Puidu biomassil põhinevate uute pakkematerjalide arendamine

Prof. Andres Krumme

Euroopa Liit
Euroopa
Regionaalarengu Fond

Eesti
tuleviku heaks

Euroopa Liit maaelu arenguks

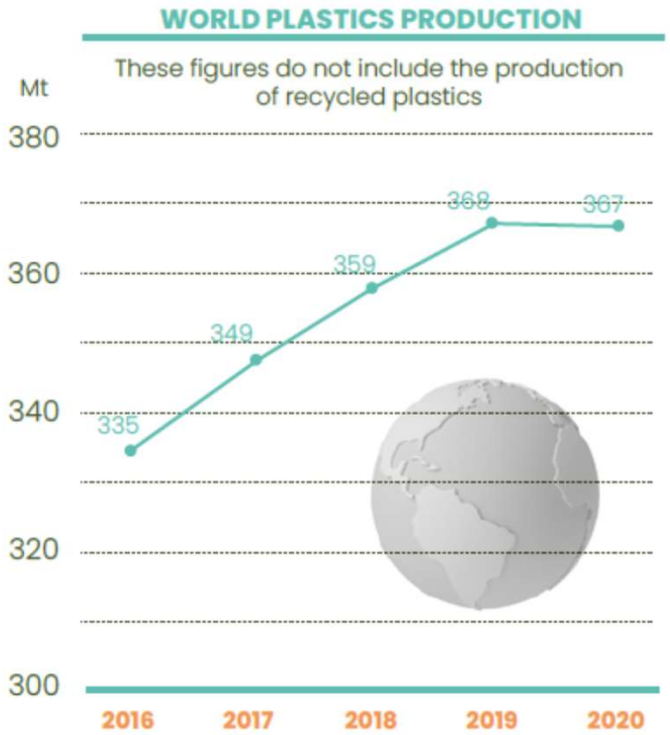
Euroopa Maaelu Arengu
Põllumajandusfond:
Euroopa investeeringud
maapiirkondadesse

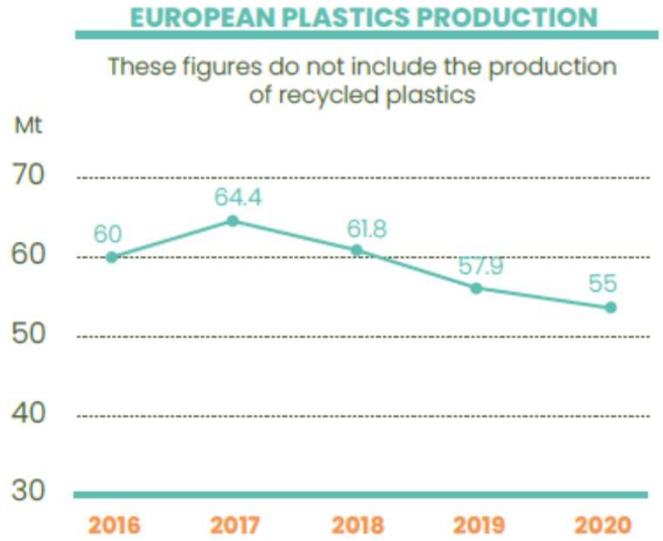
Ettekande ülevaade

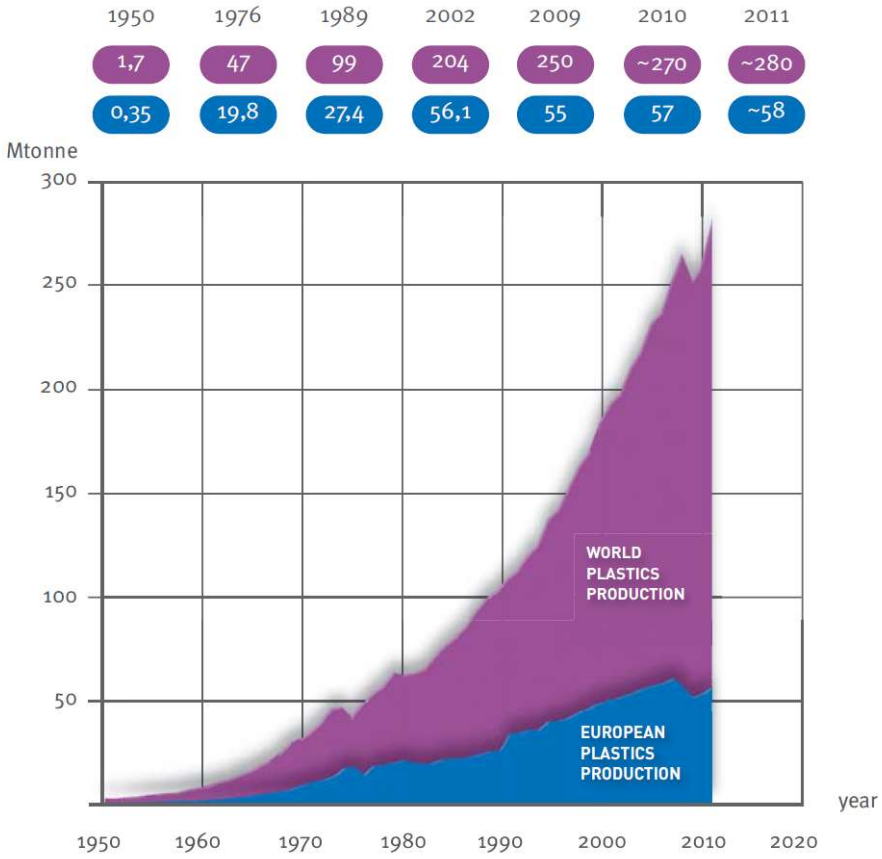
- Plastid ja plastpakendid
- Bioplastid
- Puidu biomass
- Tselluloos ja selle kasutamine pakendamisel
  - Kiumassi vormimine
  - Nanotselluloos
  - Regenereeritud tselluloos
  - Keemiliselt modifitseeritud tselluloos

