

KLIIMA-
NEUTRAALNE
AASTAKS
2035

**TAL
TECH**

UUED TSELLULOOSIPÕHISED BIOPLASTID: UURIJA-PROFESSORI 1. AASTA TEGEVUSARUANNE

Uurija-professor Andres Krumme

09.12.2025



**TALLINNA
TEHNIKAÜLIKOO**

SISU

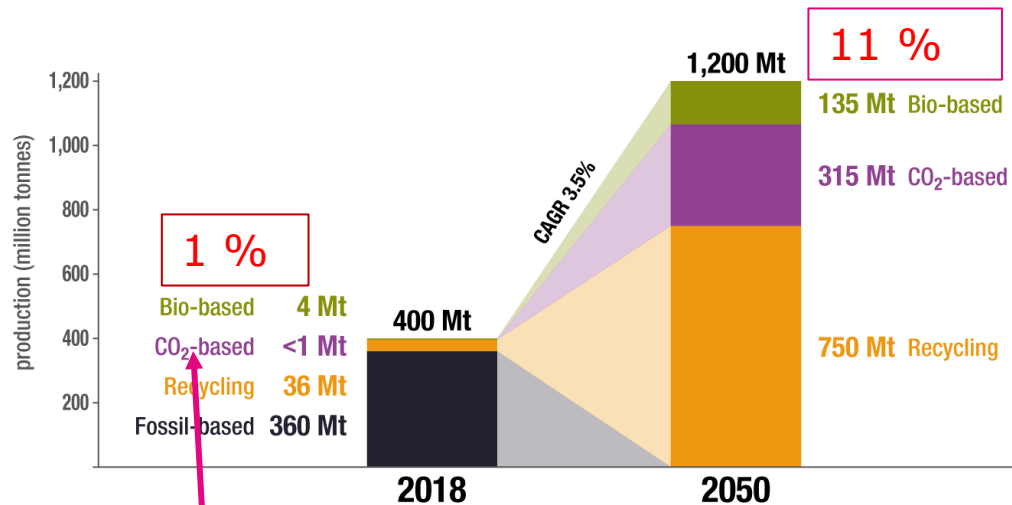
- Motivatsioon
- Kulg ja tulemused

2035

MOTIVATSIOON

(BIO)PLASTID NÜÜD JA TULEVIKUS

World Plastic Production and Carbon Feedstock
in 2018 and Scenario for 2050 (in million tonnes)



The virgin plastic production of 364 Million t in 2018 will increase to 450 Million t in 2050, completely based on renewable carbon. The total demand for plastics of 1,200 Million t in 2050 will be mainly covered by recycling.

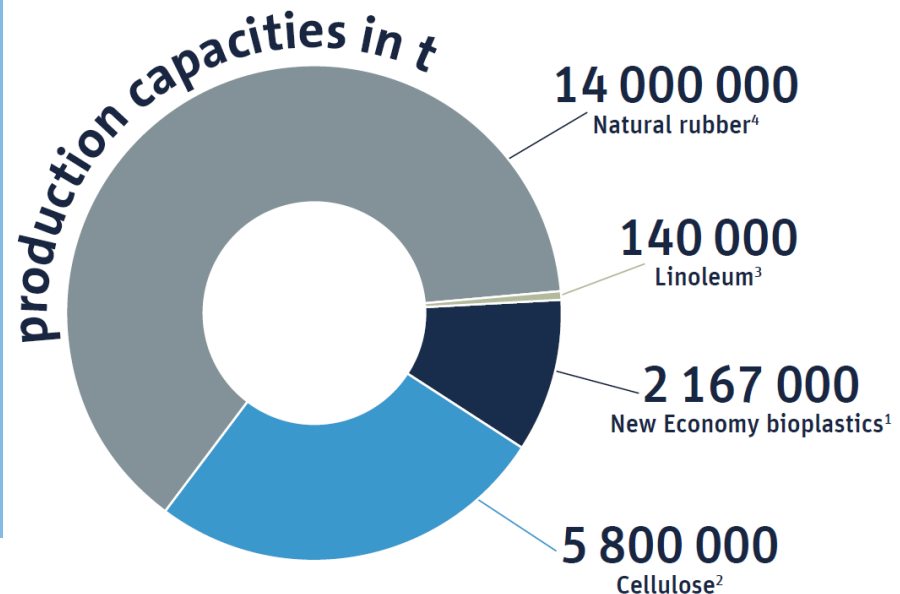
available at www.renewable-carbon.eu/graphics

© nova-Institute.eu | 2021

Vt. nt:

Turning carbon emissions into plastic

<https://www.bbcearth.com/news/turning-carbon-emissions-into-plastic>



Peamiselt tekstiilid, CA ~1,1 Mt

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.

⁴ Cf. FAOSTAT 2022 Online Data.

https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymer-s-Facts-Statistics-einseitig-2022.pdf

