimēru difenilmetāna diizocianāta modifikācija
70CDI	Karbodiimīna modifikācija
70EST	Alifātiska estera modifikācija
70PHA	Polihidroksiamīnu modifikācija
70APTMS	(3-Aminopropil) trimetoksisilāna modifikācija

PBS/MCC kompozīta modifikācijai polimēra kausējumā kinētiskajā maisītājā tika pievienoti 1 wt.% MAH, 1,5 wt.% PMDI un 3 wt.% CDI, lai izgatavotu attiecīgos materiālus [81–84]. Iepriekš modificēta MCC tika sajaukta ar PBS bez papildu piedevu pievienošanas. 30 g MCC suspendēja 500 ml ūdens, maisījumu homogenizēja ar ultraskaņu 10 min. Lēnām divu stundu laikā tika pievienoti 90 ml PHA vai EST, magnētiska maisīšana un ultraskaņas maisīšana tika veiktas uz maiņām 30 min intervālos [85]. Iegūtās pārklātās MCC daļiņu suspensijas pēc tam filtrē un žāvē vakuumā. Silanizēšanai 50 ml APTMS tika izšķīdināts 250 ml destilēta ūdens un samaisīts, kam sekoja šķīduma pH stabilizēšana pie vērtības 4, pievienojot etiķskābi [52]. Pēc pH fiksēšanas šķīdumam pievienoja 50 g MCC. Suspensiju divas stundas maisīja istabas temperatūrā, kam sekoja filtrēšana un žāvēšana vakuumā. Ķīmisko saišu veidošanas ar MCC tiek panākta, uzsildot to vakuumkrāsnī līdz 120 °C un izturot divas stundas.

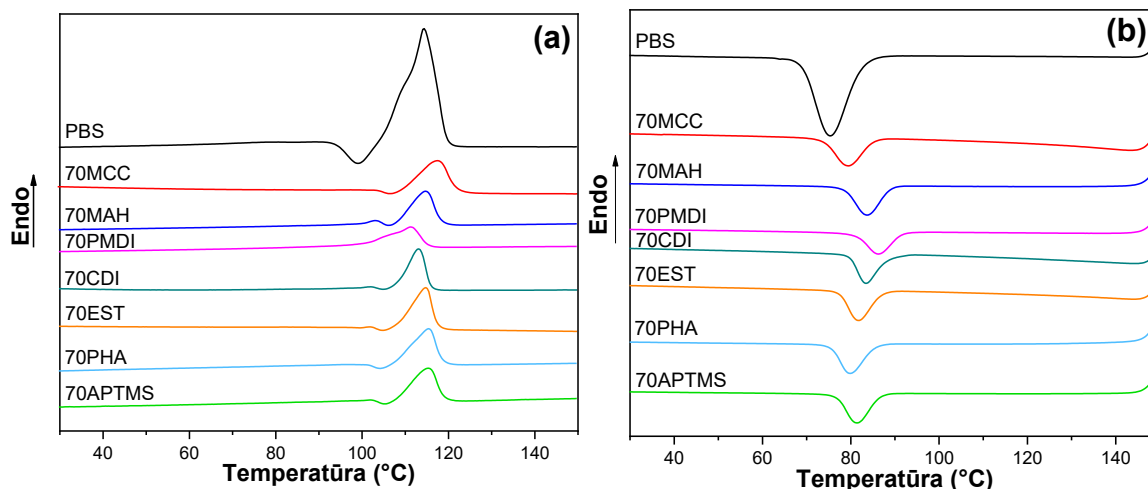
Termiskās īpašības

TGA metode ļauj izpētīt kompozīcijas ietekmi uz termisko stabilitāti un noārdīšanās īpašībām. 3.19. attēlā redzama PBS/MCC kompozītu masas zuduma un masas zuduma pirmā atvasinājuma līkne. Visas PBS/MCC kompozīcijas uzrādīja nelielu masas zudumu – aptuveni 2 wt.% – zem 100 °C, kas saistīts ar absorbēto ūdeni [28]. PBS un PBS/MCC kompozītu noārdīšanās mehānisms un temperatūra stipri atšķīrās. Tas apliecina, ka MCC ir zemāka termiskā stabilitāte nekā tīram PBS [29, 30]. Tādējādi MCC pievienošana samazina PBS/MCC kompozītu termisko stabilitāti. Lee u. c. ziņoja par šādu novērojumu PBS/kenafa šķiedru kompozītmateriāliem [31]. Temperatūra pie 5 wt.% zuduma 70MAH sastāvam bija 240 °C, 70EST sastāvam – 290 °C. Pārējiem kompozītiem 5 wt.% zudums bija aptuveni 240–290 °C temperatūras diapazonā. PBS uzrādīja vienas pakāpes sadalīšanos ar maksimumu 406 °C temperatūrā, bet ar MCC pildītiem kompozītiem ir divpakāpju sadalīšanās ar pīķiem 301–398 °C temperatūras robežās. Tas liecina, ka PBS/MCC kompozītmateriālu noārdīšanos ietekmē celulozes ievadīšana, kas liecina par savstarpēju mijiedarbību starp polimēra matricu un pildvielu, kā arī par izvēlētās modifikācijas ietekmi. Citā pētījumā tika demonstrēta celulozes ķīmiskās modifikācijas un termiskās stabilitātes saistība [32]. Sadalīšanas pīķa virsotne PBS ir 401 °C, bet kompozītiem pirmā DTG degradācijas pīķa virsotne (3.19. (b) att.) ir aptuveni 310 °C 70MAH, 70PMDI un 70CDI sastāviem un 340 °C 70EST, 70PHA un 70APTMS sastāviem. Tas liecina, ka MCC, kurai notika virsmas pārklāšana vai modifikācija pirms kausējuma maisīšanas, ir termiski stabilāka [33]. Līdzīgu novērojumu ziņoja grafētas nanocelulozes gadījumā, kad tā tika salīdzināta ar nemitificētu nanocelulozi [34].



3.19. att. PBS/MCC kompozītu (a) TGA un (b) DTG līknes.

DSC mērījumu rezultāti PBS/MCC kompozītmateriālu otrās sildīšanas un dzesēšanas termisko līkņu veidā redzami 3.20. attēlā. Līknes rāda raksturīgu endotermisko kušanas pāreju (3.20. (a) att.) un eksotermisko kristalizācijas procesu (3.20. (b) att.). 3.9. tabulā apkopoti kušanas temperatūras (T_m), kristalizācijas temperatūras (T_c), kušanas entalpijas (H_m), kristalizācijas entalpijas (H_c), kristāliskuma (χ), blīvuma (d) un tukšumu (Δ) eksperimentālās vērtības. Visi modificētie kompozīti uzrādīja ļoti izteiktu χ samazināšanos, salīdzinot ar PBS un 70MCC paraugu. Ir konstatēts, ka χ tīram PBS ir aptuveni 68 %. 70APTMS, 70PHA un 70EST paraugu gadījumā χ ir attiecīgi samazinājies līdz 52 %, 56 %, 58 %. Līdzīgi novērojumi ir aprakstīti arī literatūrā [38]. MCC apstrāde ar silānu uzlaboja tās izkliedi polimēra matricā, samazināja aglomerāciju un spēcīgāk traucēja kristāliskās fāzes veidošanos, salīdzinot ar PHA un EST modifikācijām [39]. Ķēdes šķērssaistīšanas un/vai ķēdes pagarināšanas mehānismi var vēl vairāk ierobežot polimēru ķēdes kustības, tādējādi ierobežojot kristalizācijas procesu [35]. Tika novērots, ka kompozīcijām 70MAH, 70PMDI un 70CDI kristāliskums samazinājās par aptuveni 20 %, salīdzinot ar PBS. Iegūto kompozītu kušanas temperatūra nedaudz samazinājās, savukārt kristalizācijas temperatūra palielinājās. Tātad polimēru ķēžu lokanība un kustīgums tika