Plastid

Plasti maailmatoodang

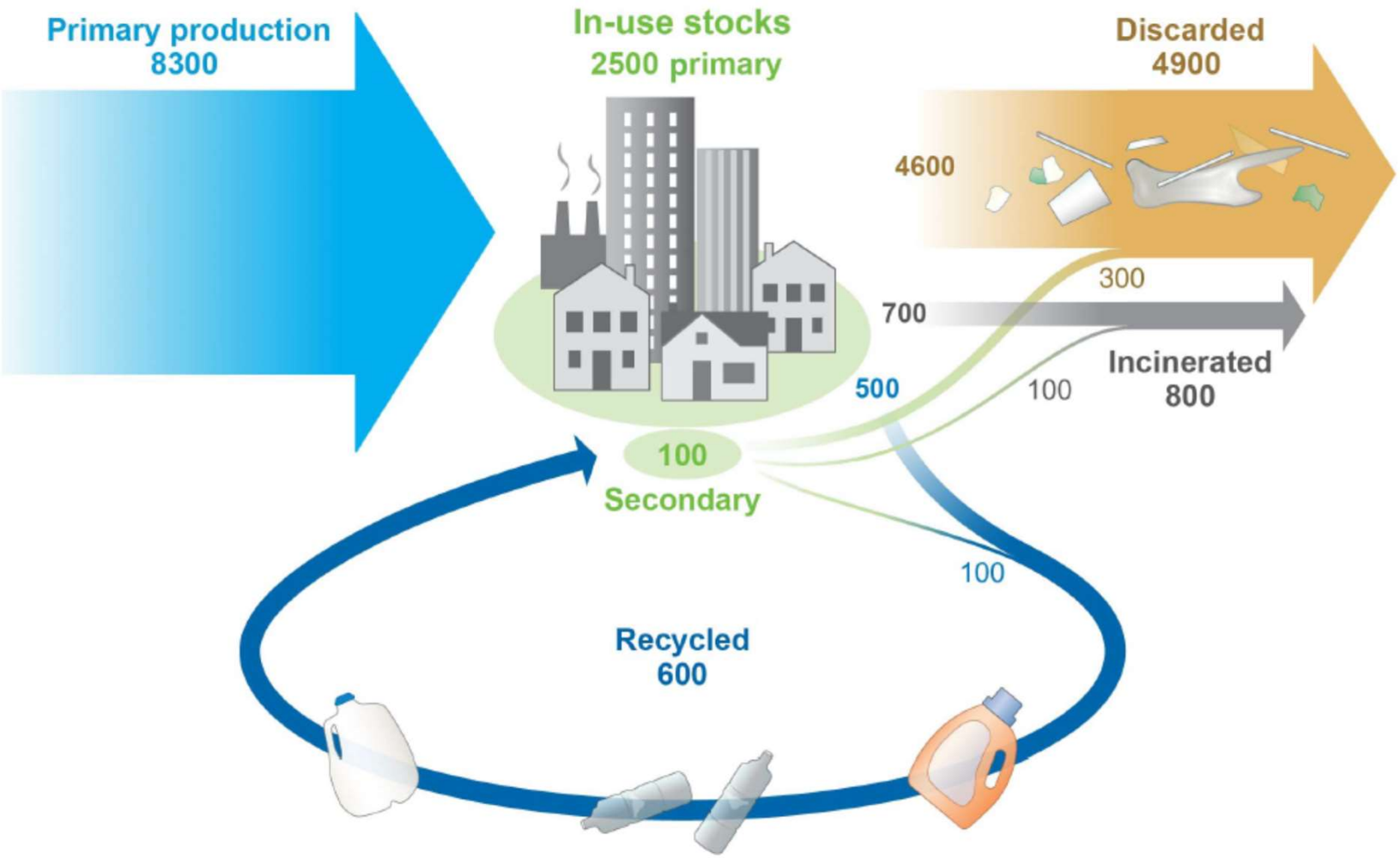






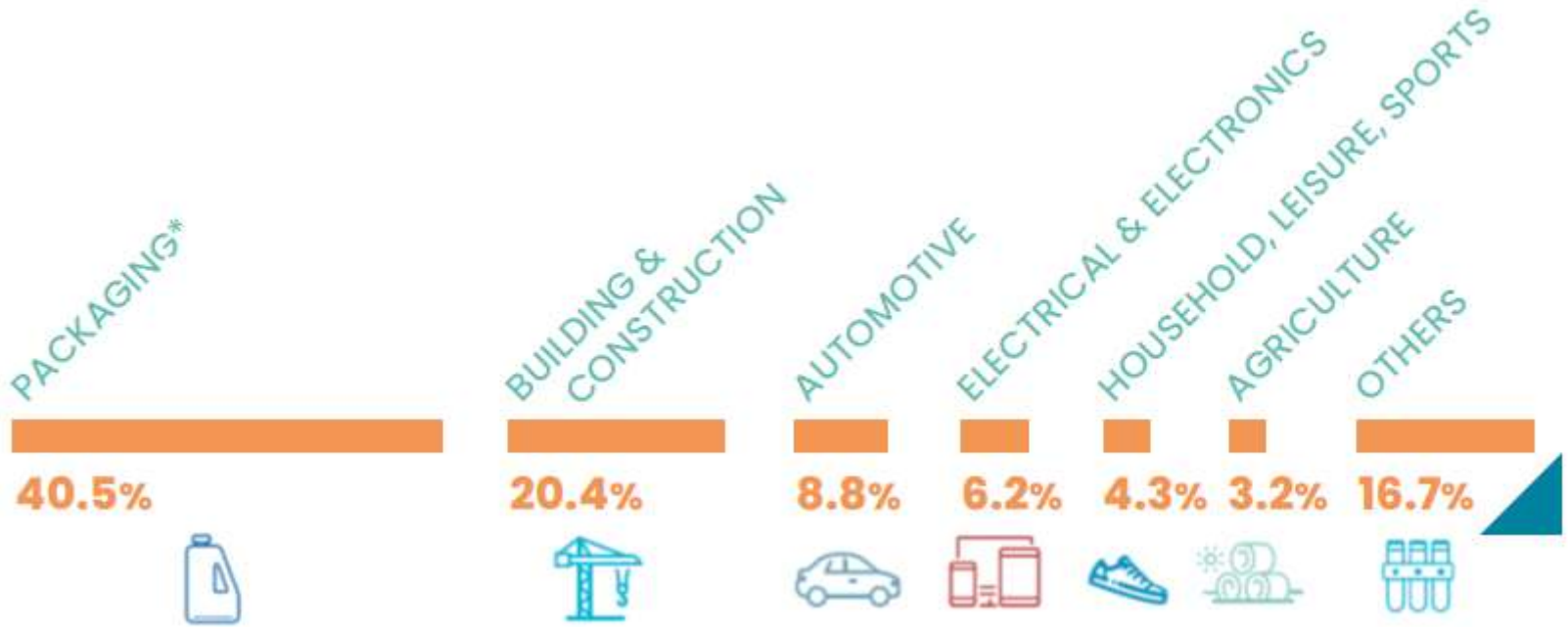
PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)

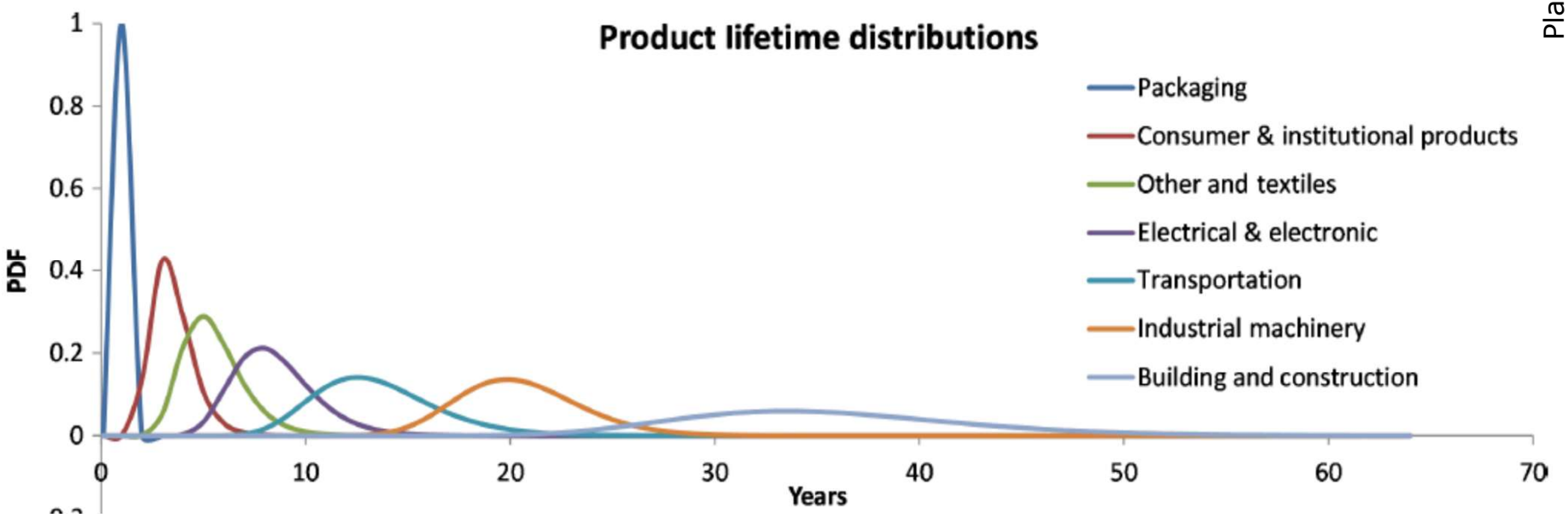
Plasti saatus 1950 - 2015



Geyer, Jambeck, Law Sci. Adv. 2017;3: e1700782

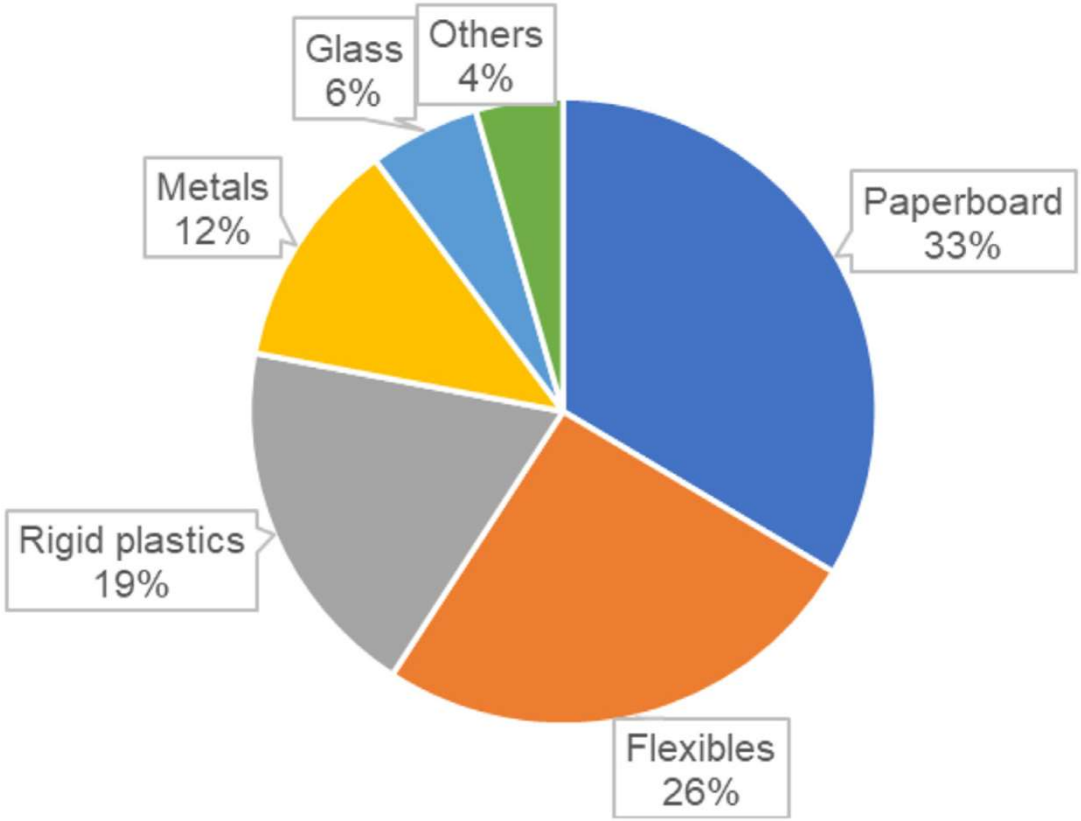
Plastide kasutusvaldkonnad ja eluiga





PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG)
Geyer, Jambeck, Law Sci. Adv. 2017;3: e1700782

Pakendite maailmaturg ja ringlussevõtt



Pakendite maailmaturg:

- 939,9 miljardit $ 2020
- 2,3% aastane kasv
- 1050 miljardit $ 2025

Pakendite ringlussevõtt maailmas 2018:

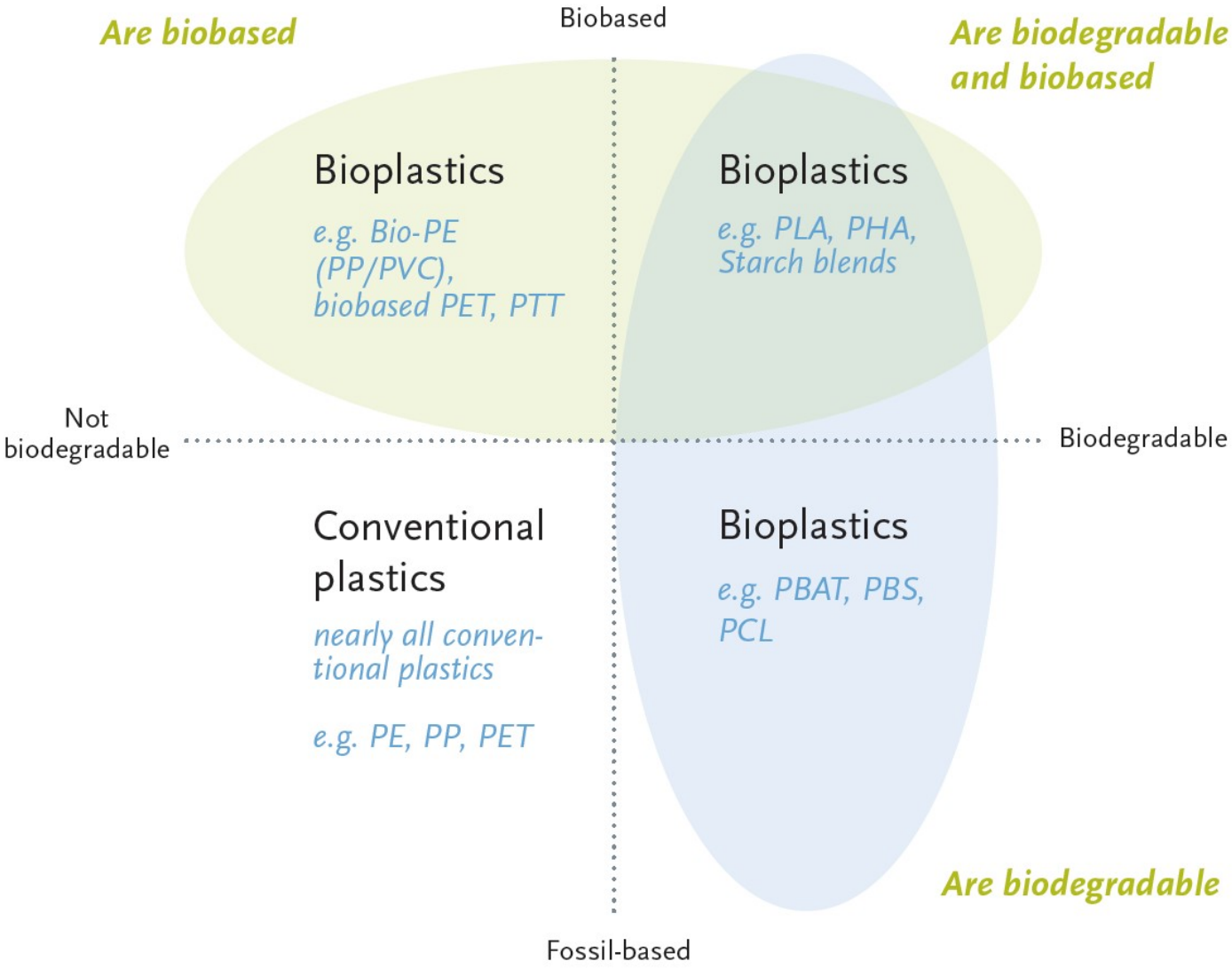
- 70% lignotselluloose kiumassi põhine
- 14% plastid