PUIDU LISANDVÄÄRTUS

Puidukeemia tooted:
Bioplast, ravimid, jne

Tooted kiumassist:
paber, kartong

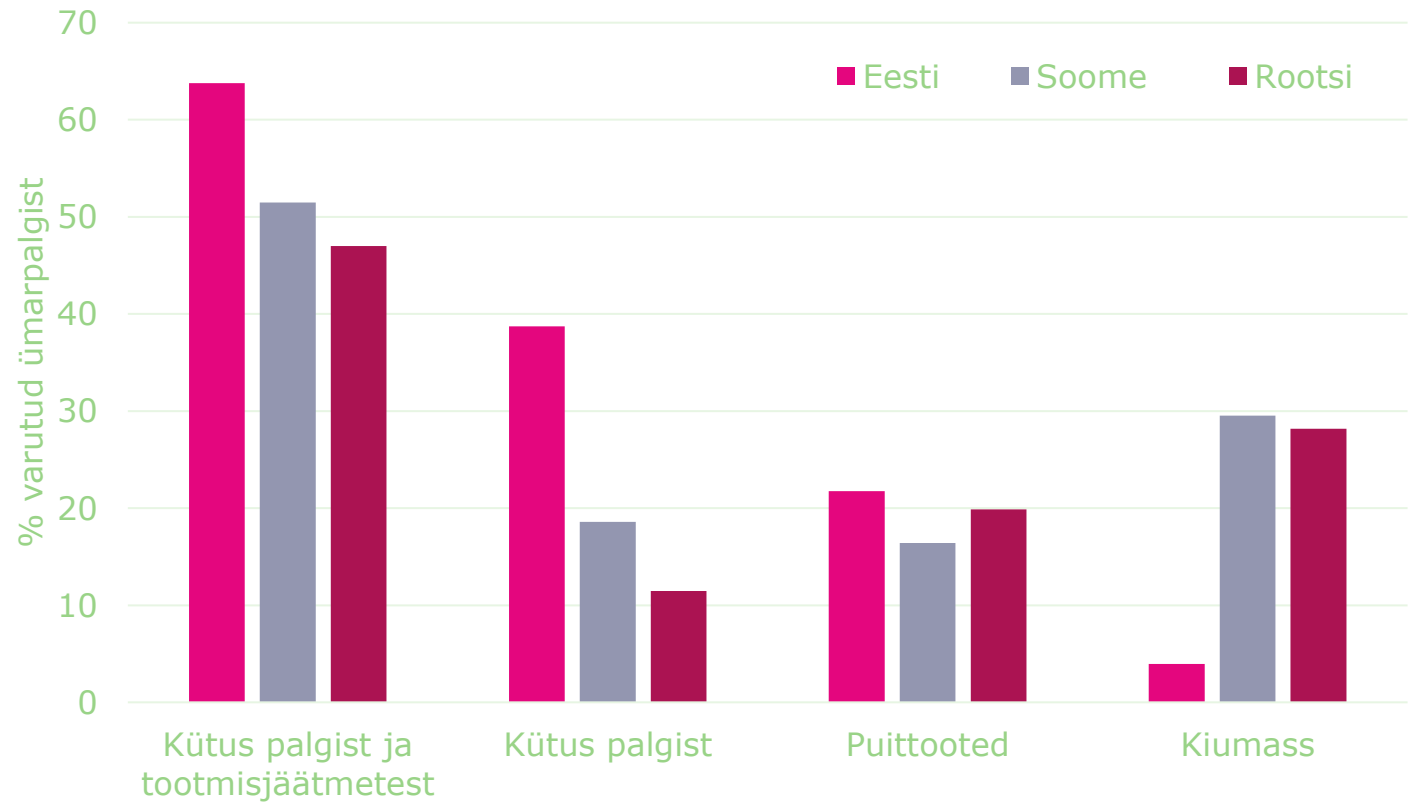
Kiumass

Puittooted

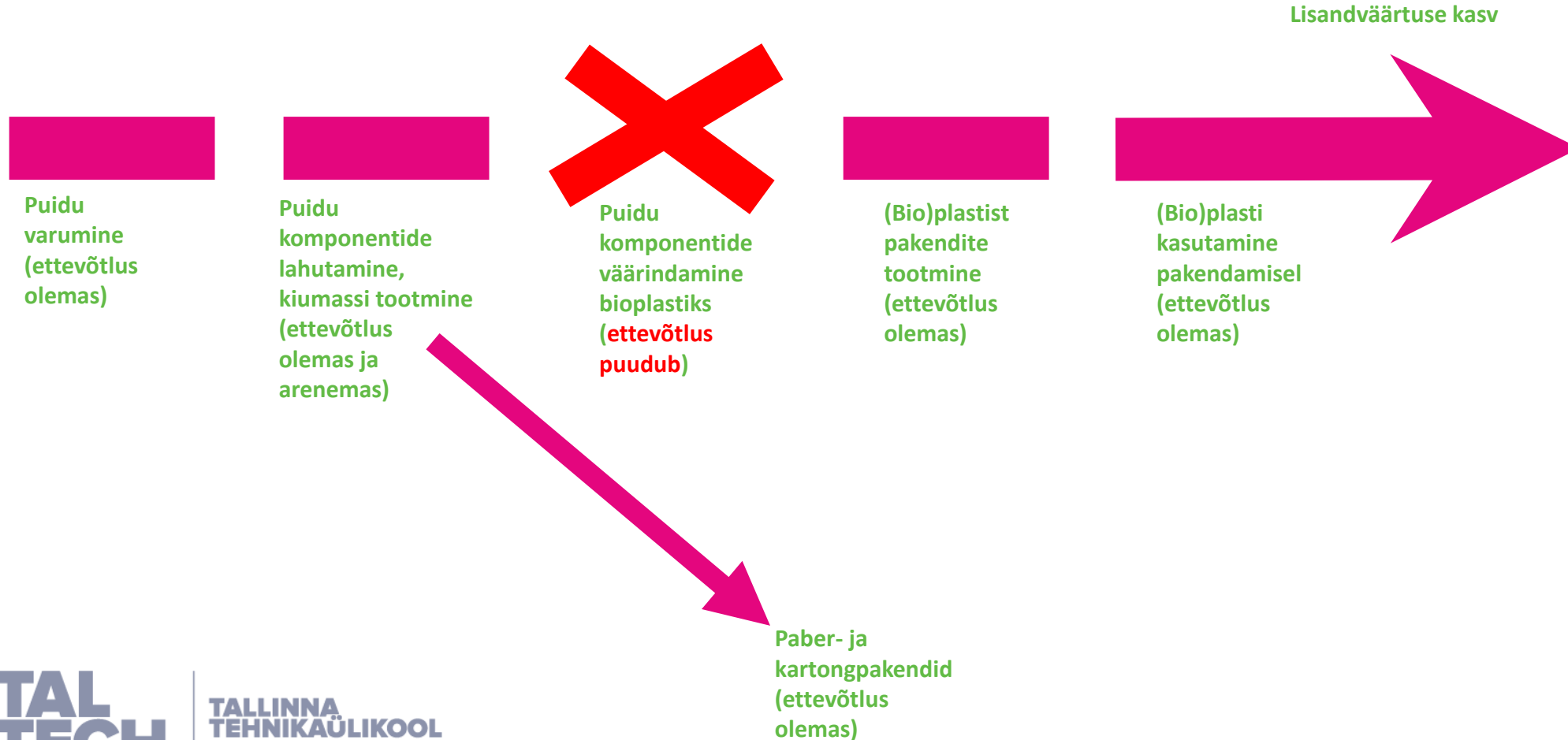
Kütus

Eksport väärindamata

Lisandväärtuse kasv

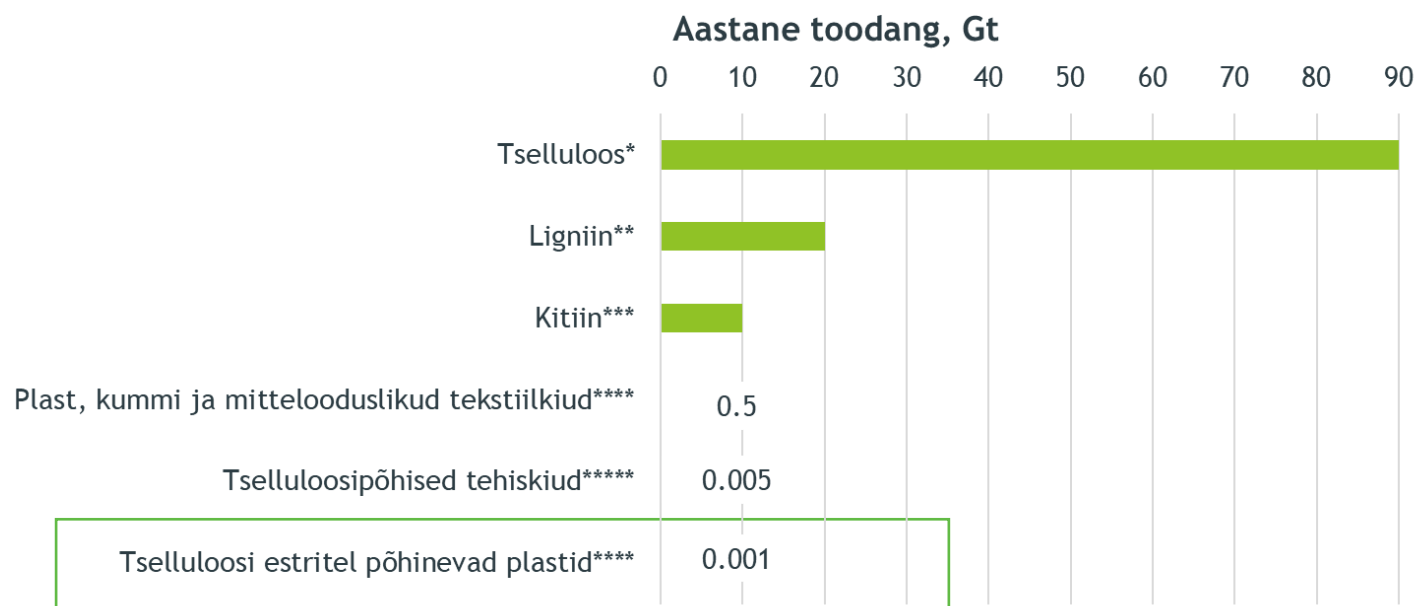


PUIDU VÄÄRTUSAHEL EESTIS



TSELLULOOS KUI BIOPLASTI TOORAIN

- Aastane toodang biosfääris 90 gigatonni. (Maailma plastitoodang moodustab sellest 0,3%, tselluloosil põhineva plasti toodang 0,001%).
- Ei konkureeri toiduressurssidega. Tselluloosi allikana võib kasutada ka põllumajandusjääke.
- Tselluloosil on head mehaanilised omadused, termiline stabiilsus ja vastupidavus mitmetele levinud lahustitele.
- Tselluloos kui kodumaine tooraine: Eesti aastane plastivajadus on alla 200 kilotonni. Võib oletada, et 2,8% puidupõhise biomassi muundamine Eestis termoplastseks materjaliks kataks kogu aastase plastivajaduse, asendades valdavalt fossiilsed materjalid biopõhise ja süsinikuneutraalse materjaliga.