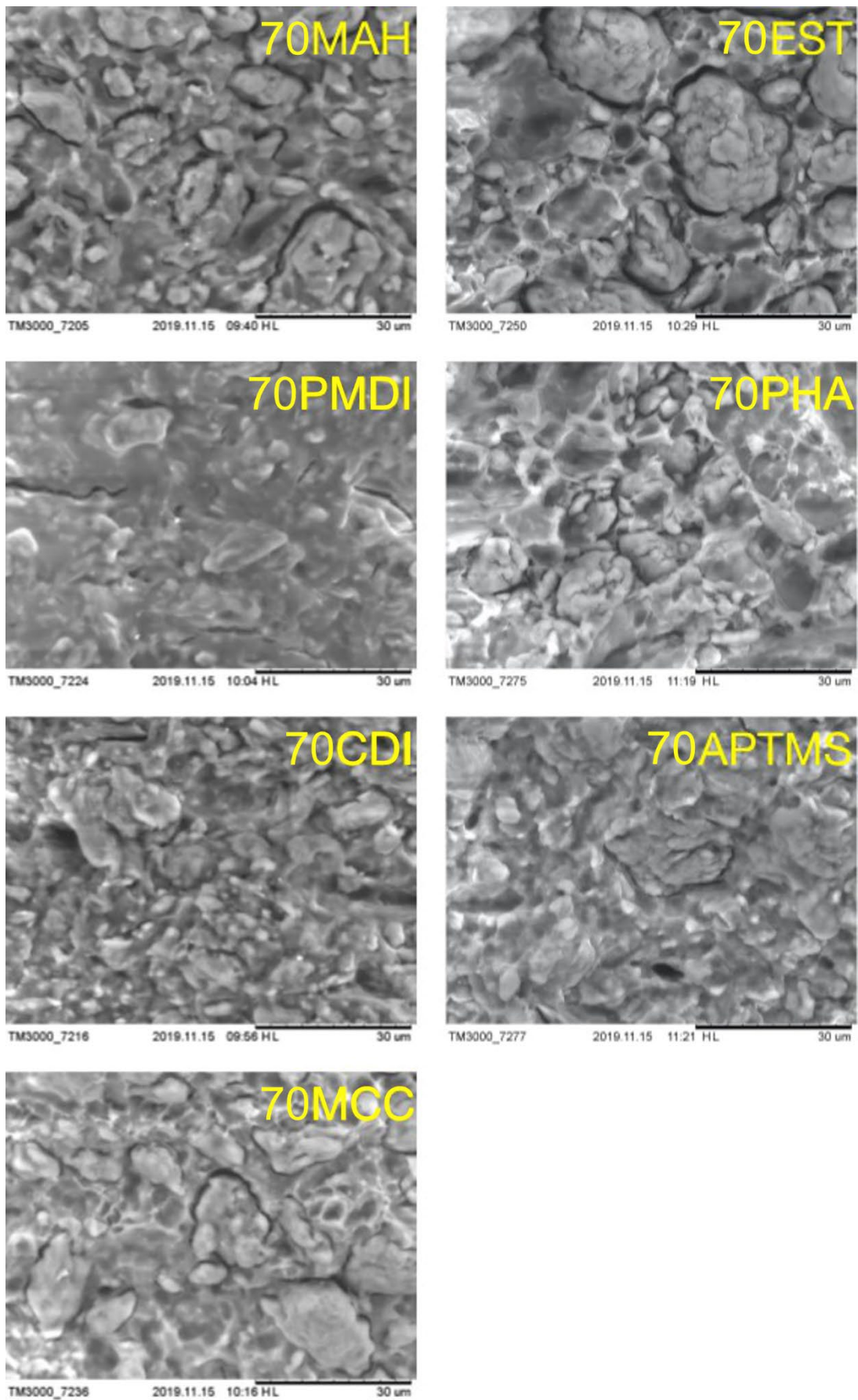
3.20. att. PBS/MCC kompozītu DSC līknes: (a) otrā sildīšana un (b) dzesēšana.

būtiski ietekmēts, un tas traucēja kristalizācijas procesam [34, 36, 38]. Šis process sākas augstākā temperatūrā, un to var skaidrot ar celulozes daļiņu spēju veicināt nukleācijas procesu.

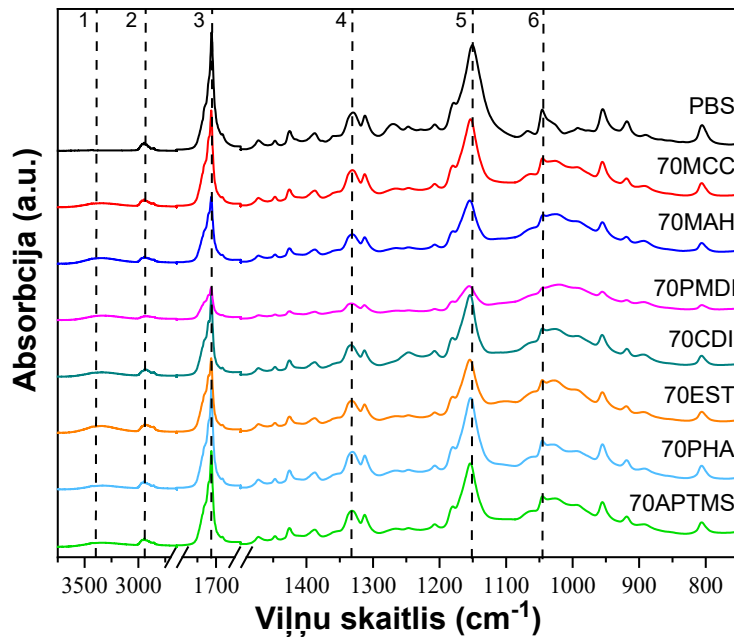
Struktūra un morfoloģijas raksturojums

Kompozītu eksperimentālās blīvuma vērtības d , kas iegūtas ar svēršanas metodi [40], apkopotas 3.9. tabulā. Parametra d^* vērtība, kas definēta kā polimēra šķietamais blīvums, tika aprēķināta pēc vienādojuma, kas atrodams avotā [41]. Polimēru blīvuma samazinājums saistīts ar izteiktu kristāliskuma kritumu, kas tika novērots DSC. PBS/MCC kompozītmateriālu lūzuma virsmu SEM attēli (3.21. att.) liecināja par MCC daļiņu aglomerātiem. Saskaņā ar literatūru [42, 43], pie lieliem pildvielas daudzumiem celulozes daļiņām bija kopīga tendence aglomerēties. Kompozītu paraugu virsmas bija ļoti raupjas. Izteiktas un nodalītas celulozes daļiņas var redzēt 70MCC, 70MAH, 70EST, 70PHA paraugos. Savukārt 70CDI, 70PMDI un 70APTMS kompozītu virsmas dažādos palielinājumos izskatījās gludas, viendabīgas un blīvas.

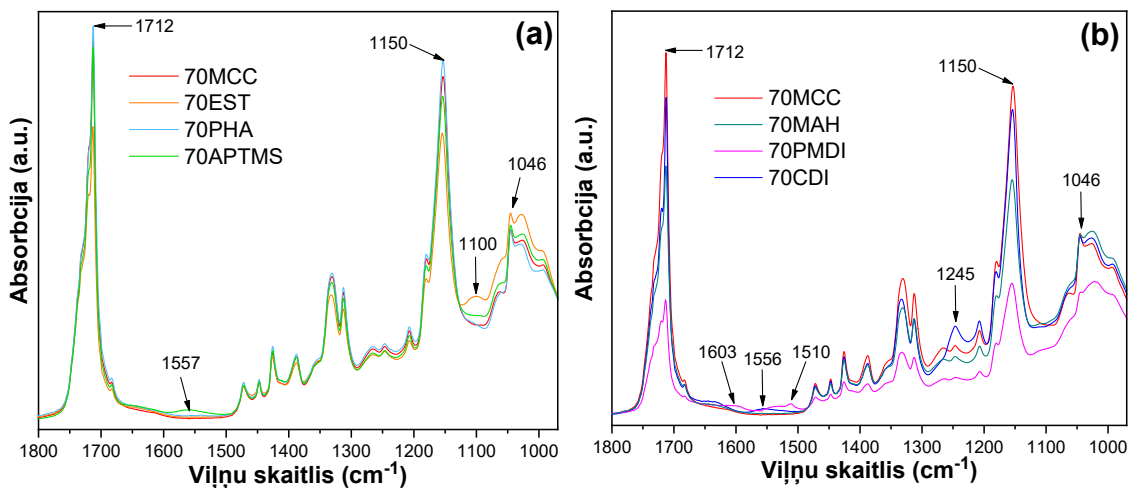
Kompozītu sastāvā esošo vielu raksturīgās grupas var identificēt ar FTIR spektroskopiju. Kompozīciju reprezentatīvie FTIR spektri redzami 3.22. attēlā, sīkāk izcelti ir modificētie paraugi, kas redzami 3.23. attēlā. Ir izcelti un atšifrēti raksturīgie absorbcijas maksimumi, kas saistīti ar komponentiem. Absorbcijas apgabals robežās no 3600 cm^{-1} līdz 3100 cm^{-1} (1) atbilst OH grupas svārstībām MCC struktūrā. Apgabalā no 3000 cm^{-1} līdz 2800 cm^{-1} parādās pīķis pie 2946 cm^{-1} (2), un šis svārstības parādās arī pie 1331 cm^{-1} (4), ko var atšifrēt kā simetriskās un asimetriskās CH_2 valences svārstības [47]. Pīķis pie 1712 cm^{-1} (3) atbilst C=O estera grupas valences svārstībām, un šo grupu izmanto kā vienu no PBS raksturīgajām grupām tā identificēšanai [19, 48–50]. 1150 cm^{-1} (5) pīķis tika identificēts kā C-O valences svārstības PBS molekulā. Šī pīķa intensitātes kritums liecina par kristāliskuma samazināšanos [49]. Pīķa novirzīšanās parāda celulozes un PBS mijiedarbību [51]. Pīķis robežās no 1050 līdz 1010 cm^{-1} ar maksimumu pie 1046 cm^{-1} (6) atbilst O-C-C valences svārstībām. Apskatot 70APTMS parauga spektru, parādās jauns absorbcijas pīķis pie 1557 cm^{-1} , ko atšifrē kā NH šķērveidīgās deformāciju svārstības [48, 50, 52]. 70EST parauga spektrā samazinās intensitāte estera grupas saitēm C=O un C-O, kuru raksturīgās absorbcijas ir pie 1712 cm^{-1} un 1150 cm^{-1} atbilstoši; O-C-C grupas absorbcijas pīķa intensitāte pieauga pie 1046 cm^{-1} . Tas varētu liecināt par EST molekulu mijiedarbību ar polimēru un celulozi. Pīķi pie 1100 cm^{-1} varētu atšifrēt kā C-O valences svārstības alifātiskā estera starpmolekulārās mijiedarbības rezultātā ar celulozi un PBS. 70CDI gadījumā parādās divi jauni pīķi – pie 1556 cm^{-1} un 1245 cm^{-1} , kas atbilst NH un CN grupu svārstībām [53]. Poliestera makromolekulu karboksilgrupu gala grupu reakcijā ar karbodiimīdu var izraisīt ķēdes pagarināšanos un ķēdes šķērssaistīšanos. 70PMDI spektrā parādās pīķi pie 1603 cm^{-1} un 1510 cm^{-1} , ko varētu attiecināt uz C=O uretāna grupas vibrācijām un C=C aromātiskajiem gredzeniem, šīs saites varētu veidoties starp izocianāta grupu un celulozes hidroksilgrupām, kā arī ar karbonskābes gala grupām [45, 54, 55]. 70MAH paraugu raksturo absorbcijas pīķi pie 1712 cm^{-1} un 1150 cm^{-1} , kas var liecināt par esteru saišu veidošanos starp maleīnskābes anhidrīdu un celulozes hidroksilgrupām [44].