Kraft Heinz, PepsiCo ja McDonalds on lubanud, et nende pakendid on 100% taastuvad ja ringlusse võetavad 2025 aastaks.

Materials Today Sustainability 15 (2021) 100084

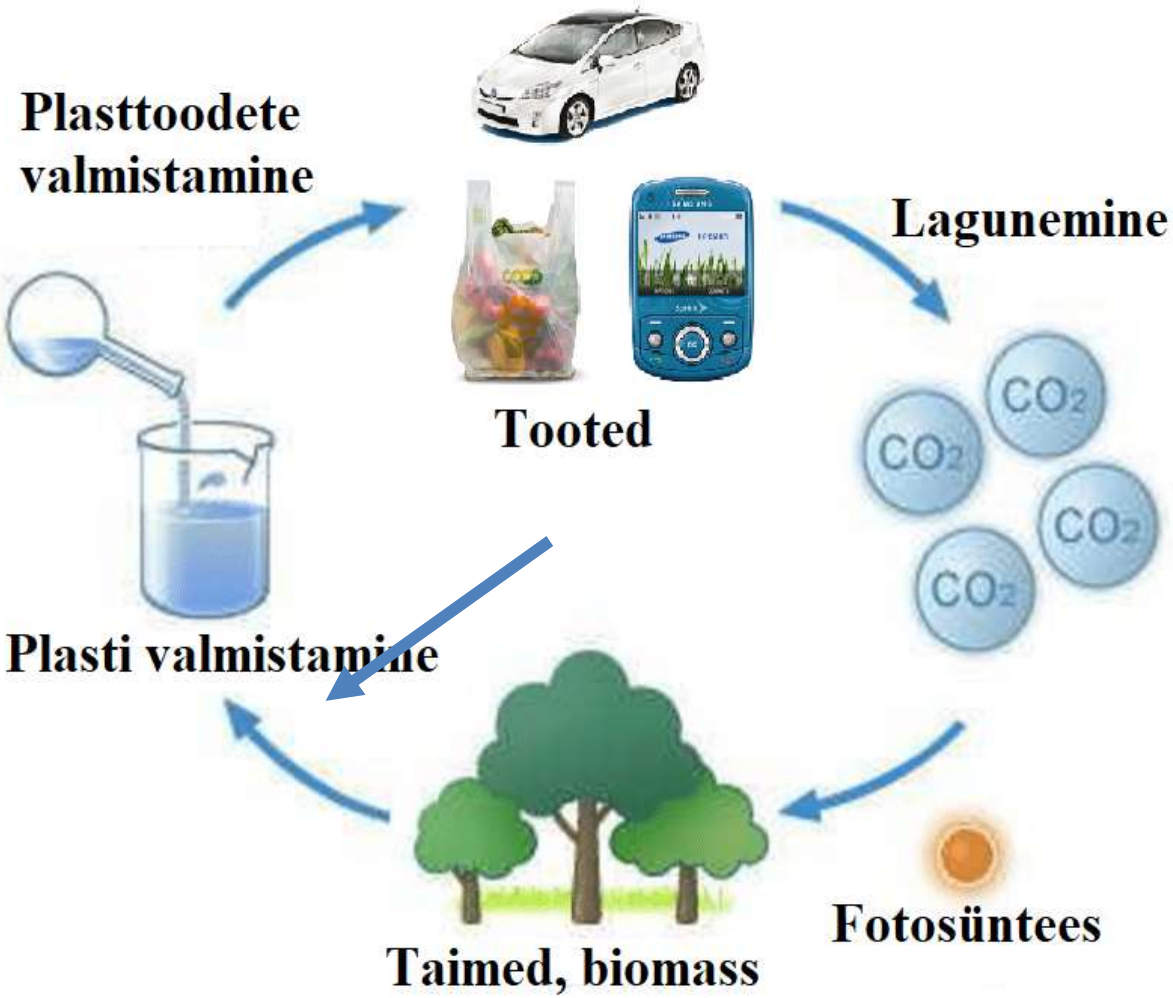
Bioplastid

Bioplastide liigid



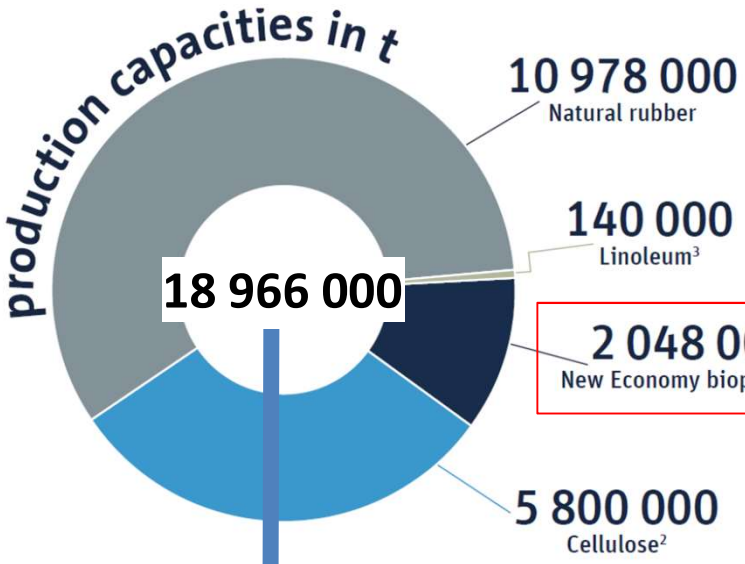
http://en.european-bioplastics.org/ecg-4/

Bioplastide eluring



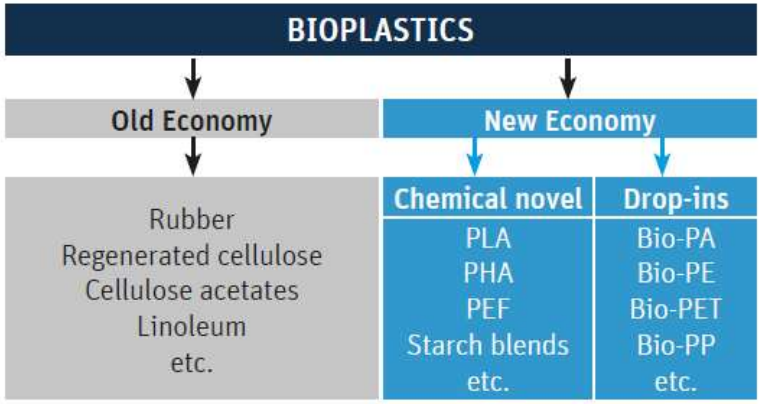
https://www.researchgate.net/figure/life-cycle-of-a-biodegradable-plastic_fig2_306263110

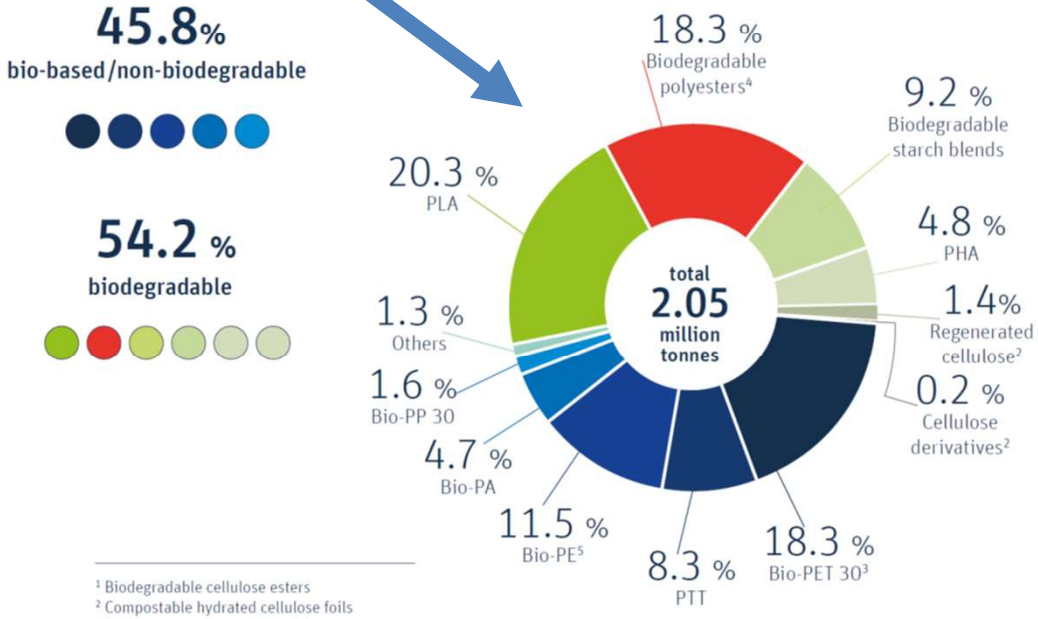
Bioplastide valmistamine 2019



¹ PLA, PHA, PTT, PBAT, Starch blends, Drop-Ins (Bio-PE, Bio-PET, Bio-PA) and other
² Material use excl. paper industry
³ Calculations include linseed oil only