- Tselluloosi on raske lahustada ja see ei ole oma olemuselt termoplastne.



* Chem. Rev. 2009, 109, 12, 6712. doi.org/10.1021/cr9001947

** Biotech. Adv. 2019, 37, 6, 107360. doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.02.016

*** Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications. InTech; 2011. doi.org/10.5772/23930

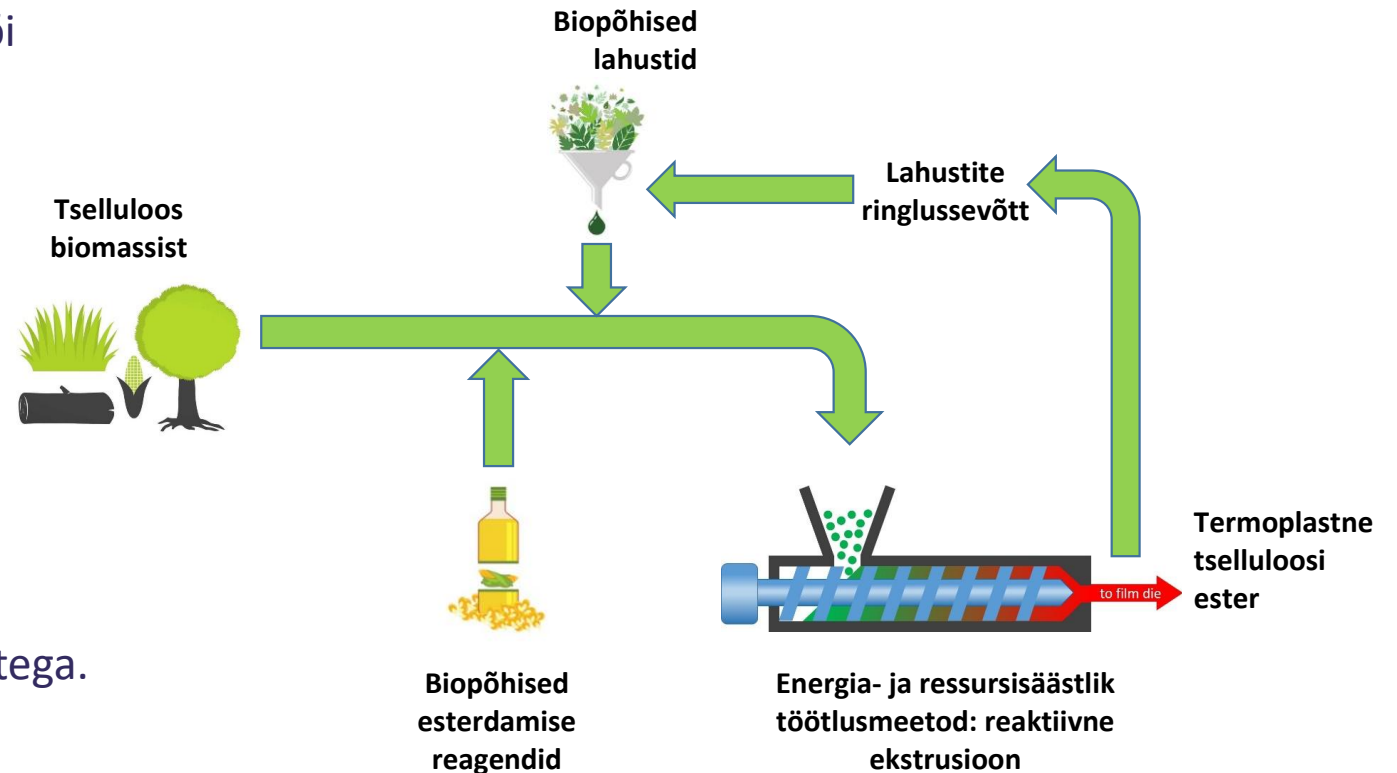
**** <https://renewable-carbon.eu/publications/product/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2022-2027-short-version-pdf/>

***** Biopolymers facts and statistics 2021, Institute for Bioplastics and Biocomposites, Hochschule Hannover, ISSN 2510-3431

TAIMSETEL ÕLIDEL VÕI RASVHAPETEL PÕHINEV TSELLULOOSI ESTRITE SÜNTEES: UUS PROTSESS II

Alternatiivse, ressursitõhusama ja keskkonnasõbralikuma tehnoloogia väljatöötamine tavapärasele tselluloosiestri tootmisprotsessile