3.21. att. PBS/MCC kompozītu virsmu šķērsriezumu SEM attēli.



3.22. att. PBS/MCC kompozītu *FTIR* spektri.

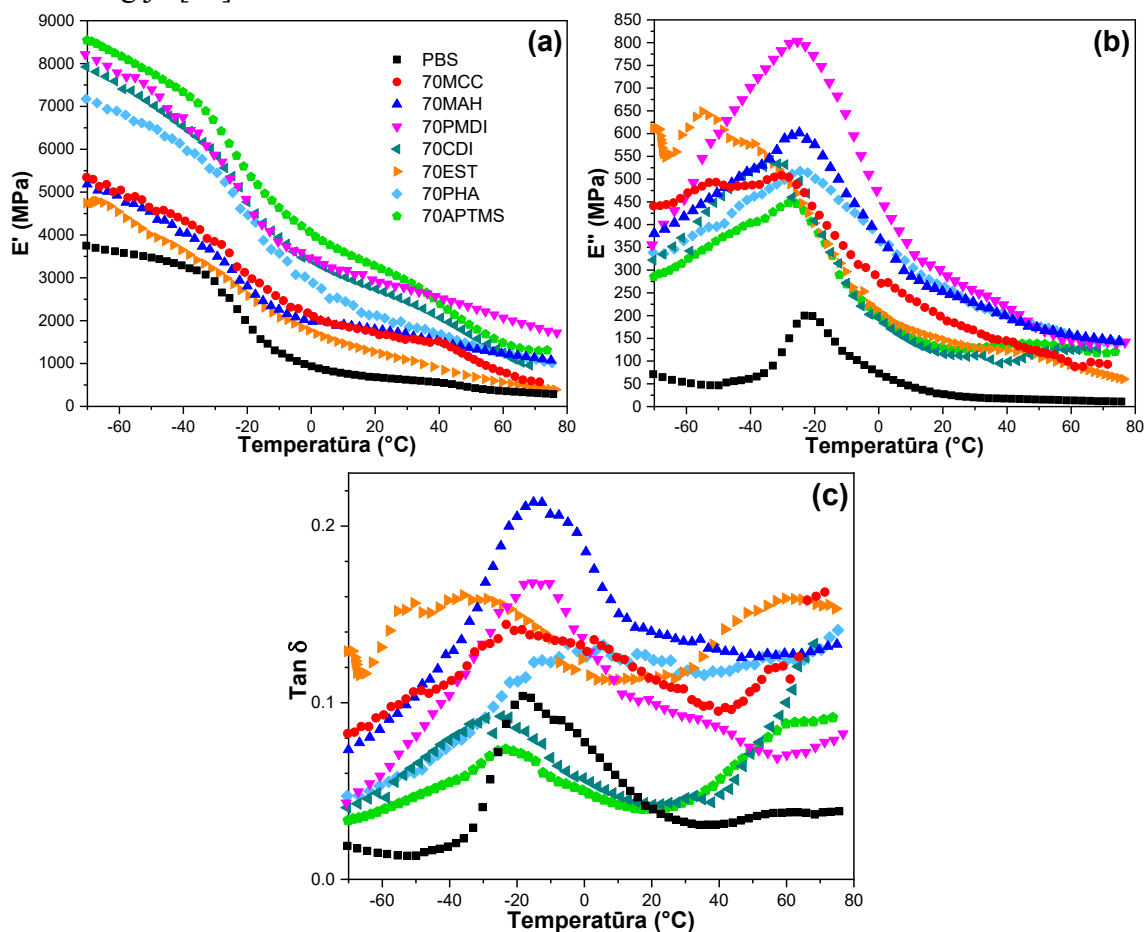


3.23. att. PBS/MCC kompozītu savstarpēji pārklāti *FTIR* spektri.

Termomehāniskās īpašības

Kompozītu dinamiski mehāniskās īpašības tika izmērītas temperatūru diapazonā no $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Palielinoties temperatūrai, pieauga PBS/MCC kompozītu viskoelastība un samazinājās stingrība. 3.24. attēlā redzamas PBS/MCC kompozītu krājuma moduļa E' , zuduma moduļa E'' un $\tan \delta$ līknes. PBS līknē var identificēt trīs reģionus: stiklveida; stiklošanās; viskoelastisko. PBS stiklošanās reģions sākās ar strauju krājuma moduļa samazināšanos, kas atbilst maksimumam zuduma moduļa un $\tan \delta$ grafikos. Pildvielas ievadīšanas lielā daudzumā var ievērojami ierobežot kopējo polimēru ķēžu kustīgumu, kas krasi palielina tā viskozitāti [56, 57]. Kompozīti uzrādīja mazāk izteiktu pāreju starp stiklveida un viskoelastisko stāvokli. Modificētajām kompozīcijām bija raksturīga uzlabota stingrība pēc apstrādes ar PHA, CDI, PMDI un APTMS, pateicoties efektīvai kompozīta un polimēra savienošanai un polimēra ķēdes pagarināšanai [35]. Turklāt E' un E'' palielinājās visos šo paraugu temperatūru diapazonos.

Piemēram, *70APTMS* sastāvam istabas temperatūrā E' palielinājās gandrīz četras reizes, salīdzinot ar tīru PBS. Apstrāde ar *APTMS* nodrošināja gandrīz 1,6 reizes lielāku pieaugumu $+70\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā un divas reizes lielāku palielinājumu $0\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, E' salīdzinājumā ar *70MCC* paraugu. Savukārt *70PMDI* gadījumā E' pieauga par 2,5 reizēm pie $+70\text{ }^\circ\text{C}$ un 1,7 reizēm pie $0\text{ }^\circ\text{C}$ salīdzinot ar *70MCC*. Savukārt *70EST* sastāvs uzrādīja izteiktu viskoelastisko īpašību uzlabošanos un stingrums samazināšanos, salīdzinot ar *MCC*, kas var būt saistīts ar materiāla plastificēšanu, ievadot struktūrā elastīgas garas alkilķēdes [61]. Tas parādīja arī izteiktu pieaugumu E'' , kas liecināja, ka polimēra viskoelastīgā deformācija prasa lielāku enerģiju [62].