~5,2 % maailma plastitoodangust

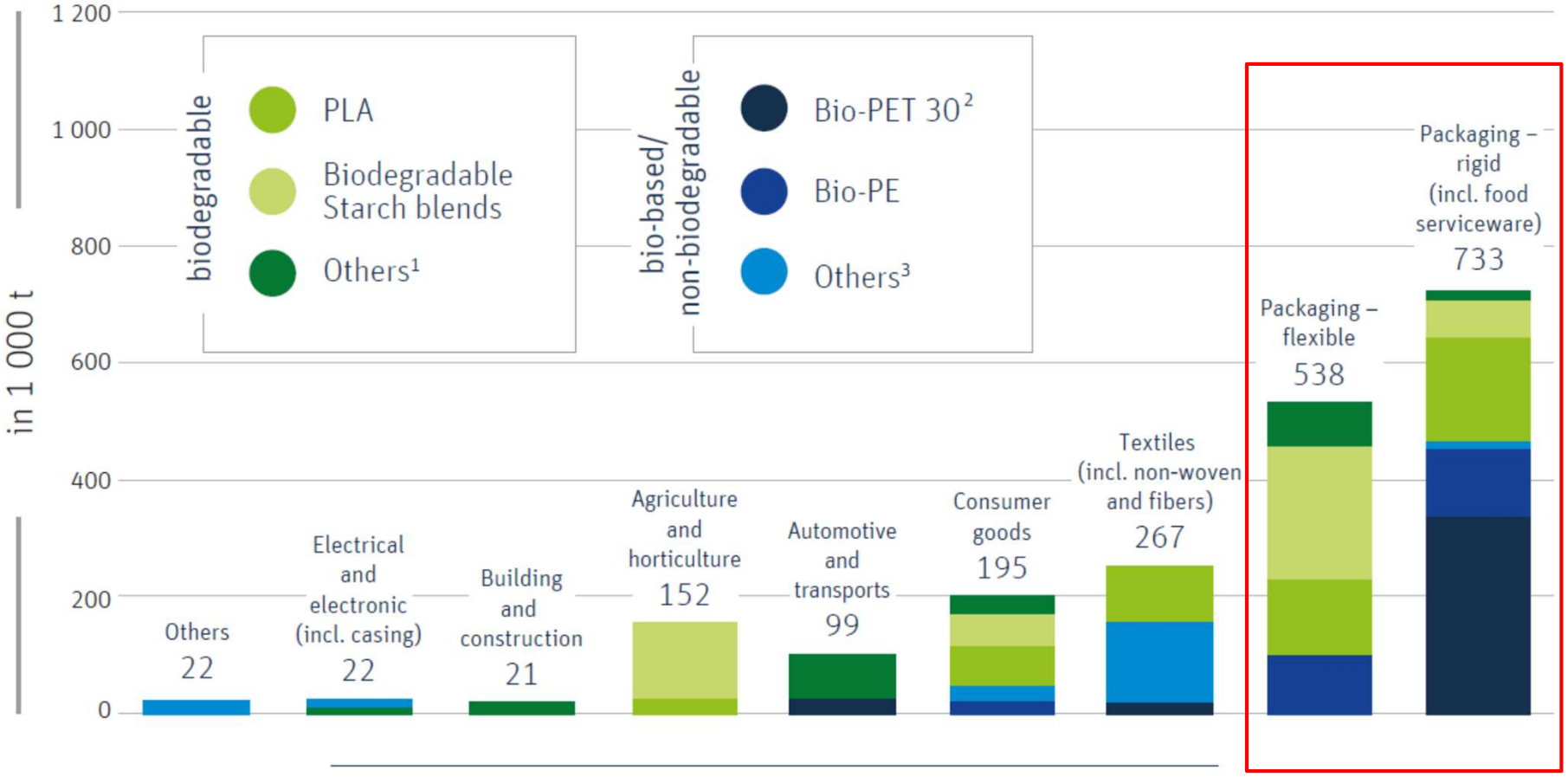




¹ Biodegradable cellulose esters
² Compostable hydrated cellulose foils
³ Bio-based content amounts 30 %
⁴ Contains PBAT, PBS, PCL
⁵ Contains Bio-PE 30 and Bio-PE 100

https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf

Bioplastide rakendused 2019

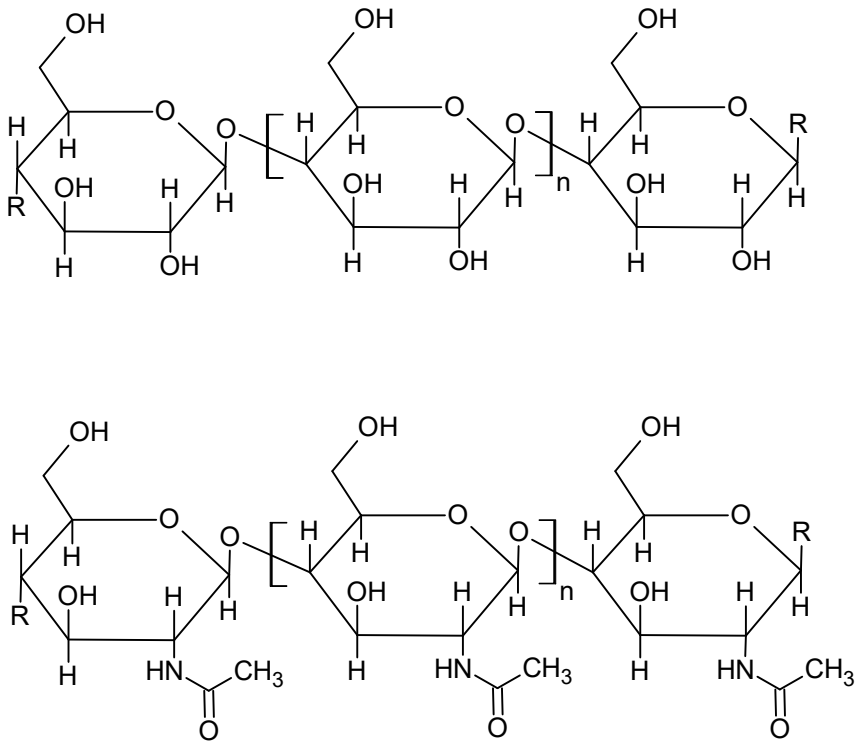


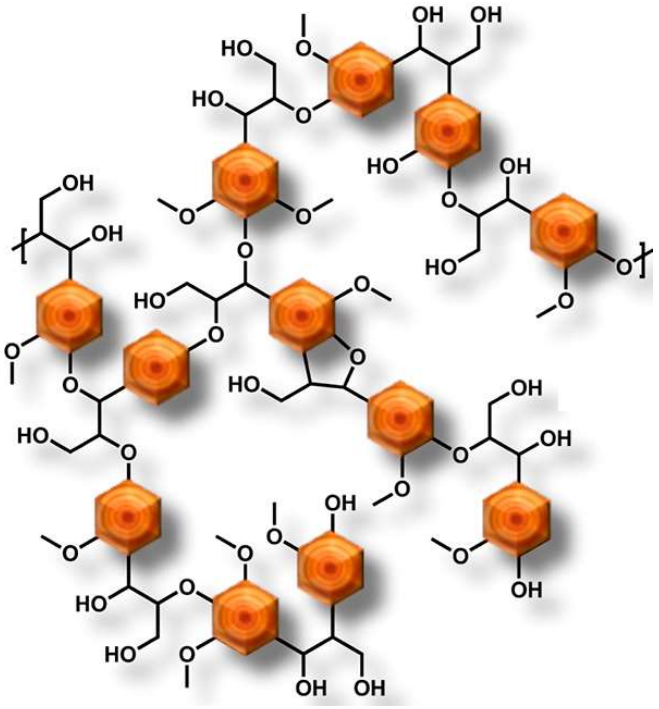
[1] Contains regenerated cellulose and biodegradable cellulose ester
[2] Bio-based content amounts to 30 %
[3] Contains durable starch blends, Bio-PC, Bio-TPE, Bio-PUR (except thermosets), Bio-PA, PTT

https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-2020.pdf

Puidu biomass

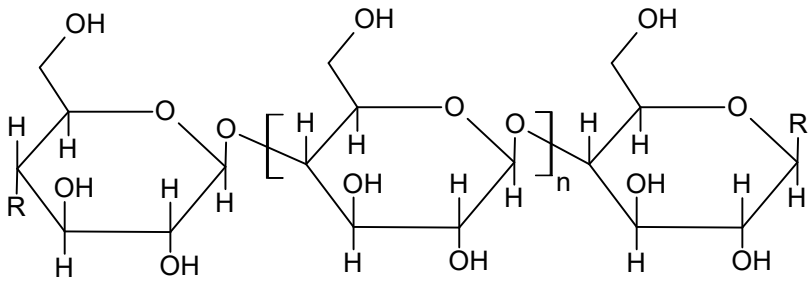
Enamlevinud looduslikud polümeerid



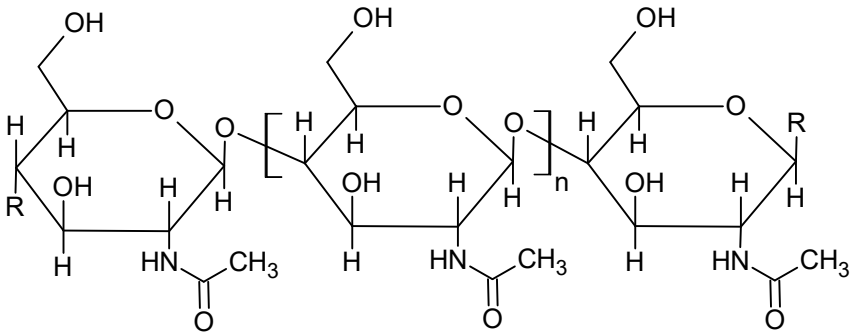


Enamlevinud looduslikud polümeerid

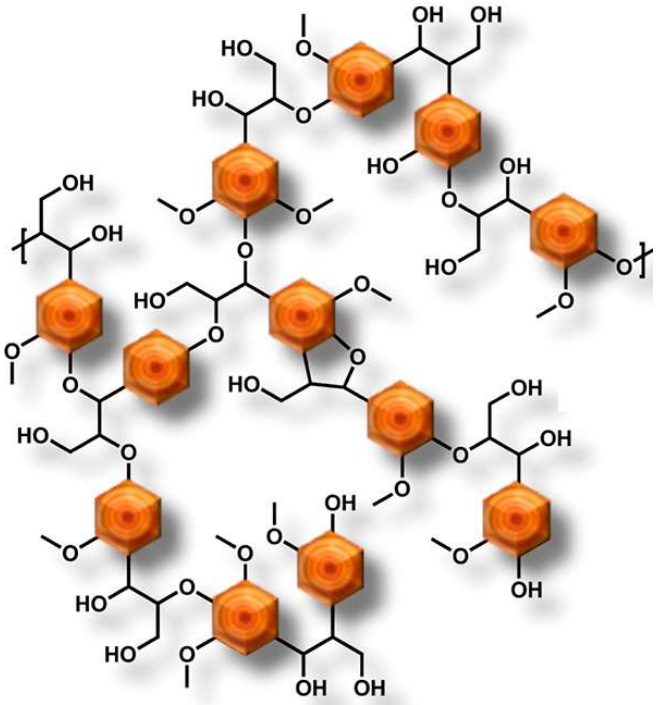
Tselluloos (90 GT*)