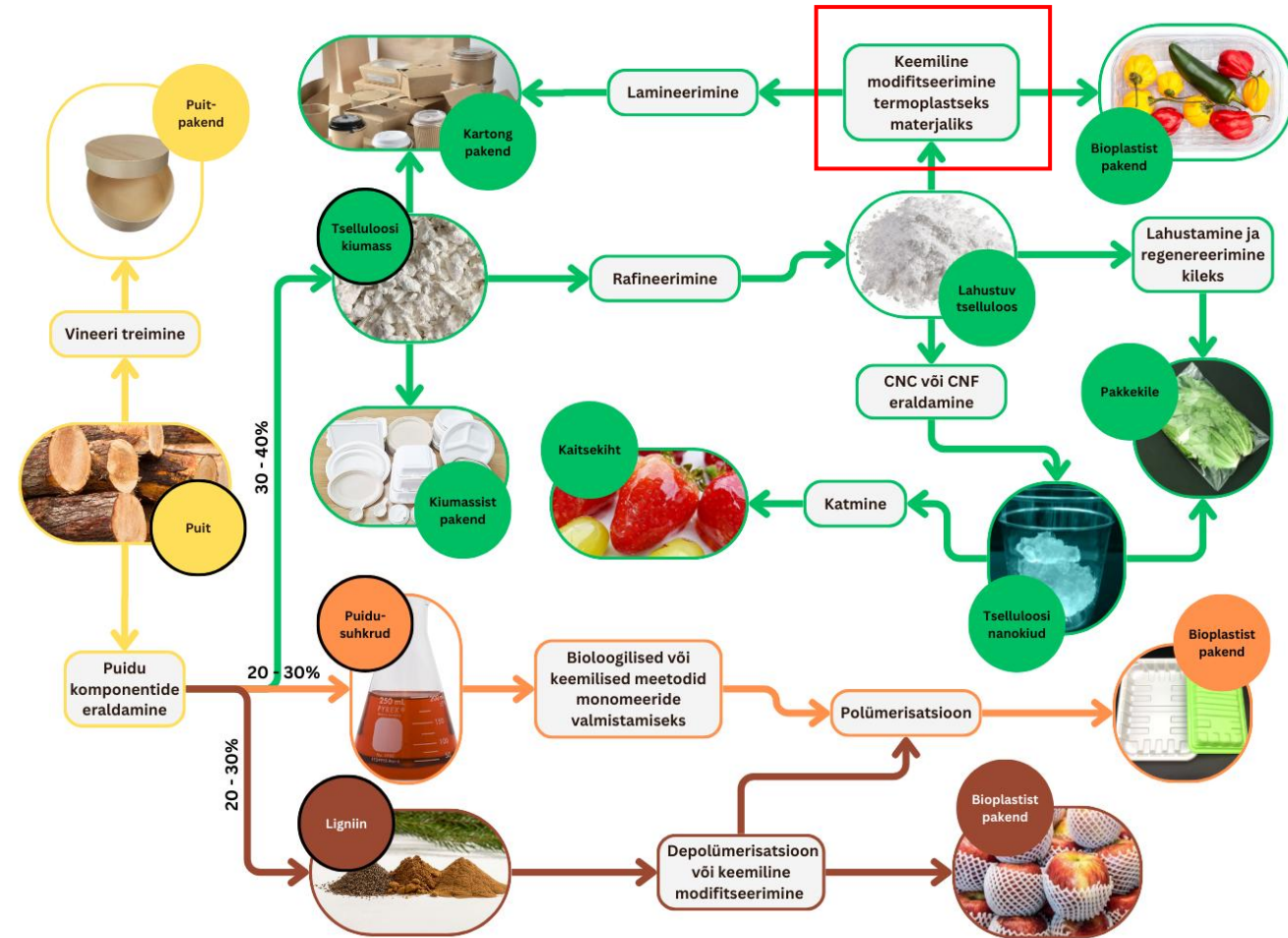
- Tselluloosi lahustamise ja modifitseerimise keskkonnamõju minimeerimine, kasutades kergesti taaskasutatavaid, mittetoksilisi ja/või biopõhiseid lahusteid.
- Esterdamise reagentide keskkonnamõju minimeerimine, plastifikaatorite kasutamise välistamine.
- Kiire ja energiatõhusa tehnoloogia väljatöötamine, mis põhineb reaktiivsel ekstrusioonil, kasutades mõõdukaid reaktsioonitingimusi ja minimaalset kogust lahusteid.
- Tselluloosi estrite füüsikaliste omaduste kohandamine konkreetsete toodete vajadustega.



TURUPOTENTSIAAL JA PERSPEKTIIVSED TOOTED

Perspektiivsed tooted:

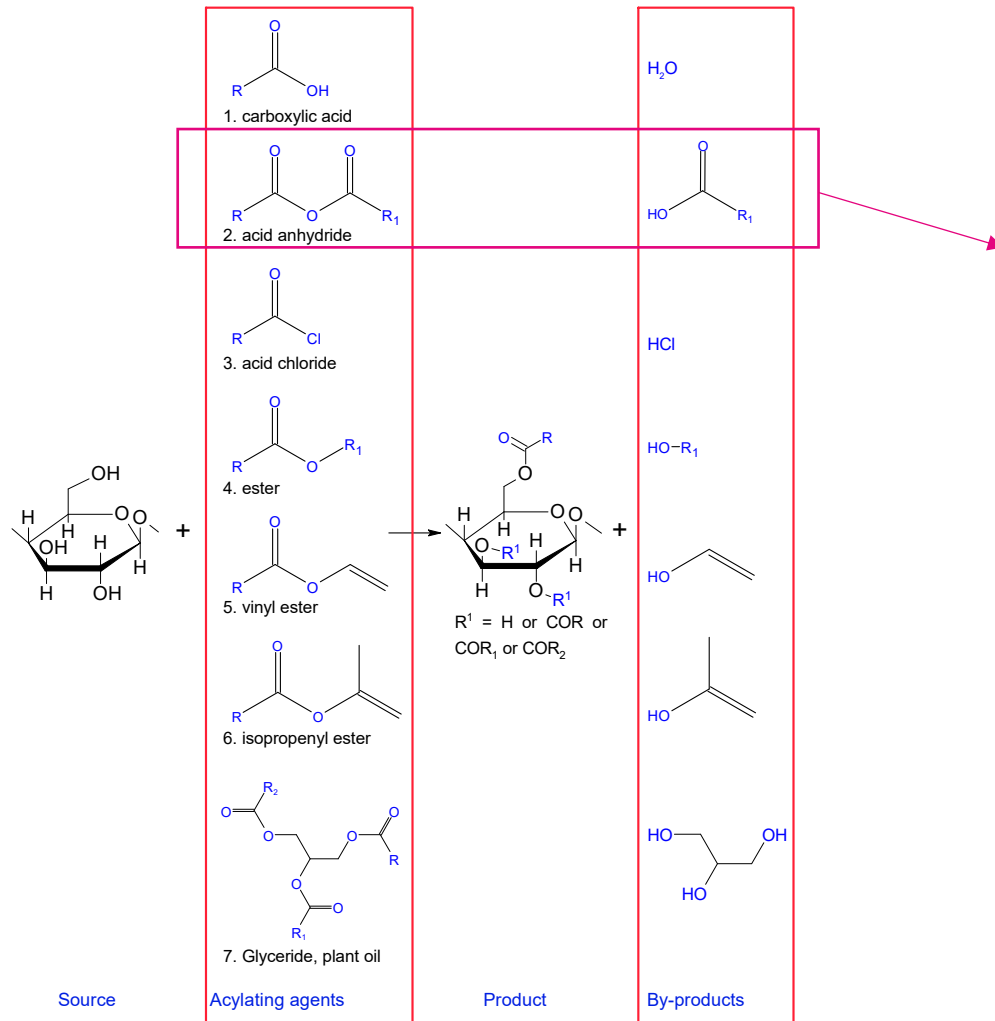
- **Toidupakendid:** kiled ja survevalutooted. Aastas toodetakse kogu maailmas üle 78 Mt plastist toidupakendeid. Kasvav vajadus fossiilsel toormel põhineva plasti asendamiseks on suur.
- **Lamineeritud paber ja papp:** põllumajandus ootab muldade saastumise vähendamiseks ja kiletoodete asendamiseks biopõhiseid, kontrollitud lagunemisajaga tooteid. Selleks sobib tselluloosipõhise bioplastiga lamineeritud paber. **Spetsiaalsed adhesiivid pakendite sulgemiseks:** eeldatav valdkond madalama molaarmassiga tselluloosi derivaatide kasutamiseks. Kõrge lisandväärtus.
- **Autotööstus, interjööri survevalu ja kuumpressimise tooted:** Autotööstuses, mis on maailma suuruselt kolmas plastiturg, mis tarbis 2021. aasta seisuga 31 Mt plasti aastas, on tselluloosist bioplastide kasvupotentsiaal suur.
- **Tselluloosi derivaatidel põhinevaid triboelektrilisi materjale** saab eeluuringute kohaselt integreerida energia kogumiseks autotööstuses või nutitekstiilides. See on Aasias kiiresti kasvav turg, mille turu suurus oli aastal 2023 ~5 miljardi USA dollarit ja kasvumäär (CAGR) 29%.
- **Plastifikaatorid jäikadele bioplastidele** (nagu PLA)