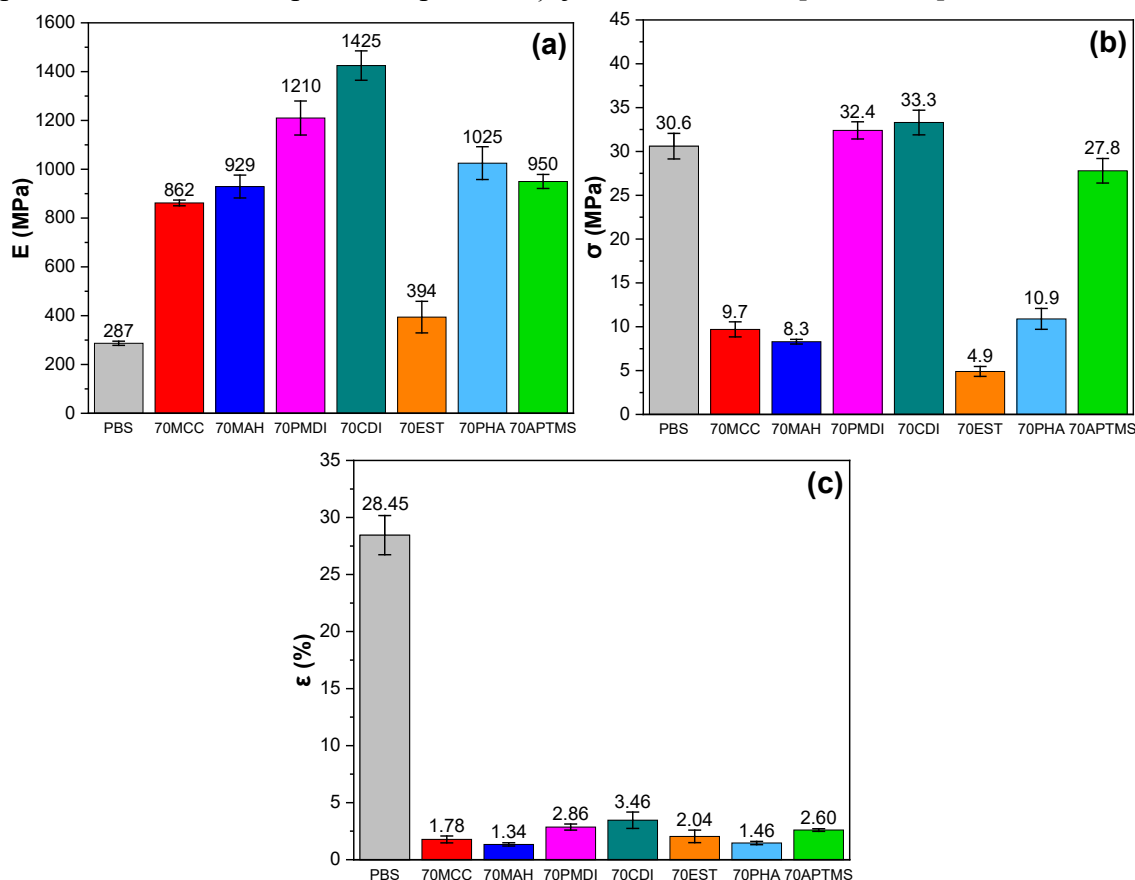


3.24. att. PBS/MCC paraugu DMA līknes: (a) krājuma modulis E' ; (b) zuduma modulis E'' ; (c) $\tan \delta$.

Mehāniskās īpašības

Elastības modulis E palielinājās gandrīz 4,5 reizes PBS/MCC kompozītmateriālam, salīdzinot ar PBS (3.25. (a) att.). Kompozītu papildu šķērssaistīšana un savietošana palielināja celulozes pildvielas un polimēra matricas saderību. Tā rezultātā E vērtības būtiski palielinājās. *70PMDI*, *70CDI* un *70APTMS* kompozīciju E vērtības bija ievērojami augstākas nekā nemodificētajam *70MCC* kompozītam, kas nozīmē, ka slodzes pārnesei efektivitāte un savstarpējā adhēzija pieauga, izveidojot jaunas iekšmolekulāras un starpmolekulāras ķīmiskās saites starp celulozes un polimēra matricas fāzēm [27]. E vērtība palielinājās 1,4 reizes *70PMDI*, 1,6 reizes *70CDI* un 1,1 reizi *70APTMS*, salīdzinot ar nemodificēto *70MCC*

kompozītu. Sagraušanas stiprība σ šiem paraugiem bija ievērojami augstākas nekā *70MCC* sastāvam un tuva tīram PBS. Iegūtās σ un E vērtības modificētiem kompozītiem ir salīdzināmas ar polimēra/koksnes kompozītiem, par ko ziņojuši vairāki autori [44, 65, 70].



3.25. att. PBS/MCC kompozītmateriālu stiepes īpašības: (a) elastības modulis E ; (b) sagraušanas stiprība σ ; (c) trūkšanas pagarinājums ϵ .

3.9. tabula

PBS/MCC kompozītu termiskās un fizikālās īpašības

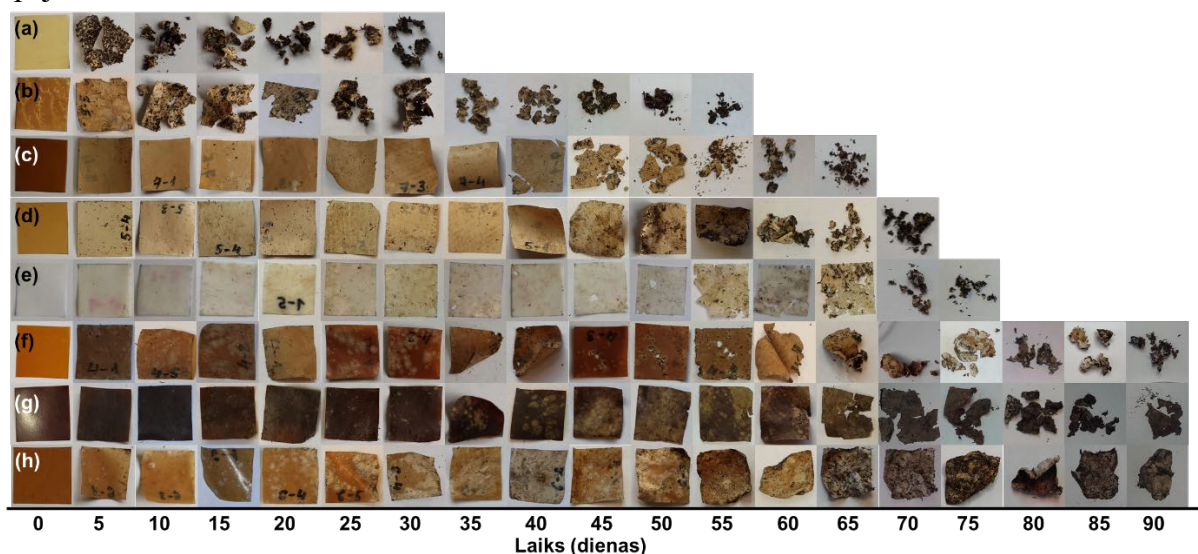
Paraugs	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$H_m, \text{J/g}$	$H_c, \text{J/g}$	$\chi_c, \%$	$d, \text{g/cm}^3$	$d^*, \text{g/cm}^3$
PBS	114,2	75,3	75,1	72,9	68,0	1,365	–
70MCC	117,5	79,4	21,4	19,8	64,6	1,370	0,947
70MAH	114,7	83,6	16,9	20,4	51,0	1,362	0,925
70PMDI	111,3	86,2	15,8	16,0	47,6	1,336	0,851
70CDI	113,1	83,4	15,6	16,8	47,1	1,315	0,791
70EST	114,8	81,8	19,2	18,2	57,9	1,385	0,990
70PHA	115,3	80,0	18,5	20,3	55,8	1,402	1,038
70APTMS	115,2	81,3	17,3	20,2	52,2	1,385	0,990

* aprēķina, izmantojot MCC blīvumu = 1,600 g/cm³ [64].

Bioloģiskā noārdīšanās kompostēšanas apstākļos

Iegūtie biokompozīti, kas modificēti ar dažādām ķīmiskām metodēm, uzrādīja būtiskas izmaiņas, tikai pēc 30 dienām komposta augsnē sadalījās pirmais paraugs *70EST*. Biokompozītu bioloģiskā noārdīšanās tika veikta līdz materiāla pilnīgai sadalīšanai vai

90 dienas, kā redzams 3.26. attēlā. Saņemtie rezultāti atklāj būtiskas izmaiņas celulozes un PBS spējā sadalīties.



3.26. att. Kompozītu sadalīšanās kompostēšanas apstākļos: (a) *70EST*; (b) *70MAH*; (c) *70PHA*; (d) *70MCC*; (e) PBS; (f) *70APTMS*; (g) *70PMDI*; (h) *70CDI*.