Kitiin (10 GT**)



Ligniin (25% puittaimedest ***)



* Chemical Reviews, 109, 2009, 6712–6728

** Nanofibers – Production, Properties and Functional Applications. Tong Lin ed., InTech, 2011

*** ACS Macro Lett. 2013, 2, 550−554

Tselluloos kui pakkematerjalide tooraine

- Aastane toodang biosfääris 90 gigatonni. (Maailma plastitoodang on sellest 0,3 %, tselluloosipõhiste plastide toodang 0,001%).
- Ei konkureeri toiduressursiga. Samuti saab põllumajanduse jääke tselluloosi allikana ära kasutada.
- Tselluloosil on head mehaanilised omadused, termopüsivus ja vastupidavus mitmetele levinud lahustitele.
- Tselluloos kui kodumaine tooraine:
  - Eestis varutakse aastas ligikaudu 7,1 Mt puidupõhist biomassi, selle kõrval- ja kaasnevaid tooteid. 33% sellest eksporditakse väärindamata, 29% kulub puittoodete valmistamiseks ja ainult 5% kasutatakse kiudmassina, peamiselt läbi mehaanilise töötluse. Soomes ja Rootsis väärindatakse vastavalt 40 ja 36% kiumassist.
  - Eesti plastinõudlus aastas on alla 200 Kt. Võiks seada hüpoteesi, et 2,8% Eestis puidust lähtuva biomassi termoplastseks materjaliks muutmine kataks kogu aastase plastivajaduse, asendades valdavalt mittetaastuvatel maavaradel põhineva plasti biopõhise ja süsiniku neutraalse materjaliga.

Pinkert, A.; Marsh, K.N.; Pang, S.; Staiger, M.P. Chemical Reviews, 109, 2009, 6712–6728.
https://datam.jrc.ec.europa.eu/datam/mashup/BIOMASS_FLOWS/index.html - 2019
https://www.plasticseurope.org/download_file/force/4829/181

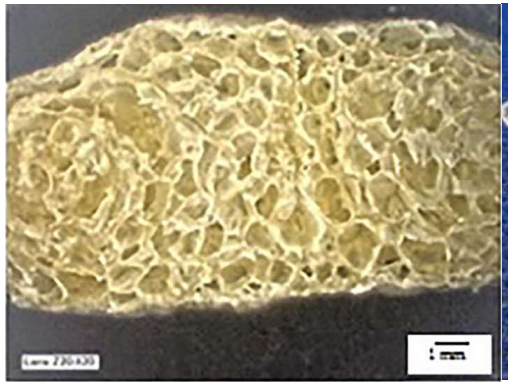
Tselluloosi kasutus pakendamisel

BioRes. 13(2), 4550-4576.

Kiumassi vormimine

Kiumassi vormimine

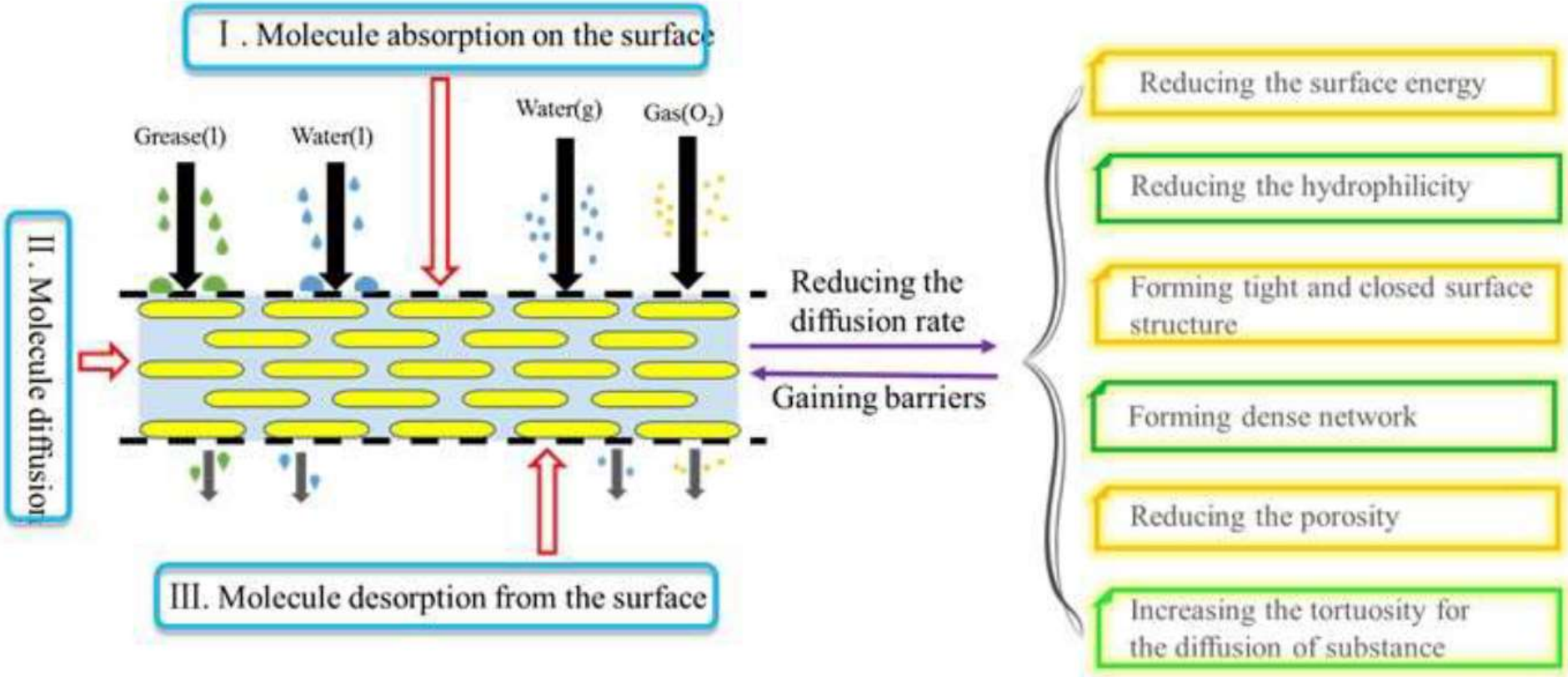
- Vormitakse nt. Kraft protsessis saadud märga kiumassi, mille kuju kuivatamisega fikseeritakse.
- Kasutatakse kaitseks mehaaniliste mõjutuste eest.
- Valmistatakse tööstuslikult alates 1930 aastatest. Turuosa vähenes 1970 aastatel seoses sünteetiliste vahtplastide laiema levikuga, nüüd taas kasvamas.
- 100% biopõhine toode, ringlusse võetav, bioloogiliselt lagunev ja komposteeritav, põletatav.
- Tootmiseks võib kasutada nii primaarset kiudu kui ka paberi- ja kartongi jäätmeid.
- Toimuvad uuringud erinevate lignotselluloossete materjalide rakendamiseks:
  - põllumajandusjäätmed;
  - vahustatud tärklis koos tselluloossete kiududega.



BioRes. 13(2), 4550-4576.
Materials Today Sustainability 15 (2021) 100084.
https://www.maspackindia.net/paper-pulp-products.html
Industrial Crops & Products 115 (2018) 306–314

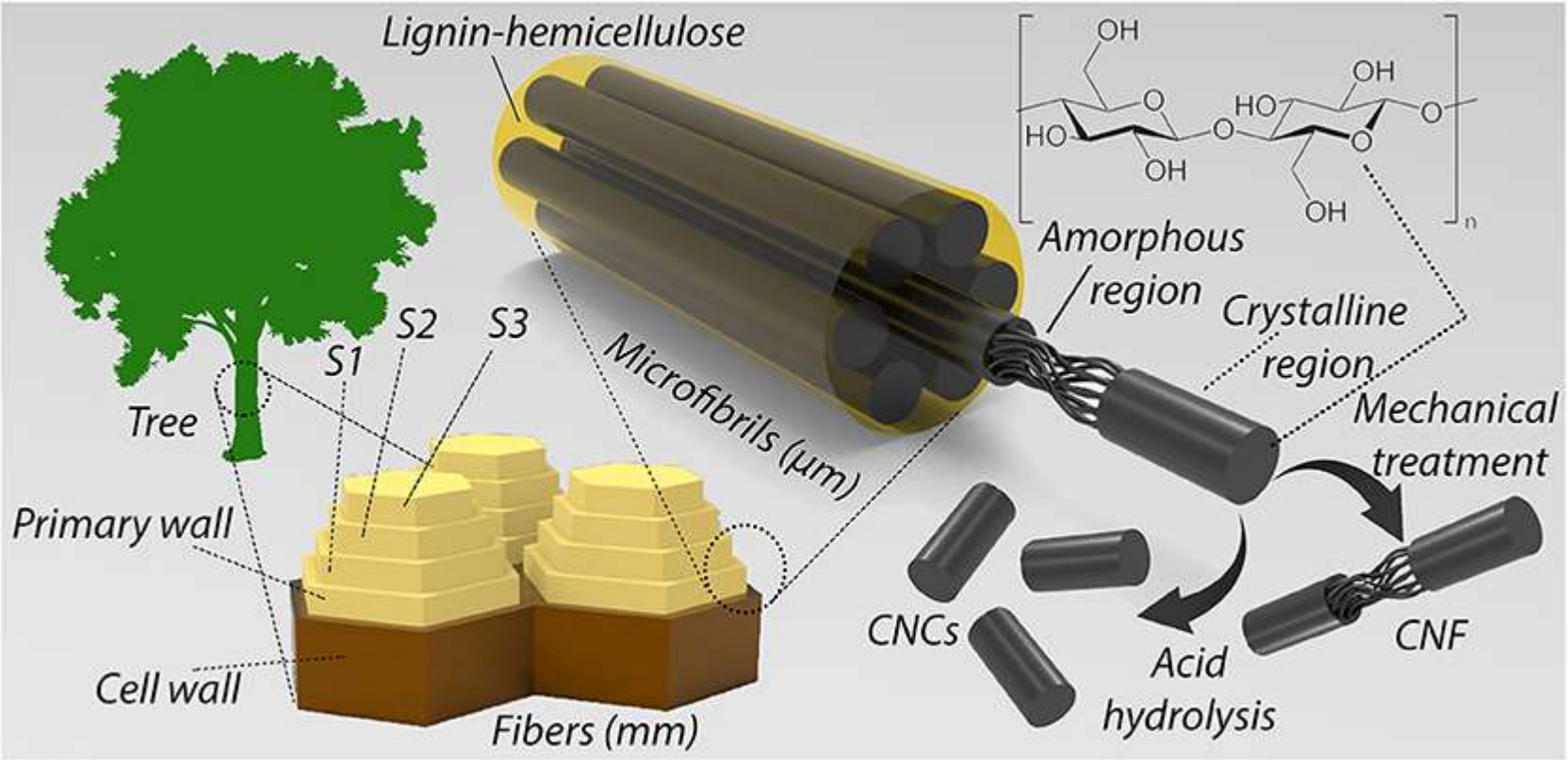
Nanotselluloos

Barjääriomadused



BioRes. 13(2), 4550-4576.