2035

KULG JA TULEMUSED

TRADITSIOONILINE PROTSESS: TSELLULOOSI ESTRITE SÜNTEES ÄÄDIKHAPPE ANHÜDRIIDI ABIL



- **Suur** (enamasti fossiilsel toormel põhineva) **äädikhappe vajadus**, mis ületab tselluloosi vajaduse üle 10 korra*;
- **Vajadus** (enamasti fossiilsel toormel põhinevate) **plastifikaatorite järele** (20 massiprotsenti**);
- Järeldus: **tselluloosatsetaat (CA) on ainult ~53 massiprotsenti biopõhine**;
- CA tootmine on **eksotermiline** energiat (23 kWh/kg***) ja **aega** (20 h****) **nõudev**;
- **Väävelhape (katalüsaatorina) on mürgine** ja söövitav, materjali stabiliseerimiseks tuleb see tõhusalt neutraliseerida.
- **Protsess vähendab tselluloosi polümerisatsiooniaset (DP)**, seega on vastuvõetav ainult kvaliteetne lahustuv tselluloos.

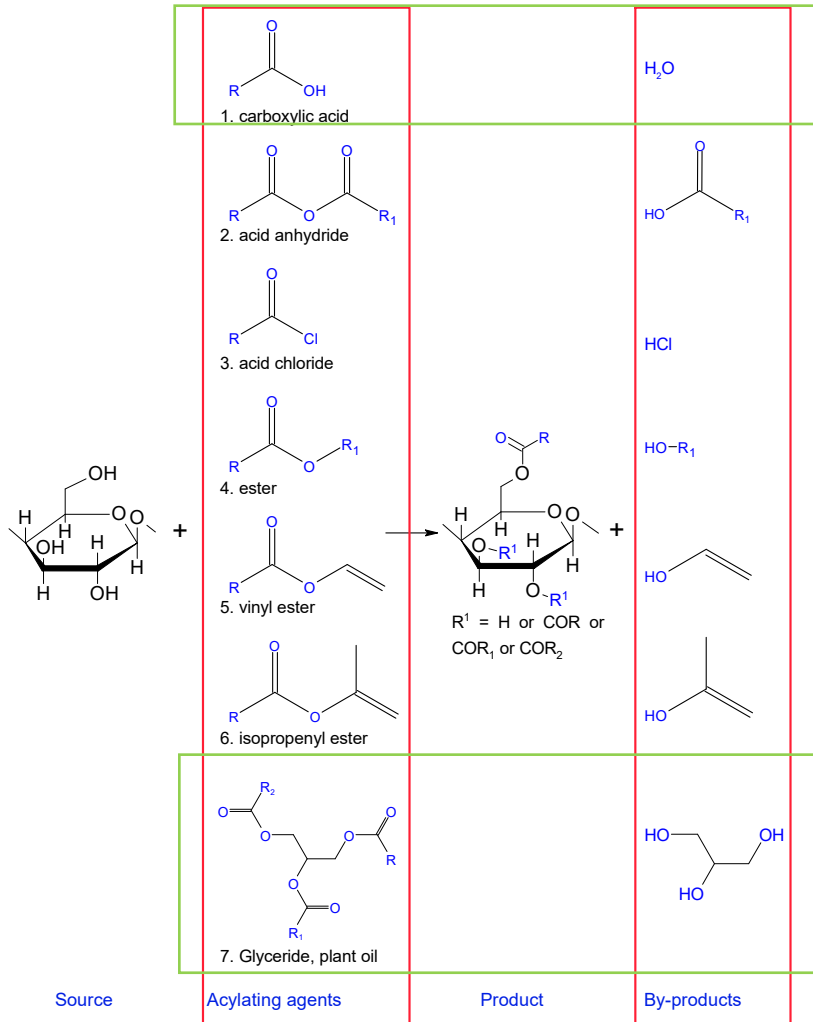
* US5114535A; US5608050A

**Congyu Bao. Cellulose acetate / plasticizer systems : structure, morphology and dynamics. Polymers. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.

***Journal of Membrane Science. 2021, 622, 15, 118987. doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118987

****CELLULOSIC FIBERS: CELLULOSE ACETATE FIBER PRODUCTION, www.vaisala.com

UUS PROTSESS: TAIMSETEL ÕLIDEL PÕHINEV TSELLULOOSI ESTRITE SÜNTEES



Eelised:

Täielikult biopõhine;

Rasvhapete estrid toimivad sisemise plastifikaatorina;

Taimsed õlid on laialdaselt levinud toore, saadaval ka sekundaarsena (kasutatud küpsetusõli) või madala väärtusega kõrvalsaadustena.

Probleemid:

Madal reaktsioonivõime;

Reaktsioonikeskkonnad vajavad arendamist;

Glütserool kui mittelenduv kõrvalsaadus (otsese transesterdamise puhul taimsete õlidega).