PHA, APTMS, PMDI un CDI apstrāde samazināja kompozītmateriālu bioloģisko noārdīšanos, un tā kļūst pat garāka nekā PBS. Tas liecina, ka modificētu paraugu spēja saistīt ūdeni uz virsmas tieši neietekmē noārdīšanos, jo ir izveidojusies laba saķere starp pildvielu un matricu [94] un tiek samazināta virsma, kas spēj piedalīties noārdīšanās procesā [95]. Kompozītu *70EST* un *70MAH* uzvedība ir pretēja citām modifikācijām. *70EST* un *70MAH* noārdās ātri – līdz 20. dienai, un paraugus vairs nevar atdalīt no augsnes, kā redzams attiecīgi pēc 30 un 55 novecošanas dienām. Novērotā bioloģiskā noārdīšanās atbilst PBS un celulozei, ko veicina to hidrolīze augsta mitruma un baktēriju apstākļos [96, 97]. Citur tiek ziņots, ka gan zems polimēra kristāliskums, gan celulozes augstā hidrofilītāte veicināja kompozītmateriālu virsmas mitrināšanu, uzlabojot ūdens iekļūšanu polimēru ķēdēs [98]. Ķīmiski modificēti biokompozīti ar amīnu un karbonilu polārajām funkcionālajām grupām var absorbēt mitrumu caur ūdeņraža saitēm, tad bioloģiskā noārdīšanās notiek ātri [31]. Savukārt ķēdēs ievadītās nepolārās dabas silāna un uretāna funkcionālās grupas palēnina paraugu sadalīšanos līdz 90 dienām.

Kopsavilkums

Sešas piedevas (MAH, PMDI, CDI, EST, PHA un APTMS) tika atlasītas, lai uzlabotu komponentu saderību un īpašības augsti pildītiem poli (butilēna sukcināta) (PBS) un mikrokristāliskās celulozes (MCC) kompozītmateriāliem. Pamatojoties uz eksperimentāliem rezultātiem, izdarīti vairāki secinājumi.

1. Stiepes sagraušanas stiprība pieauga aptuveni trīs reizes *70CDI*, *70PMDI* un *70APTES*, salīdzinot ar nemodificētu kompozītmateriālu (*70MCC*), savukārt elastības moduļa vērtības tika palielinātas visām kompozīcijām (izņemot *70EST*) no 1,1 līdz 1,7 reizēm. Termomehāniskās īpašības kā krājuma modulis ievērojami pieauga, līdz pat sešām reizēm pie 75 °C, salīdzinot ar tīru PBS.

2. SEM attēlos redzams, ka *70CDI*, *70PMDI* un *70APTMS* paraugu lūzumu virsmas dažādos palielinājumos ir gludas, viendabīgas un blīvas.
3. *70EST* kompozīts kompostēšanas apstākļos noārdījās 30 dienu laikā, vairāk nekā divas reizes ātrāk nekā tīrs PBS, savukārt *70CDI* un *70PMDI* paraugi saglabāja vismaz trešdaļu no savas masas pēc 90 dienām.
4. Modifikācijas ļauj kontrolēt kompozītmateriālu īpašības, kas savukārt ir nozīmīgi, tos pielāgojot dažādiem lietojumiem.

4. KOMPOZĪTU MATERIĀLA ĪPAŠĪBAS. PĀRSKATS

Promocijas darbs ietver 23 dažādu kompozītmateriālu sagatavošanu un salīdzinājumu ar PBS. 4.1. tabulā apkopti dati par dažādos veidos sagatavotu trīs dažādu celulozes pildvielu saturošu kompozītmateriālu izgatavošanu. Tabula ietver augsta pildījuma pakāpes un satur divus modificētus paraugus, kas uzrādīja lielāko īpašību pieaugumu. Būtiskākās izmaiņas ir novērojamas mehāniskajās un termomehāniskajās īpašībās. Celulozes pildvielu pievienošana padarīja kompozītus stingrākus, salīdzinot ar PBS. Celulozes pildvielu pievienošana paaugstināja arī kristalizācijas temperatūru un samazināja kristāliskumu. Modifikāciju rezultātā tika ievērojami samazināts kristāliskums. Visas celulozes pildvielas samazina kompozītmateriālu termisko stabilitāti, salīdzinot ar tīru PBS. Tomēr apstrādes temperatūras, ko izmanto kausējuma sajaukšanai, ir 130–160 °C, kas ir ievērojami zemāk par sākotnējo noārdīšanās temperatūru, kas tika reģistrēta ap 250 °C. Modifikācijas stipri ietekmēja stiklošanās temperatūru. Kompozītmateriāliem kušanas un stiklošanās temperatūra saglabājās tuvu PBS vērtībai.

4.1. tabula

Pārskats par augsta pildījuma pakāpes kompozītmateriālu īpašībām ar dažādām pildvielām un sagatavošanas metodēm

Īpašības	PBS	50rCell	40MCC	40NFC	15S	15M	70MCC	70CDI	70APTMS
T_m , °C	114	115	117	114	114	116	118	113	115
T_c , °C	75	90	85	82	78	78	79	83	81
χ_c , %	66	14	64	53	58	54	65	47	52
$T_{50\%}$, °C	401	384	382	384	389	392	377	363	380
E , MPa	271	866	613	561	383	460	862	1425	950
σ , MPa	30,9	12,6	22,5	12,9	26,3	28,2	9,72	33,3	27,8
ϵ , %	33,3	1,99	5,11	3,18	14,2	10,8	1,78	3,46	2,60
E' , MPa (20°C)	683	2001	1495	1395	931	1060	1731	2750	3274
E'' , MPa (20°C)	27	139	58	53	40	27	198	116	129
T_g , °C	-18	-18	-16	-17	-16	-17	-21	-26	-23

Sagatavoto kompozītmateriālu bioloģiskās noārdīšanās laiks dienās apkopots 4.2. tabulā. Rezultāti rāda, ka celuloze paātrina kompozītmateriālu noārdīšanos, salīdzinot ar PBS, savukārt dažādu savietotāju un ķīmisko modifikāciju izmantošana var būtiski novirzīt noārdīšanās laiku abos virzienos, t. i., īsāku vai ilgāku. Turklāt, palielinot celulozes saturu, tiek samazināts laiks, kas nepieciešams kompozītmateriāla noārdīšanai.

Bioloģiskās noārdīšanās laika salīdzinājums

	PBS	PBS/rCell kompozīti	PBS/MCC/NFC kausējuma kompozīti	PBS/NFC šķīduma un koncentrāta kompozīti	PBS/70 wt.% MCC modificēti kompozīti
Biodegradēšanās laiks kompostēšanas apstākļos, dienas	75–85	70	65–70	80	30–90 (2 paliek pēc 90 dienām)

5. SECINĀJUMI

1. Kopumā promocijas darbā tika sagatavoti 23 dažāda veida kompozīcijas ar celulozes pildījuma daudzumu no 5 wt.% līdz 70 wt.%. Trīs dažādu veidu celulozes pildvielas tika veiksmīgi integrētas kompozītmateriālu sastāvos – reciklēta celuloze, mikrokristāliska celuloze un nanofibrilēta celuloze. Sastāvi tika pētīti, izmantojot kausējuma, koncentrāta un šķīduma pārstrādes un izgatavošanas metodes. Tika apskatītas sešas dažāda veida modifikācijas metodes, ar kurām iespējams regulēt un optimizēt kompozītu īpašības.
2. Liofilizētā NFC pulvera iekausēšana kausējumā ar PBS izraisīja celulozes pildvielas aglomerāciju un būtiski samazināja kompozītmateriāla mehāniskās īpašības, salīdzinot ar PBS/MCC kompozītmateriālu. PBS/NFC kompozītmateriāliem, kas sagatavoti ar koncentrāta metodi, bija līdz pat 30 % augstākas mehāniskās un termomehāniskās īpašības istabas temperatūrā, salīdzinot ar tiem, kas sagatavoti ar šķīduma metodi.
3. MCC ķīmiskās modifikācijas uzlabo PBS/MCC kompozītu mehāniskās, termomehāniskās un termiskās īpašības. Augsti pildītas sistēmas ar 70 wt.% MCC parādīja būtisku atšķirību kompozītu īpašībās, kas izcēla pildvielas un matricas savietojamības nozīmi. Ķīmiskās modifikācijas būtiski ietekmēja stiklošanās pārejas temperatūru, kas tika novirzīta par 10–20 °C gan augstākās, gan zemākās temperatūras. Celulozes modifikācija pirms kausējuma sajaukšanas palielināja kompozītmateriāla termisko stabilitāti līdz pat 30 °C.
4. Bioloģiskā noārdīšanās kompostēšanas apstākļos parādīja, ka PBS noārdās no 75 līdz 85 dienām, celulozes pievienošana paātrināja noārdīšanos par aptuveni 10 dienām. Lielāks celulozes pildvielas daudzums paātrināja bioloģisko noārdīšanos, un visievērojamākā atšķirība bija novērojama koncentrācijās no 5 wt.% līdz 10 wt.%. Celulozes veids tikai nedaudz ietekmē noārdīšanos. Ķīmiskās modifikācijas būtiski ietekmēja PBS/MCC kompozītmateriālu noārdīšanās laiku, kas bija robežās no 30 līdz 90 dienām, un pāris kompozīcijas pat saglabāja daļu masas pēc 90 dienām.
5. Biokompozītmateriāli ir piemēroti dažādiem lietojumiem, piemēram, *WPC*, iepakojuma materiāliem, mulčas plēvēm un daudziem citiem. Šie kompozītmateriāli sāk noārdīties tikai tad, kad tiek aprakti augsnē. PBS/celulozes kompozītmateriāliem ir izcila kompozītu termiskā stabilitāte apstrādes laikā, kas liecina par to, ka tie ir savietojami ar tradicionālajām kausējuma apstrādes metodēm un tos var ražot rūpnieciskā mērogā.