Nanotselluloosi saamine



Front. Chem. 2020, 8, 420

Nanotselluloosi omadused

- Vähemalt üks mõõde nanoskaalas (< 100 nm)
- Kolm liiki
  - Tselluloosi nanofibrillid (CNF)
  - Tselluloosi nanokrostallid (CNC)
  - Bakteriaalne nanotselluloos (BNC)
- Võrreldes teiste nanomaterjalidega odavad, kerged ja keskkonnasõbralikud/ohutud.
- Suure eripinna ja nanoskaalas morfoloogia tõttu:
  - väike tihedus,
  - suur tõmbetugevus (kuni 10 Gpa),
  - hea läbipaistvus,
  - head barjääriomadused ja
  - väike soojuspaisumine.
- Tööstuslikud rakendused seni puuduvad kuid uuringud uue põlvkanna pakkematerjalide väljatöötamiseks on väga intensiivsed.

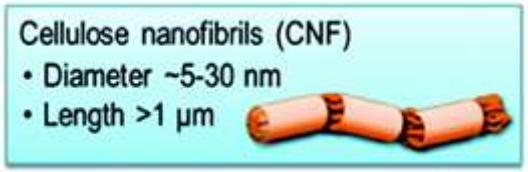
Trends in Food Science & Technology 112 (2021) 532–546
Materials Today Sustainability 15 (2021) 100084
J. Mater. Chem. B, 2018, 6, 864-883

Tselluloosi nanofibrillid (CNF)

- Suur pikkuse ja läbimõõdu suhe, seega head armeerivad omadused ka komposiitides.
- Sisaldavad nii kristalseid kui ka amorfseid piirkondi.
- Saab töödelda kiledeks sarnaselt paberi valmistamisega veepõhisest massist.
- Tihedalt läbipõimunud ja käänduvad fibrillid ja suur kristalsusmäär tagavad head barjääriomadused hapniku ja õli suhtes mis on võrreldavad enamlevinud pakkematerjalidega (PE, PP, PET).
- Võivad olla bioaktiivsete komponentide kandjateks.

- Hüdrofiilne materjal, seetõttu:
  - Tundlik veeauru suhtes, mille tulemusena niiskes keskkonnas pundub ning barjääriomadused vähenevad.
  - Halb segunevus hüdrofoobsete maatrikspolümeeridega.
- Veeauru läbilaskvus jääb enamlevinud pakkematerjalidele alla.
- Peale kuivamist veepõhisest massist on kiudude uuesti eraldamine tugevate vesiniksidemete tõttu keeruline.

BioRes. 13(2), 4550-4576.
Materials Today Sustainability 15 (2021) 100084.
Trends in Food Science & Technology 112 (2021) 532–546
J. Mater. Chem. B, 2018, 6, 864-883



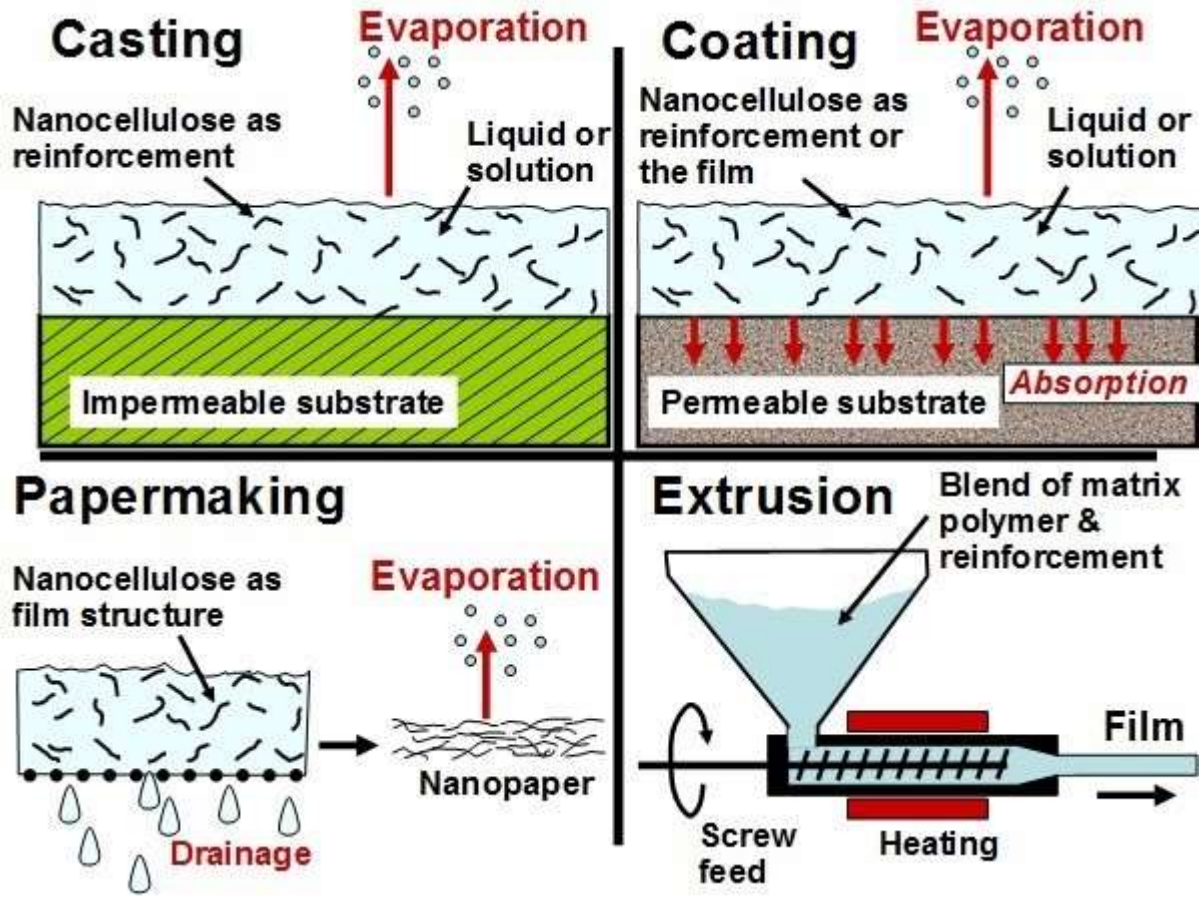
Tselluloosi nanokristallid (CNC)

- Väiksem pikkuse ja läbimõõdu suhe kui CNF, seega pigem kasutamiseks komposiitides barjääriomaduste loomiseks:
  - fossilsete polümeeridega (PE, PP);
  - biopõhiste polümeeridega (PLA, PHA, PHB, tärklise põhised, bio-PE ja PP).
- Koosnevad peamiselt kristallidest.
- Rakendatavus paberi ja plasti pindamiseks, et parandada barjääriomadusi hapniku suhtes.

- Kipuvad kuivamisel liituma, seega on probleemiks segamine sulamassis, eriti hüdrofoobsete polümeeridega. Lahenduseks uued tehnoloogiad, kus CNC söödetakse segistisse veepõhise massina, kust vesi segunemise käigus eraldatakse.

BioRes. 13(2), 4550-4576.
Materials Today Sustainability 15 (2021) 100084.
Trends in Food Science & Technology 112 (2021) 532–546
J. Mater. Chem. B, 2018, 6, 864-883