Lahendus:

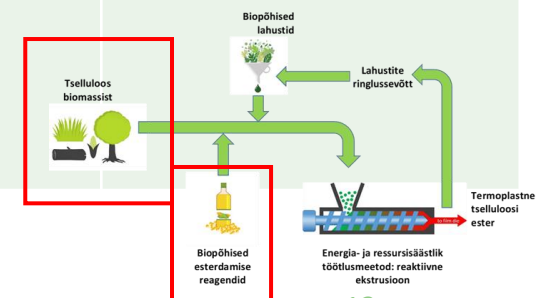
Suurema reaktiivsusega esterdamise reagentide arendamine taimsetest õlidest põhinevate rasvhapete põhjal;

Reaktsioonikeskkondade (lahustite) arendamine;

Sünteesitehnoloogia arendamine.

TOORME VALIMINE

Toorme liik	Saadavus	Rakendus projektis	Tehnoloogiad toodete valmistamiseks
Mikro-kristalne tselluloos (MCC)	Projekti partner Fibenol viib läbi madala molaarmassiga MCC piloottootmist.	Projekti käigus on tõestatud MCC esterdamise teostatavus ja sooritatud esialgseid uuringuid selle materjali kasutamiseks toodetes.	Paberi lamineerimine ja sideained/adhesiivid pakendites. Survevalu
Lahustuv tselluloos	Eestis tootja puudub, edasised arengud sõltuvad projekti partneri, VKG otsustest.	Materjali näidised on hangitud ettevõttest Domsjö Fabriken (Rootsi). Saadavus tööstuslikus skaalas on olemas.	Ekstrusioon, survevalu, kihtlisandustehnoloogiad, elektroketrus
Puidutolm	Laialdaselt saadav sekundaarse toormena Eesti puidutööstuse ettevõtetest.	Esmsed katsetused selle lignotselluloosse toorme esterdamiseks RSO põhise reagendiga on läbi viidud ja tulemused toetavad uurimissuuna jätkamist.	Kuumpressimine, komposiidid
Taimsed õlid	Eestis asub Baltimaade suurim õlitootja, Scanola Baltic (projekti partner) kes valmistab nii primaarset RSO-d kui ka pakub tootmise kõrvalprodukte. Kasutatud toiduõli tööstuslikult arvestatavate koguste hankimiseks tuleb liituda üleeuroopaliste võrgustikega.	RSO kasutamist tselluloosi estrite valmistamiseks on edukalt tõestatud. Kõrvaltoodete ja kasutatud toiduõli rakendamine vajab täiendavaid uuringuid.	-



LAHUSTISÜSTEEMI ARENDUS

Protsessi kulg:

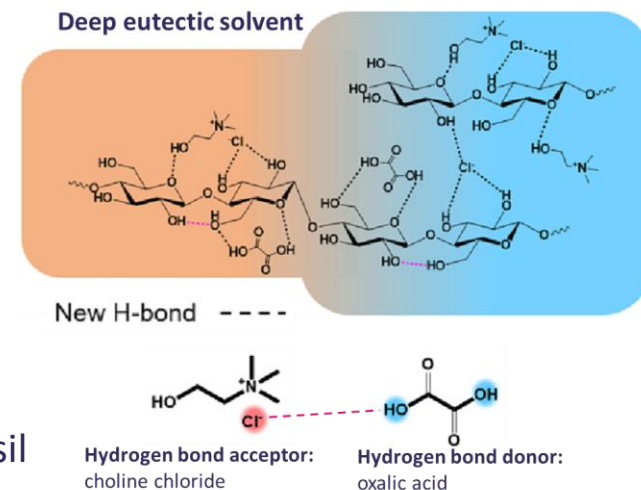
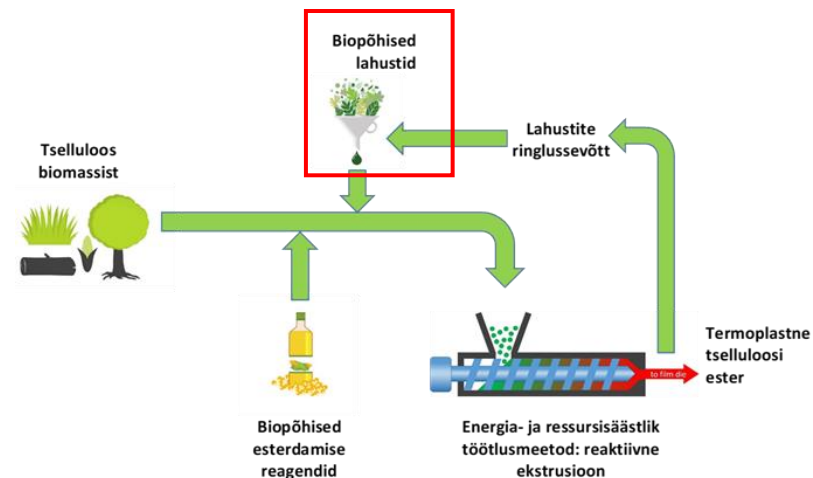
- Uuriti 4. erineva eutektilise lahusti (DES) efektiivsust tselluloosi lahustamisel:
 - koliinkloriid: karbamiid (ChCl/Ur),
 - koliinkloriid: oblikhape (ChCl/OxAc),
 - koliinhüdroksoiid: oblikhape (ChOH/OxAc),
 - koliinhüdroksoiid:karbamiid (ChOH/Ur)
- Uuriti tselluloosi esterdamise võimalikkust antud keskkondades kasutades atsetüülkloriidi, äädikhapet ja vinüülatsetaati.

Tulemus:

- ChCl/Ur ja ChOH/Ur omavad paremat homogeensust ja lahustumisvõimet kui teised DES-id. Kuid kumbki süsteem ei suuda siiski tselluloosi täielikult lahustada tehnoloogiliselt arvestatavas kontsentratsioonis.
- Tselluloosi esterdamine nimetatud DES-ide keskkonnas ei õnnestunud kuna esterdamise reagentid ei segunenud DES-idega või deaktiveeriti DES-ide vesiniksidemete poolt.

Järgnevad tegevused:

- Jätkatakse tehnoloogia arendust traditsiooniliste, ioonsetel vedelikel põhinevate lahustite baasil
- Otsitakse alternatiivseid polaarseid lahustisüsteeme (k.a. veepõhised, heterogeensed, zwitterioonsed).