LITERATŪRA UN INFORMĀCIJAS AVOTI

1. Xu, J.; Guo, B. H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization. *Biotechnology Journal* **2010**, *5*, 1149–1163, doi:10.1002/biot.201000136.
2. BioPBSTMFZ71PM Technical Data Sheet. Available online: http://www.pttmcc.com/new/download/BioPBS_FZ71PM_Technical_Data_Sheet_for_Extrusion_Coating1.pdf (accessed on 05.05.2021.).
3. Biopolymers – facts and statistics. Available online: <https://www.ifbb-hannover.de/en/facts-and-statistics.html> (accessed on 23.03.2021.).
4. Garside, M. Global plastic production 1950-2019. Available online: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (accessed on 23.03.2021.).
5. SDK to Terminate Production and Sale of Biodegradable Plastic. Available online: <https://www.sdk.co.jp/english/news/15030/16250.html> (accessed on 23.03.2021.).
6. A Friendly Catalyst to help you become an environmentally friendlier brand. Available online: <http://www.pttmcc.com/new/faq.php> (accessed on 23.03.2021.).
7. Polybutylene succinate resin. Available online: <https://fillplas.com/polybutylene-succinate-pbs-fillplas-resin/> (accessed on 23.03.2021.).
8. Rudnik, E. 10 – Compostable Polymer Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation. In *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, Ebnesajjad, S., Ed. William Andrew Publishing: Boston, 2013, 189–211, doi:10.1016/B978-1-4557-2834-3.00010-0pp.
9. Patel, M. K.; Bechu, A.; Villegas, J. D.; Bergez-Lacoste, M.; Yeung, K.; Murphy, R.; Woods, J.; Mwabonje, O. N.; Ni, Y.; Patel, A. D., et al. Second-generation bio-based plastics are becoming a reality - Non-renewable energy and greenhouse gas (GHG) balance of succinic acid-based plastic end products made from lignocellulosic biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2018**, *12*, 426–441, doi:10.1002/bbb.1849.
10. Wang, G. X.; Huang, D.; Ji, J. H.; Volker, C.; Wurm, F. R. Seawater-Degradable Polymers-Fighting the Marine Plastic Pollution. *Advanced Science* **2020**, *8*, 2001121, doi:10.1002/advs.202001121.
11. Kim, H.-S.; Yang, H.-S.; Kim, H.-J. Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *97*, 1513–1521, doi:10.1002/app.21905.
12. Liu, L.; Yu, J.; Cheng, L.; Yang, X. Biodegradability of poly(butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 90–94, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.013.
13. Calabria, B.; Ninomiya, F.; Yagi, H.; Oishi, A.; Taguchi, K.; Kunioka, M.; Funabashi, M. Biodegradable Poly(butylene succinate) Composites Reinforced by Cotton Fiber with Silane Coupling Agent. *Polymers* **2013**, *5*, 128–141, doi:10.3390/polym5010128.
14. Zhao, J.-H.; Wang, X.-Q.; Zeng, J.; Yang, G.; Shi, F.-H.; Yan, Q. Biodegradation of poly(butylene succinate) in compost. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *97*, 2273–2278, doi:10.1002/app.22009.
15. Cho, H. S.; Moon, H. S.; Kim, M.; Nam, K.; Kim, J. Y. Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. *Waste Management* **2011**, *31*, 475–480, doi:10.1016/j.wasman.2010.10.029.
16. Kasuya, K.-i.; Takagi, K.-i.; Ishiwatari, S.-i.; Yoshida, Y.; Doi, Y. Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, *59*, 327–332, doi:10.1016/S0141-3910(97)00155-9.

17. Nakayama, A.; Yamano, N.; Kawasaki, N. Biodegradation in seawater of aliphatic polyesters. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, *166*, 290–299, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.006.
18. Ferreira, F. V.; Dufresne, A.; Pinheiro, I. F.; Souza, D. H. S.; Gouveia, R. F.; Mei, L. H. I.; Lona, L. M. F. How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites: A comprehensive review. *European Polymer Journal* **2018**, *108*, 274–285, doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.08.045.
19. Kumari Pallathadka, P.; Koh, X. Q.; Khatta, A.; Luckachan, G. E.; Mittal, V. Characteristics of biodegradable poly(butylene succinate) nanocomposites with thermally reduced graphene nanosheets. *Polymer Composites* **2017**, *38*, E42–E48, doi:10.1002/pc.23824.
20. Lambert, S.; Wagner, M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 6855–6871, doi:10.1039/c7cs00149e.
21. Gigli, M.; Fabbri, M.; Lotti, N.; Gamberini, R.; Rimini, B.; Munari, A. Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review. *European Polymer Journal* **2016**, *75*, 431–460, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.01.016.
22. Veranitisagul, C.; Wattanathana, W.; Wannapaiboon, S.; Hanlumyung, Y.; Sukthavorn, K.; Nootsuwan, N.; Chotiwan, S.; Phuthong, W.; Jongrungruangchok, S.; Laobuthee, A. Antimicrobial, Conductive, and Mechanical Properties of AgCB/PBS Composite System. *Journal of Chemistry* **2019**, *2019*, 1–14, doi:10.1155/2019/3487529.
23. Bin, T.; Qu, J.-p.; Liu, L.-m.; Feng, Y.-h.; Hu, S.-x.; Yin, X.-c. Non-isothermal crystallization kinetics and dynamic mechanical thermal properties of poly(butylene succinate) composites reinforced with cotton stalk bast fibers. *Thermochimica Acta* **2011**, *525*, 141–149, doi:10.1016/j.tca.2011.08.003.
24. Haghdan, S.; Smith, G.D. Natural fiber reinforced polyester composites: A literature review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2015**, *34*, 1179–1190, doi:10.1177/0731684415588938.
25. Mochane, M. J.; Magagula, S. I.; Sefadi, J. S.; Mokhena, T. C. A Review on Green Composites Based on Natural Fiber-Reinforced Polybutylene Succinate (PBS). *Polymers* **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13081200.
26. Xiao, F.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. Recent developments in fire retardancy of polybutylene succinate. *Polymer Degradation and Stability* **2021**, *183*, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109466.
27. Qasim, U.; Osman, A. I.; Al-Muhtaseb, A. a. H.; Farrell, C.; Al-Abri, M.; Ali, M.; Vo, D.-V. N.; Jamil, F.; Rooney, D. W. Renewable cellulosic nanocomposites for food packaging to avoid fossil fuel plastic pollution: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2021**, *19*, 613–641, doi:10.1007/s10311-020-01090-x.
28. He, D.; Luo, Y.; Lu, S.; Liu, M.; Song, Y.; Lei, L. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2018**, *109*, 163–172, doi:10.1016/j.trac.2018.10.006.
29. Karlsson, T. M.; Vethaak, A. D.; Almroth, B. C.; Ariese, F.; van Velzen, M.; Hassellöv, M.; Leslie, H. A. Screening for microplastics in sediment, water, marine invertebrates and fish: Method development and microplastic accumulation. *Marine Pollution Bulletin* **2017**, *122*, 403–408, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.06.081.
30. Rudnik, E. 13 – Compostable Polymer Properties and Packaging Applications. In *Plastic Films in Food Packaging*, Ebnesajjad, S., Ed. William Andrew Publishing: Oxford, 2013, 217–248, doi:10.1016/B978-1-4557-3112-1.00013-2pp.