Tselluloossete kiudude töötlemine



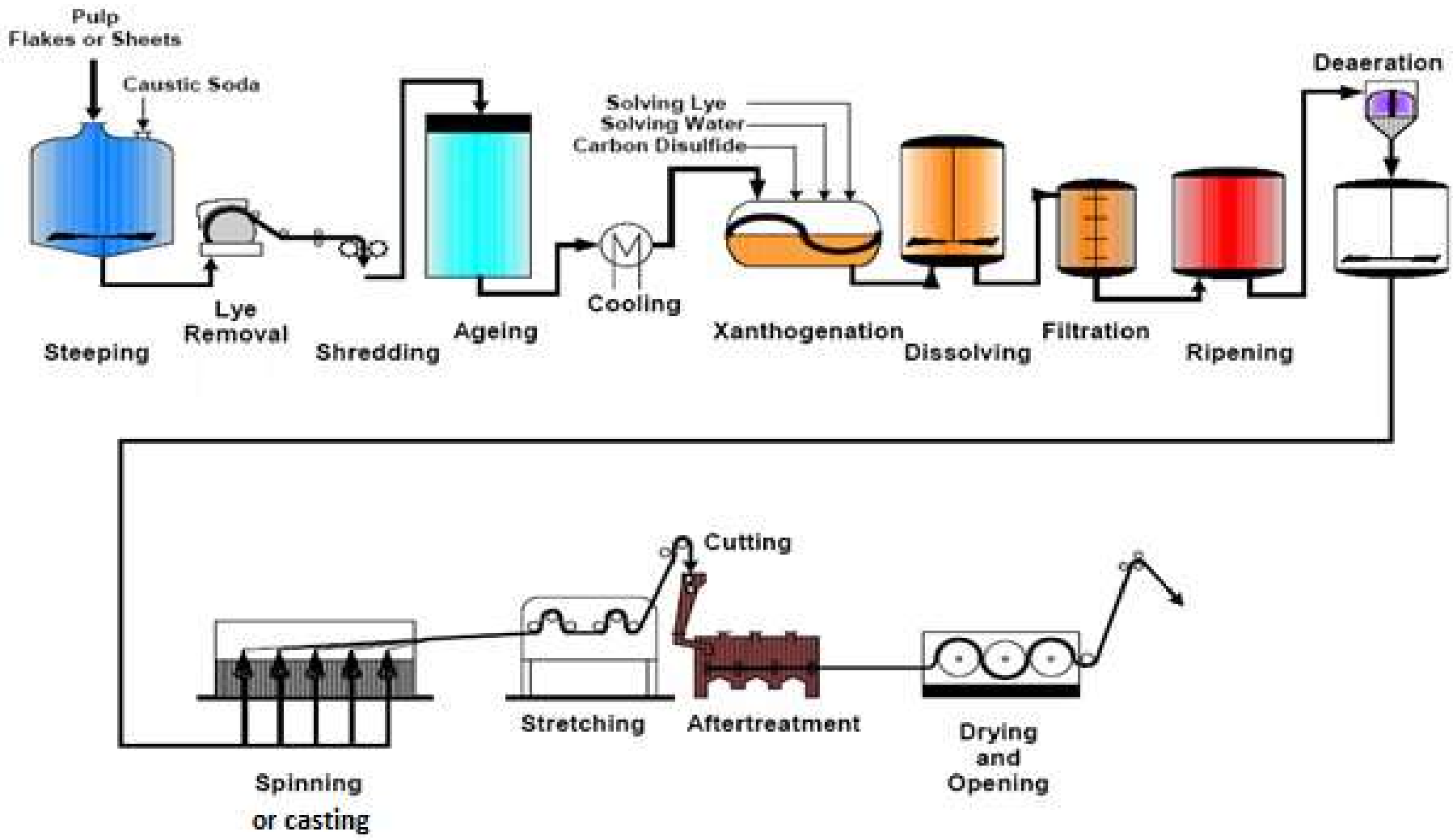
Tootedi tselluloossetest kiududest

Trayforma, Stora Enso: kolmekihiline Kraft kiumass; Durapulp®, Södra: kiumassi ja PLA segu; Papic, VTT: vahustatud kiumass, CNF lisandiga; FiberForm, Billerudkorsnäs: 100% tselluloosi kiud Green Fiber Bottle, Carlsberg: täielikult biolagunevad „paberpudelid“; HefCell, VTT: hapniku ja õlikindla kattega paber, kattes kasutatud fibrilleeritud tselluloosi.

BioRes. 13(2), 4550-4576.

Regenereeritud tselluloos

Regenereeritud tselluloos, viskoos protsess



https://boku.ac.at/en/docservice/doctoral-studies/doktoratsschulen/abcm/research/projects/utilization-of-viscose-process-lyes -modifitseeritud

Regenereeritud tselluloosist pakendid

- Kiled saadakse tselluloosi lahustamise ja sadestamise kaudu. Klassikaline protsess tsellofaani valmistamiseks.
- Lisaks klassikalisele ksantogenaat (viskoos) protsessile moodsad keskkonnasõbralikud lahustisüsteemid, NMMO, ioonsed vedelikud (IonCell).
- Taastuval ressursil põhinevad bioloogiliselt lagunevad tooted.
- Hea termiline stabiilsus, läbipaistvus, tõmbetugevus, hapniku barjääriomadused (kuivas keskkonnas võrreldavad parimate fossiilsel toormel põhinevate plastidega).
- Antibakteriaalsed omadused koos kitiiniga.

BioRes. 13(2), 4550-4576.
https://www.rengo.co.jp/english/products/functional/cellophane.html

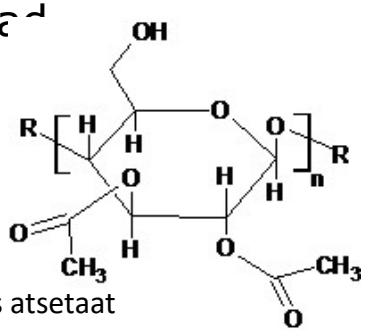
Keemiliselt modifitseeritud tselluloos

Keemilise modifitseerimise vajadus

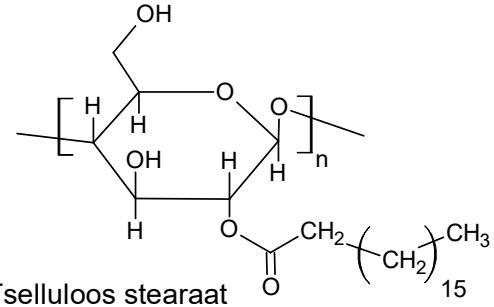
- Töödeldavuse parandamine, termoplastsus.
- Lahustuvuse parandamine, lahustuvus orgaanilistes lahustites ja vees.
- Hüdrofoobsuse suurendamine, parem vastupanu veeauru läbilaskvusele. Vastupanu hapniku läbilaskvusele võib väheneda.

Termoplastne tselluloos

- Tselluloos ei ole tänu vesiniksidemetele algkujul termoplastne ja seda ei ole võimalik töödelda tavapäraste plastitehnoloogia meetoditega (ekstrsuioon, survevalu).
- Termoplastsus saavutatakse funktsionaalsete rühmade ja plastifikaatorite lisamise teel.
- Tuntumad on tselluloosi estrid, <u>mis vajavad ka plastifitseerimist</u>:
  - Atsetaat
  - Atsetaat-propionaat
  - Atsetaat-butüraat
- Pika ahelaga karboksüülhapete tselluloosi-estrid kui sisemised plastifikaatorid, tagamaks vajaliku reoloogilise käitumise ilma madalmolekulaarsete lisanditeta. Need materjalid <u>ei vaja plastifikaatorite lisamist</u>.
- <u>Destilleeritavad ioonsed vedelikud</u> (IV) kui uued tselluloosi lahustamise ja funktsionaliseerimise keskkonna