LAHUSTITE RINGLUSSEVÕTT

Protsessi kulg:

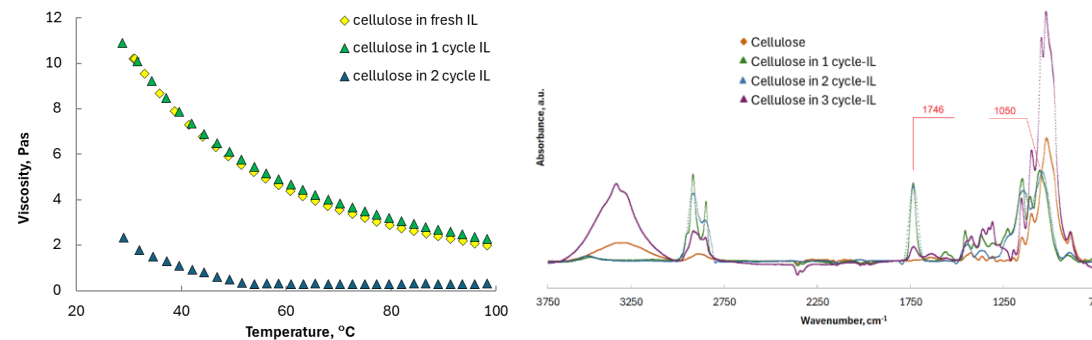
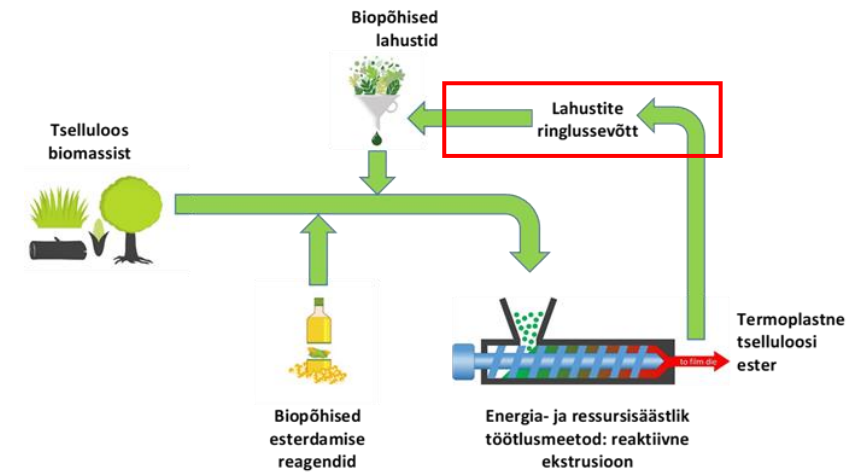
- Uuriti ionsete vedelike (IL) põhiste lahustite taaskasutuse mõju nende reoloogilistele omadustele. Võrreldi kasutamata IL omadusi vastavate omadustega peale 1. ja 2. kasutuskorda tselluloosi lahustamisel ja esterdamisel.
- IL eraldamiseks kasutatakse õhukese kile destillatsiooni.

Tulemus:

- Vaatamata sellele, et kasutati spetsiaalselt tselluloosi lahustamiseks disainitud ionseid vedelikke vähenes nende lahustusvõime oluliselt peale 2. kasutuskorda. Põhjuseks on IL keemilise koostise muutus taaskasutusel ja saastumine tselluloosi esterdamise jääkidega.

Järgnevad tegevused:

- Otsitakse lihtsamini ringlussevõetavaid lahustisüsteeme: odavaid, veepõhiseid, biopõhiseid.



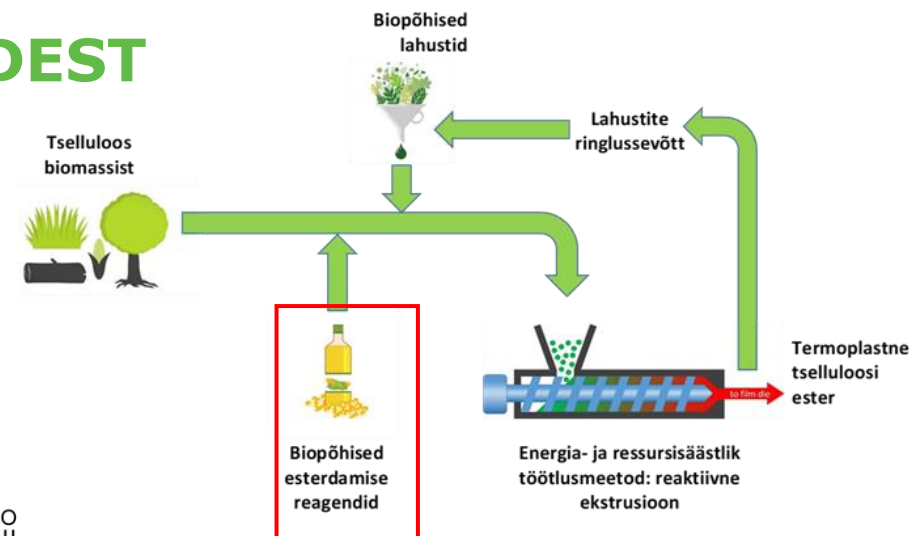
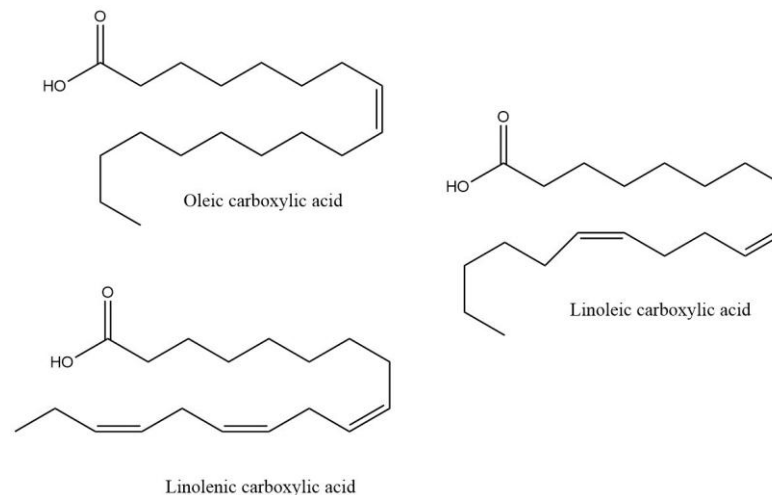
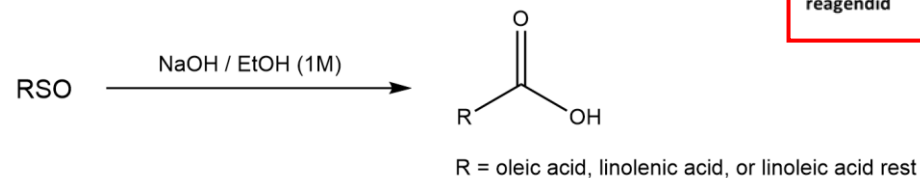
RASVHAPETE ERALDAMINE TAIMSETEST ÕLIDEST

Protsessi kulg:

- Valmistati 2 M NaOH/EtOH lahus
- segati taimset õli (RSO) ja NaOH/EtOH lahust 30°C juures 40 minutit.
- Lisati destilleeritud vesi ja jätkati segamist samal temperatuuril veel 1,5 tundi.
- Etanool eemaldati reaktsioonisegust rotatsioonaurustiga.
- Lisati toatemperatuuril 1M NaHSO₄ · H₂O, mis andis kollase tahke faasi.
- Segamist jätkates lisati petrooleetrit.
- Lahusti eemaldati rotatsioonaurustiga.