31. Jiang, L.; Zhang, J. 7 – Biodegradable and Biobased Polymers. In *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)*, Kutz, M., Ed. William Andrew Publishing: 2017, 127–143. doi:10.1016/B978-0-323-39040-8.00007-9pp.
32. BioPBS™. Available online: <https://www.mcpgp-global.com/en/asia/products/brand/biopbstm/> (accessed on 05.05.2021.).
33. Brunner, C. T.; Baran, E. T.; Pinho, E. D.; Reis, R. L.; Neves, N. M. Performance of biodegradable microcapsules of poly(butylene succinate), poly(butylene succinate-co-adipate) and poly(butylene terephthalate-co-adipate) as drug encapsulation systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *84*, 498–507, doi:10.1016/j.colsurfb.2011.02.005.
34. Sonseca, A.; Sahay, R.; Stepien, K.; Bukala, J.; Wcislek, A.; McClain, A.; Sobolewski, P.; Sui, X.; Puskas, J. E.; Kohn, J., et al. Architected helically coiled scaffolds from elastomeric poly(butylene succinate) (PBS) copolyester via wet electrospinning. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *108*, 110505, doi:10.1016/j.msec.2019.110505.
35. Car interiors go green. Available online: <https://www.plastics.gl/automotive/car-interiors-go-green/> (accessed on 05.05.2021.).
36. Nikolic, M. S.; Djonlagic, J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polymer Degradation and Stability* **2001**, *74*, 263–270, doi:10.1016/S0141-3910(01)00156-2.
37. Eichhorn, S. J.; Baillie, C. A.; Zafeiropoulos, N.; Mwaikambo, L. Y.; Ansell, M. P.; Dufresne, A.; Entwistle, K. M.; Herrera-Framco, P. J.; Escamilla, G. C.; Groom, L., et al. Review: current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of materials science* **2001**, *36*, 2107–2131, doi:10.1023/A:1017512029696.
38. Maksimov, R. D.; Gaidukovs, S.; Zicans, J.; Kalnins, M.; Plume, E.; Spacek, V.; Sviglerova, P. Nanocomposites based on a styrene-acrylate copolymer and organically modified montmorillonite 1. Mechanical properties. *Mechanics of Composite Materials* **2006**, *42*, 263–272, doi:10.1007/s11029-006-0036-1.
39. Gaidukov, S.; Danilenko, I.; Gaidukova, G. Characterization of strong and crystalline polyvinyl alcohol/montmorillonite films prepared by layer-by-layer deposition method. *International Journal of Polymer Science* **2015**, *2015*, doi:10.1155/2015/123469.
40. Gaidukovs, S.; Zukulis, E.; Bochkov, I.; Vaivodiss, R.; Gaidukova, G. Enhanced mechanical, conductivity, and dielectric characteristics of ethylene vinyl acetate copolymer composite filled with carbon nanotubes. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2018**, *31*, 1161–1180, doi:10.1177/0892705717734603.
41. Graupner, N.; Ziegmann, G.; Wilde, F.; Beckmann, F.; Müssig, J. Procedural influences on compression and injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites: Influence of fibre loading, fibre length, fibre orientation and voids. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, *81*, 158–171, doi:10.1016/j.compositesa.2015.10.040.
42. Fan, M.; Dai, D.; Huang, B. 3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. *Fourier Transform-Materials Analysis* **2012**, *10.5772/35482*, doi:10.5772/35482.
43. Ciolacu, D.; Ciolacu, F.; Popa, V.I. Amorphous cellulose – structure and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology* **2011**, *45*, 13–21.
44. Gowman, A.; Wang, T.; Rodriguez-Urbe, A.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Bio-poly(butylene succinate) and Its Composites with Grape Pomace: Mechanical Performance and Thermal Properties. *ACS Omega* **2018**, *3*, 15205–15216, doi:10.1021/acsomega.8b01675.

45. Lin, N.; Yu, J.; Chang, P. R.; Li, J.; Huang, J. Poly(butylene succinate)-based biocomposites filled with polysaccharide nanocrystals: Structure and properties. *Polymer Composites* **2011**, *32*, 472–482, doi:10.1002/pc.21066.
46. Kim, H.-S.; Kim, H.-J.; Lee, J.-W.; Choi, I.-G. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 1117–1127, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.002.
47. Kruer-Zerhusen, N.; Cantero-Tubilla, B.; Wilson, D. B. Characterization of cellulose crystallinity after enzymatic treatment using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Cellulose* **2017**, *25*, 37–48, doi:10.1007/s10570-017-1542-0.
48. Dong, C.; Takagi, H. Flexural properties of cellulose nanofibre reinforced green composites. *Composites Part B: Engineering* **2014**, *58*, 418–421, doi:10.1016/j.compositesb.2013.10.032.
49. Frollini, E.; Bartolucci, N.; Sisti, L.; Celli, A. Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers. *Industrial Crops and Products* **2013**, *45*, 160–169, doi:10.1016/j.indcrop.2012.12.013.
50. Xu, J.; Manepalli, P. H.; Zhu, L.; Narayan-Sarathy, S.; Alavi, S. Morphological, barrier and mechanical properties of films from poly (butylene succinate) reinforced with nanocrystalline cellulose and chitin whiskers using melt extrusion. *Journal of Polymer Research* **2019**, *26*, doi:10.1007/s10965-019-1783-8.
51. Kuan, C. F.; Ma, C. C. M.; Kuan, H. C.; Wu, H. L.; Liao, Y. M. Preparation and characterization of the novel water-crosslinked cellulose reinforced poly(butylene succinate) composites. *Composites Science and Technology* **2006**, *66*, 2231–2241, doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.011.
52. Kowalczyk, M.; Piorkowska, E.; Kulpinski, P.; Pracella, M. Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2011**, *42*, 1509–1514, doi:10.1016/j.compositesa.2011.07.003.
53. Crean, A. Evaluation of Various Brands of Moisture Meters in Gypsum and Wood Substrates at a Range of Moisture Contents. *Civil Engineering Journal* **2017**, *3*, 640–649, doi:10.21859/cej-03091.
54. 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. *International Wood Products Journal* **2018**, *9*, 90–95, doi:10.1080/20426445.2018.1493069.
55. Bhasney, S. M.; Bhagabati, P.; Kumar, A.; Katiyar, V. Morphology and crystalline characteristics of polylactic acid [PLA]/linear low density polyethylene [LLDPE]/microcrystalline cellulose [MCC] fiber composite. *Composites Science and Technology* **2019**, *171*, 54–61, doi:10.1016/j.compscitech.2018.11.028.
56. Shi, K.; Liu, Y.; Hu, X.; Su, T.; Li, P.; Wang, Z. Preparation, characterization, and biodegradation of poly(butylene succinate)/cellulose triacetate blends. *International Journal of Biological Macromolecules* **2018**, *114*, 373–380, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.03.151.
57. Lizundia, E.; Vilas, J. L.; León, L. M. Crystallization, structural relaxation and thermal degradation in Poly(l-lactide)/cellulose nanocrystal renewable nanocomposites. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *123*, 256–265, doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.054.
58. Shen, D. K.; Gu, S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 6496–6504, doi:10.1016/j.biortech.2009.06.095.

59. Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K. M.; Bikiaris, D. N. Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate): Comparative study. *Thermochimica Acta* **2005**, *435*, 142–150, doi:10.1016/j.tca.2005.05.011.
60. *Green biorenewable biocomposites from knowledge to industrial applications*. 1st Edition ed.; Thakur, V. K.; Kessler, M. R., Eds.; Apple Academic Press New York, 2015, doi:10.1201/b18092p 568.
61. Das, S. Mechanical and water swelling properties of waste paper reinforced unsaturated polyester composites. *Construction and Building Materials* **2017**, *138*, 469–478, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.02.041.
62. Fortunati, E.; Rinaldi, S.; Peltzer, M.; Bloise, N.; Visai, L.; Armentano, I.; Jiménez, A.; Latterini, L.; Kenny, J. M. Nano-biocomposite films with modified cellulose nanocrystals and synthesized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *101*, 1122–1133, doi:10.1016/j.carbpol.2013.10.055.
63. Kim, H. S.; Kim, H. J.; Lee, J. W.; Choi, I. G. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 1117–1127, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.002.
64. Luzi, F.; Fortunati, E.; Jiménez, A.; Puglia, D.; Pezzolla, D.; Gigliotti, G.; Kenny, J. M.; Chiralt, A.; Torre, L. Production and characterization of PLA_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres. *Industrial Crops and Products* **2016**, *93*, 276–289, doi:10.1016/j.indcrop.2016.01.045.
65. Huang, F.-Y. Thermal Properties and Thermal Degradation of Cellulose Tri-Stearate (CTs). *Polymers* **2012**, *4*, 1012–1024, doi:10.3390/polym4021012.
66. Yuwawech, K.; Wootthikanokkhan, J.; Tanpichai, S. Effects of Two Different Cellulose Nanofiber Types on Properties of Poly(vinyl alcohol) Composite Films. *Journal of Nanomaterials* **2015**, *2015*, 1–10, doi:10.1155/2015/908689.
67. Tan, V.; Abdallah, W.; Kamal, M. R. The Effect of Cellulose Nanocrystals (CNC) on Isothermal Crystallization Kinetics of LLDPE and HDPE. *International Polymer Processing* **2018**, *33*, 371–380, doi:10.3139/217.3559.
68. Dufresne, A.; Kellerhals, M. B.; Witholt, B. Transcrystallization in Mcl-PHAs/cellulose whiskers composites. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7396–7401, doi:10.1021/ma990564r.
69. Qi, X.; Yang, G.; Jing, M.; Fu, Q.; Chiu, F.-C. Microfibrillated cellulose-reinforced bio-based poly(propylene carbonate) with dual shape memory and self-healing properties. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 20393–20401, doi:10.1039/c4ta04954c.
70. Boparai, K. S.; Singh, R. Thermoplastic Composites for Fused Deposition Modeling Filament: Challenges and Applications. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier: 2018, doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11409-2.
71. Mathew, A. P.; Oksman, K.; Sain, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *97*, 2014–2025, doi:10.1002/app.21779.
72. Ferreira, F. V.; Pinheiro, I. F.; Mariano, M.; Cividanes, L. S.; Costa, J. C. M.; Nascimento, N. R.; Kimura, S. P. R.; Neto, J. C. M.; Lona, L. M. F. Environmentally friendly polymer composites based on PBAT reinforced with natural fibers from the amazon forest. *Polymer Composites* **2019**, *40*, 3351–3360, doi:10.1002/pc.25196.
73. Ferreira, F.; Pinheiro, I.; de Souza, S.; Mei, L.; Lona, L. Polymer Composites Reinforced with Natural Fibers and Nanocellulose in the Automotive Industry: A Short Review. *Journal of Composites Science* **2019**, *3*, doi:10.3390/jcs3020051.
74. Siqueira, G.; Bras, J.; Follain, N.; Belbekhouche, S.; Marais, S.; Dufresne, A. Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica*

- cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers* **2013**, *91*, 711–717, doi:10.1016/j.carbpol.2012.08.057.
75. Tanpichai, S.; Quero, F.; Nogi, M.; Yano, H.; Young, R. J.; Lindstrom, T.; Sampson, W. W.; Eichhorn, S. J. Effective Young's modulus of bacterial and microfibrillated cellulose fibrils in fibrous networks. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1340–1349, doi:10.1021/bm300042t.
 76. Ichazo, M. N.; Albano, C.; Gonzalez, J.; Perera, R.; Candal, M. V. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Composite Structures* **2001**, *54*, 207–214, doi:10.1016/S0263-8223(01)00089-7.
 77. Liang, Z.; Pan, P.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. Mechanical and thermal properties of poly(butylene succinate)/plant fiber biodegradable composite. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115*, 3559–3567, doi:10.1002/app.29848.
 78. Hee-Soo, K.; Han-Seung, Y.; Hyun-Joong, K. Biodegradability and mechanical properties of agro-flour-filled polybutylene succinate biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *97*, 1513–1521, doi:10.1002/app.21905.
 79. Kajaks, J.; Kalnins, K.; Naburgs, R. Wood plastic composites (WPC) based on high-density polyethylene and birch wood plywood production residues. *International Wood Products Journal* **2017**, *9*, 15–21, doi:10.1080/20426445.2017.1410997.
 80. Mizuno, S.; Maeda, T.; Kanemura, C.; Hotta, A. Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes. *Polymer Degradation and Stability* **2015**, *117*, 58–65, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.015.
 81. Sakai, Y.; Isokawa, M.; Masuda, T.; Yoshioka, H.; Hayatsu, M.; Hayono, K. Usefulness of Soil p-Nitrophenyl Acetate Esterase Activity as a Tool to Monitor Biodegradation of Polybutylene Succinate (PBS) in Cultivated Soil. *Polymer Journal* **2002**, *34*, 767–774, doi:10.1295/polymj.34.767.
 82. Hee-Soo, K.; Hyun-Joong, K.; Jae-Won, L.; In-Gyu, C. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 1117–1127, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.002.
 83. Hu, X.; Su, T.; Pan, W.; Li, P.; Wang, Z. Difference in solid-state properties and enzymatic degradation of three kinds of poly(butylene succinate)/cellulose blends. *RSC Advances* **2017**, *7*, 35496–35503, doi:10.1039/c7ra04972b.
 84. Josefsson, G.; Berthold, F.; Gamstedt, E. K. Stiffness contribution of cellulose nanofibrils to composite materials. *International Journal of Solids and Structures* **2014**, *51*, 945–953, doi:10.1016/j.ijsolstr.2013.11.018.
 85. Rastogi, V. K.; Samyn, P. Novel processing of polyhydroxybutyrate with micro- to nanofibrillated cellulose and effect of fiber morphology on crystallization behaviour of composites. *Express Polymer Letters* **2020**, *14*, 115–133, doi:10.3144/expresspolymlett.2020.11.
 86. Lv, Z.-y.; Zhang, M. C.; Zhang, Y.; Guo, B.-h.; Xu, J. Study on melting and recrystallization of poly(butylene succinate) lamellar crystals via step heating differential scanning calorimetry. *Chinese Journal of Polymer Science* **2017**, *35*, 1552–1560, doi:10.1007/s10118-017-1986-6.
 87. Zaaba, N. F.; Jaafar, M.; Ismail, H. Tensile and morphological properties of nanocrystalline cellulose and nanofibrillated cellulose reinforced PLA bionanocomposites: A review. *Polymer Engineering & Science* **2020**, doi:10.1002/pen.25560.

88. Gan, P. G.; Sam, S. T.; Abdullah, M. F. b.; Omar, M.F. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review. *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, *137*, doi:10.1002/app.48544.
89. Li, Y. D.; Fu, Q. Q.; Wang, M.; Zeng, J. B. Morphology, crystallization and rheological behavior in poly(butylene succinate)/cellulose nanocrystal nanocomposites fabricated by solution coagulation. *Carbohydrate Polymers* **2017**, *164*, 75–82, doi:10.1016/j.carbpol.2017.01.089.
90. Wang, T.; Drzal, L. T. Cellulose-nanofiber-reinforced poly(lactic acid) composites prepared by a water-based approach. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 5079–5085, doi:10.1021/am301438g.
91. Xu, X.; Liu, F.; Jiang, L.; Zhu, J. Y.; Haagenson, D.; Wiesenborn, D. P. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 2999–3009, doi:10.1021/am302624t.
92. Cailloux, J.; Raquez, J. M.; Lo Re, G.; Santana, O.; Bonnaud, L.; Dubois, P.; Maspoch, M. L. Melt-processing of cellulose nanofibril/polylactide bionanocomposites via a sustainable polyethylene glycol-based carrier system. *Carbohydrate Polymers* **2019**, *224*, 115188, doi:10.1016/j.carbpol.2019.115188.
93. Chen, R.-y.; Zou, W.; Zhang, H.-c.; Zhang, G.-z.; Yang, Z.-t.; Jin, G.; Qu, J.-p. Thermal behavior, dynamic mechanical properties and rheological properties of poly(butylene succinate) composites filled with nanometer calcium carbonate. *Polymer Testing* **2015**, *42*, 160–167, doi:10.1016/j.polymertesting.2015.01.015.
94. Platnieks, O.; Gaidukovs, S.; Barkane, A.; Gaidukova, G.; Grase, L.; Thakur, V. K.; Filipova, I.; Fridrihsone, V.; Skute, M.; Laka, M. Highly Loaded Cellulose/Poly (butylene succinate) Sustainable Composites for Woody-Like Advanced Materials Application. *Molecules* **2019**, *25*, doi:10.3390/molecules25010121.
95. Platnieks, O.; Barkane, A.; Ijudina, N.; Gaidukova, G.; Thakur, V.K.; Gaidukovs, S. Sustainable tetra pak recycled cellulose / Poly(Butylene succinate) based woody-like composites for a circular economy. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *270*, 122321, doi:10.1016/j.jclepro.2020.122321.
96. Eubeler, J. P.; Bernhard, M.; Knepper, T. P. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry* **2010**, *29*, 84–100, doi:10.1016/j.trac.2009.09.005.
97. Shah, A. A.; Kato, S.; Shintani, N.; Kamini, N. R.; Nakajima-Kambe, T. Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2014**, *98*, 3437–3447, doi:10.1007/s00253-014-5558-1.
98. Kim, H. S.; Kim, H. J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 1544–1553, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.004.



Oskars Platnieks ieguvis inženierzinātņu grādu materiālzinātnē (2017) Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU). Pētniecības joma ietver bioloģiskas izcelsmes un dabā sadalīties spējīgus materiālus, šajā jomā O. Platnieks strādā kopš maģistrantūras laika. Promocijas darbs izstrādāts RTU Polimērmateriālu institūtā, kur šobrīd aktīvi turpinās pētījumi. Zinātniskās intereses saistītas ar ilgtspējas jautājumu risināšanu un to pielāgošanu modernu polimēru un kompozītmateriālu materiālu prasībām.