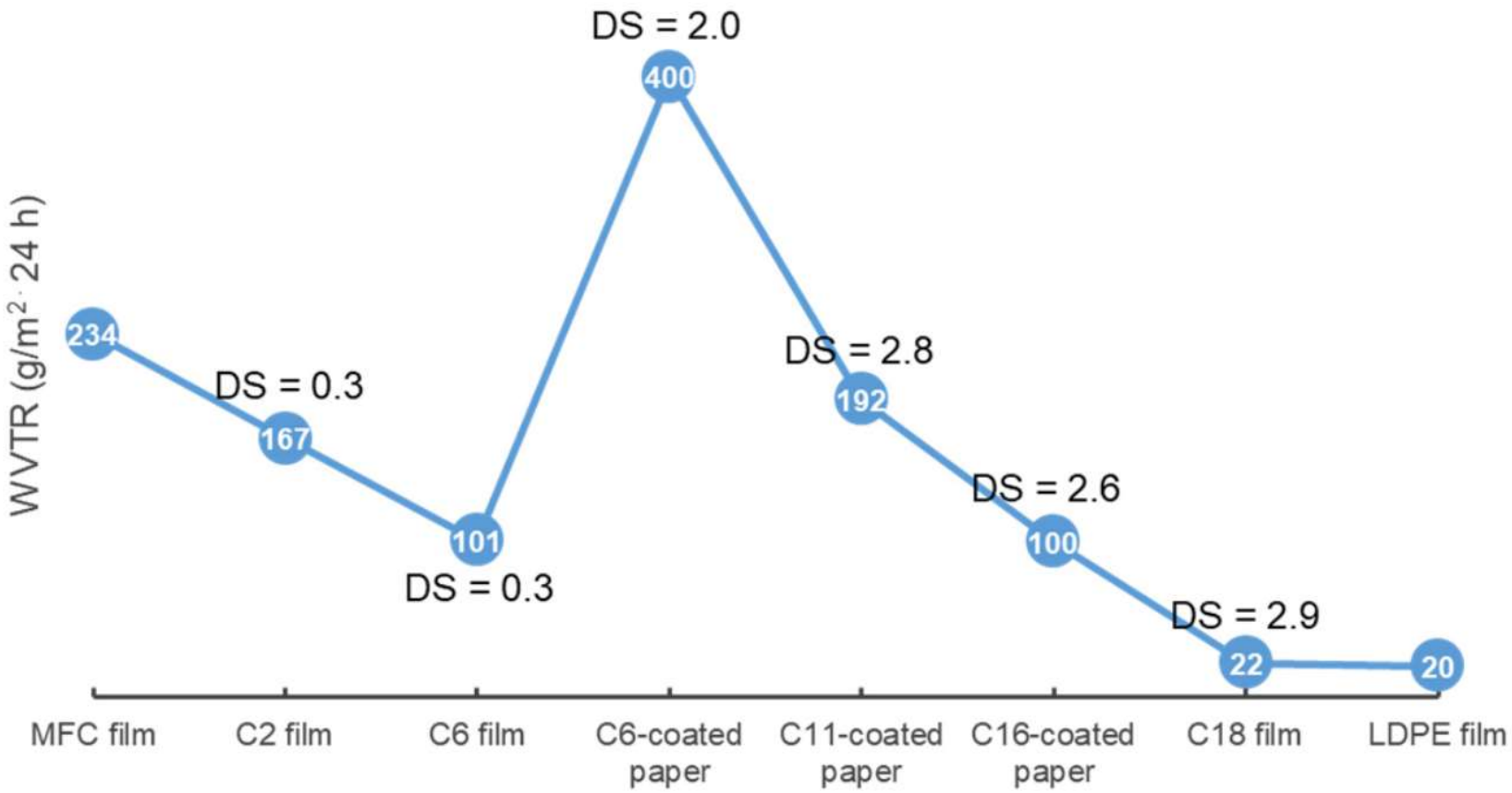


Tselluloos atsetaat



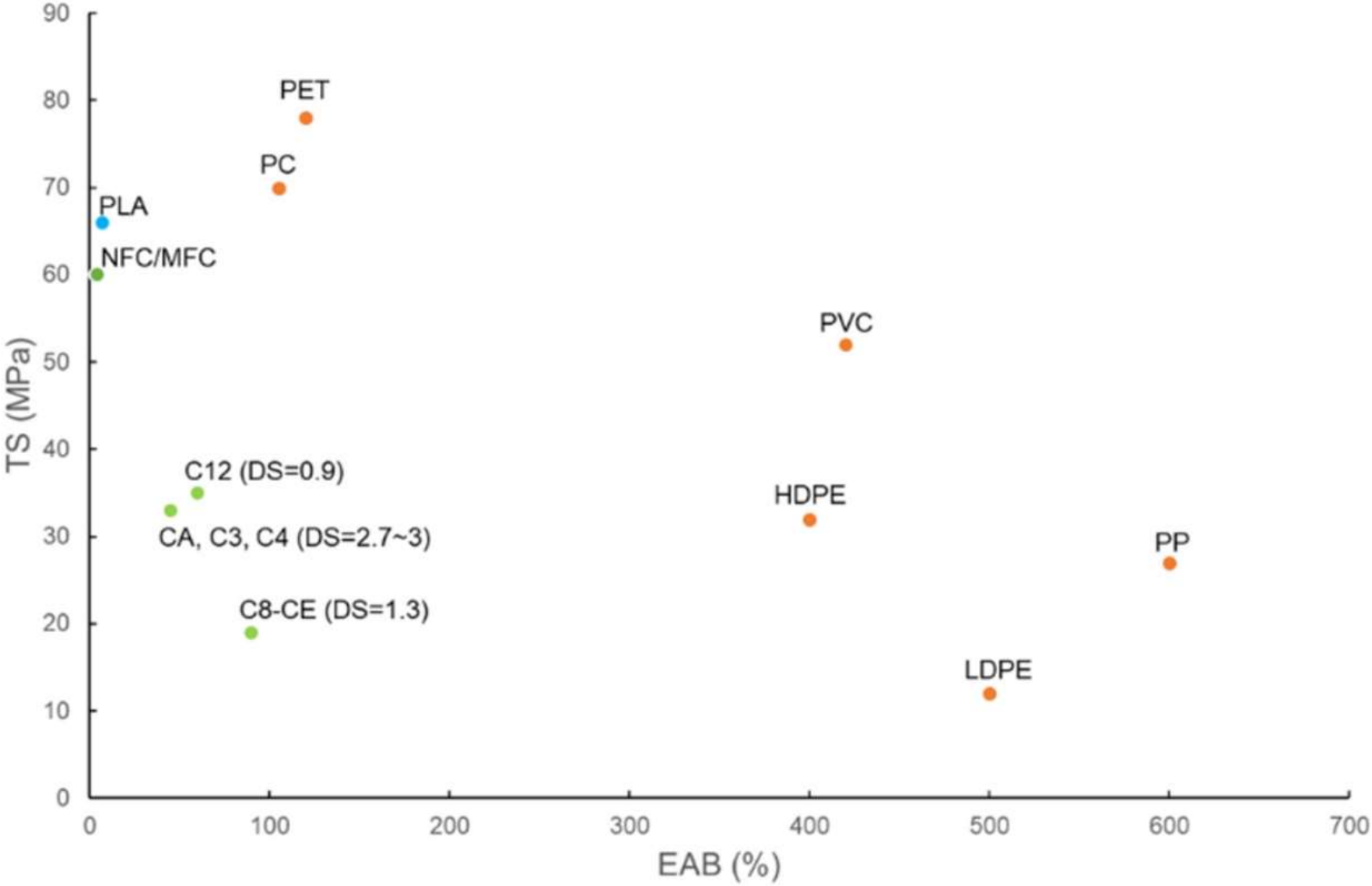
Tselluloos stearaat

Termoplastse tselluloosi veeauru läbilaskvus



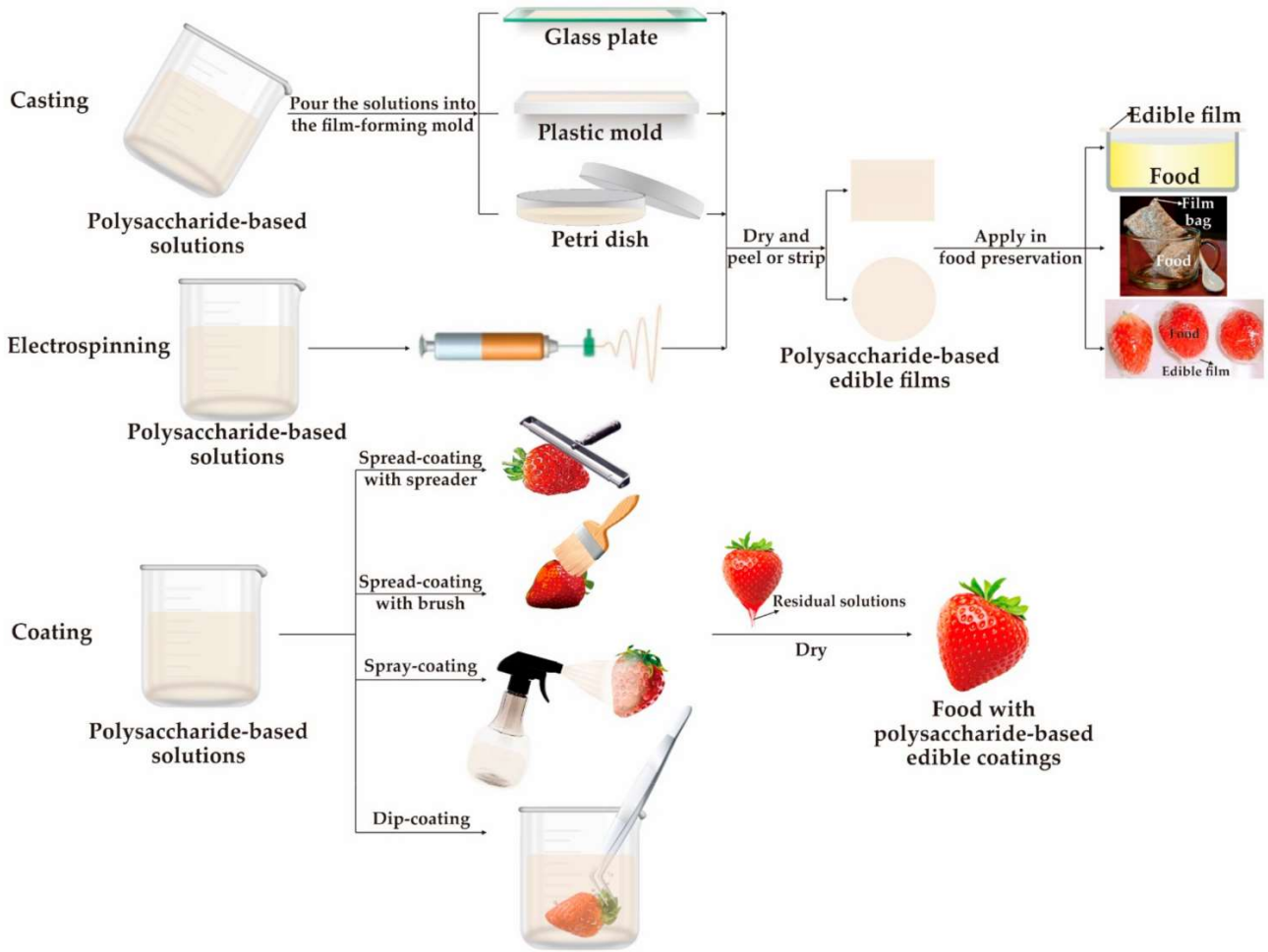
Polymers 2022, 14, 1533.

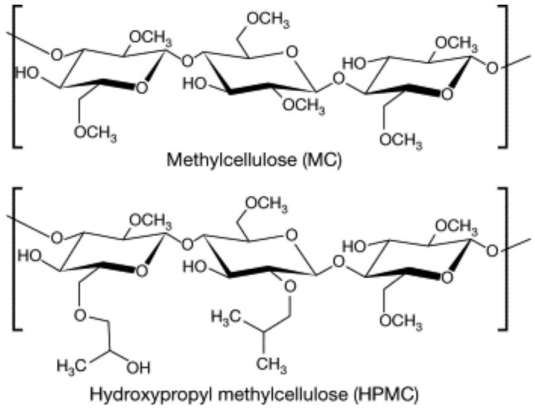
Termoplastse tselluloosi tõmbetugevus



Polymers 2022, 14, 1533.

Söödavad pakendid





Metüültselluloos (E461) ja hüdroksüpropüülmetüültselluloos (E464) sobivad kiiresti lahustuvate (30 s), nö. söödavate pakendite valmistamiseks. Sageli koos valkude ja õlidega. Kaitsevad toodet hapniku ja UV kiirguse eest. Kilesid võib valmistada valu- või katmismeetodiga, ka eletroketrusega.

Foods 2021, 10, 1845

Tselluloosi keemiline modifitseerimine TTÜs

- Tselluloosi lahustamiseks ning keemiliseks modifitseerimiseks rakendatakse uudsed, väikse keskkonnamõjuga ning hästi ringlusse võetavad lahustid, ioonseid vedelikke.
- Uuritakse pika ahelaga karboksüülhapete tselluloosi-estrid, tagamaks vajaliku reoloogilise käitumise ilma madalmolekulaarsete lisanditeta. Need materjalid ei vaja plastifikaatorite lisamist.
- Termoplastse tselluloosi ehk tselluloosi estrite valmistamiseks rakendatakse looduslikke reagente.
- Tallinna Tehnikaülikoolis arendatav mehaanokeemiline töötlusmeetod tagab väiksema lahustite ja energia kulu ning lühema töötlemisaja.
- Jätkuvad uuringud termoplastsele tselluloosile pakenditööstuse poolt oodatavate omaduste (barjääriomadused, tugevusomadused) tagamiseks ning antud materjali tööstuslikuks valmistamiseks atraktiivse/tasuva tehnoloogia arendamiseks.

Kokkuvõte

- Plastide toodang kasvab kuid ringlussevõtt on väike.
- Enamlevinud plastide rakendusvaldkond on pakendid. Ka pakkematerjalidest on enamlevinud plastid.
- Bioplastid kui süsinikuneutraalne alternatiiv pakkematerjalide tootmiseks. Enamlevinud bioplastid põhinevad põllumajandusel.
- Tselluloos kui enamlevinud biopolümeer ei konkureeri toiduressursiga.
- Kiumassi vormimine ja regenereeritud tselluloosist kiled kui ajalooliselt tuntud pakendid.
- Uued pakkematerjalid nanotselluloosist ja keemiliselt modifitseeritud tselluloosist.

Tänusõnad!

Ressursside väärindamise alase teadus- ja arendustegevuse toetamise meetme projekti RESTA 10 „Tselluloosi keemiline väärindamine ioonsete vedelike keskkonnas“

Tänan tähelepanu eest!

Andres Krumme
Professor,

Tallinna Tehnikaülikool
Polümeeride ja tekstiilitehnoloogia labor
Ehitajate tee 5
19086 Tallinn

andres.krumme@taltech.ee