Tulemus:

- Rasvhapete eraldamise meetod on sobilik laboratoorseks skaleerimiseks kogustes mis võimaldavad reaktiivset ekstrusiooni läbi viia (kg skaala).



RASVHAPETE PÕHISE REAGENDI ARENDUS

Protsessi kulg (topeltestri näitel):

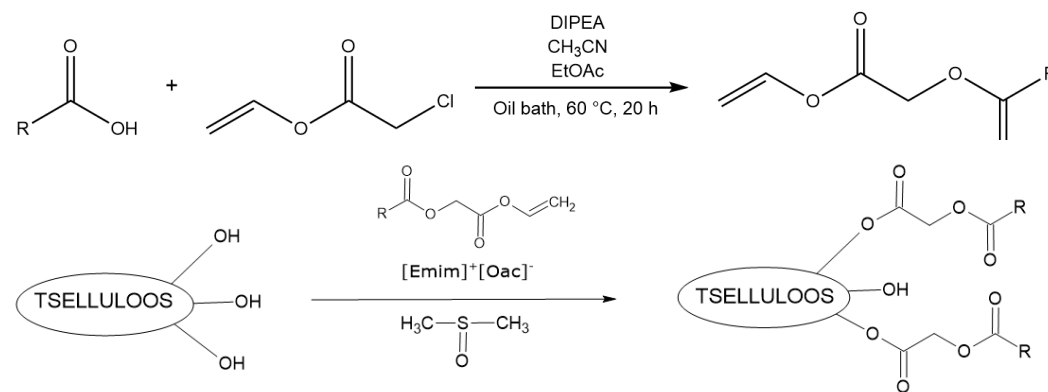
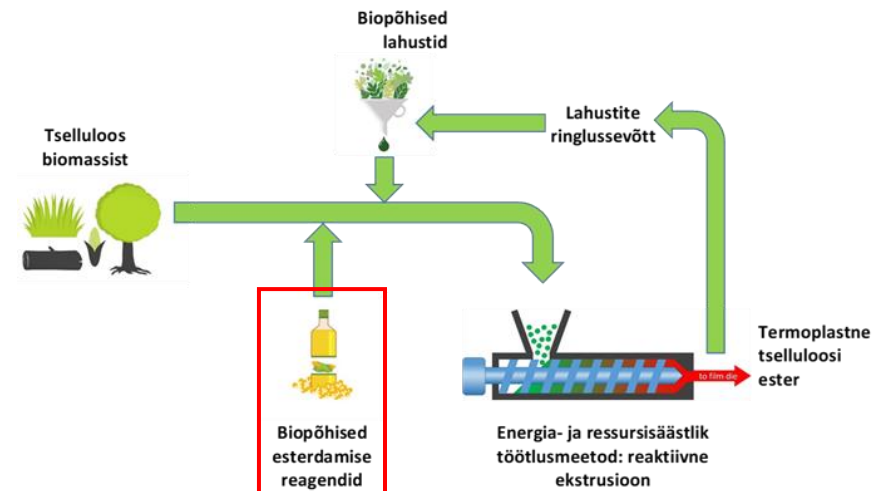
- Rasvhape, vinüülkloroatsetaat, N,N-diisopropüületüülamiin, atsetonitriil ja EtOAc segati õlivannis 60 °C juures 20 tundi.
- Toode filtreeriti, pesti ja kuivatati vaakumis.
- Toodet kasutati tselluloosi esterdamiseks.

Tulemus:

- Topeltestri sünteesiga õnnestus tõestada RSO põhiste rasvhapete funktsionaliseerimise kontseptsiooni toimivus ja reagenti sobivus tselluloosi esterdamiseks.

Järgnevad tegevused:

- Protsessi lihtsustamine, „ühe kolvi süntees“, linkerivaba protsess, st. rasvhapete aktiveerimine samas keskkonnas, kus toimub esterdamine.
- Protsessi kohandamine erinevatele tselluloosi liikidele ja sekundaarsele toormele.
- Spetsiifiliste funktsionaalsete rühmade lisamine lähtuvalt nt. aspiriinist või levuliinhappest.



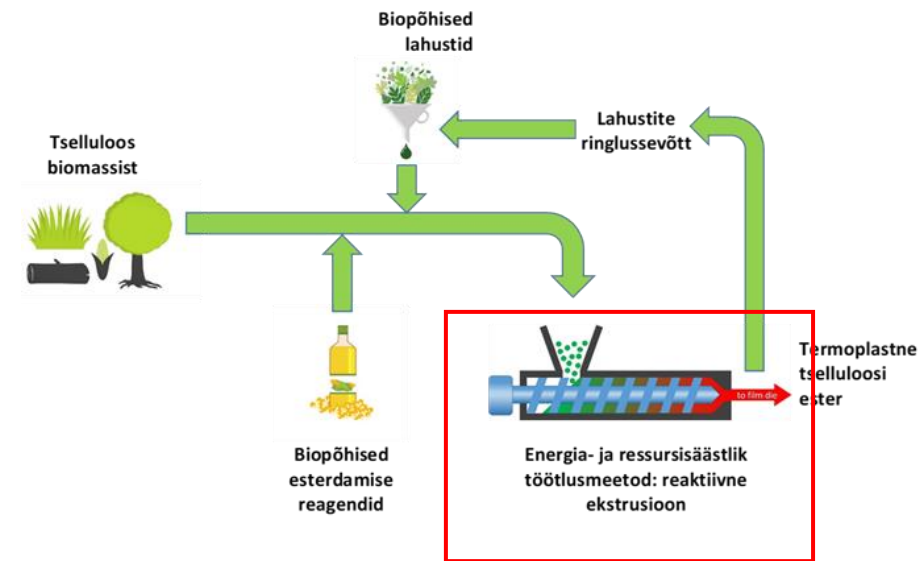
REAKTIIVSE EKSTRUSIOONI ARENDUS

Ettevalmistus:

- Laboratoorne mikrokompauder 10 g skaalas.
- Laboratoorne pilootkompauder 5 kg skaalas.
- Modelleerimistarkvara Ludovic

Järgnevad tegevused:

- Läbi viidud katselise töö tulemuste modelleerimune Ludovic spetsiaaltarkvara abil.
- Reaktiivse ekstrusiooni protsessi ettevalmistamine RSO põhiste esterdamise reagentide ja lahustikeskkondade omadustest lähtuvalt.



TÄNAN TÄHELEPANU EEST!

Uurija-professor Andres Krumme

Tallinna Tehnikaülikool
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut
Biopolümeeride tehnoloogia labor
Ehitajate tee 5
19086 Tallinn



Tel. +372 620 2907

andres.krumme@taltech.ee

<https://biopolymer.taltech.ee/et/>

