

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut

Tselluvillal põhineva pehmendusmaterjali arendus

Markus Otsus

Magistritöö materjaliteaduses (30 EAP)

Juhendaja: vanemteadur Tarmo Tamm, PhD

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Allkiri, kuupäev

Tartu 2020

SISUKORD

Kasutatud lühendid.....	4
Sissejuhatus	6
Tänu sõnad	7
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1. Enimlevinud pakke- ja pehmendusmaterjalid	8
1.1.1. Vahtpolüstüreen	8
1.1.2. Polüuretaan.....	9
1.2. Biolagunevad pakkematerjalid	9
1.2.1. Polüpiimhape.....	10
1.2.2. Seenemütseeli baasil pakkematerjal.....	11
1.3. Tselluloos, tärklis ja nende omadused	11
1.4. Tselluloosi ja tärklise baasil valmistatud materjalid.....	12
1.4.1. Tärklisest materjalid	12
1.4.2. Tselluloosi ja tärklise segust pehmendus- ja pakkematerjalid	13
1.4.3. Tselluloosi baasil pehmendus- ja pakkematerjalid.....	13
1.5. Sideained ja liimid	14
1.6. Plastifikaatorid.....	15
2. ÜLESANDE PÜSTITUS	17
3. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	18
3.1. Materjalid.....	18
3.2. Liimide ja teiste sideainete ettevalmistamine	18
3.3. Proovide valmistamine	19
3.4. Glütserooli kasutamine plastifikaatorina	20
3.5. Proovide analüüs.....	20
3.5.1. Proovide esmane analüüs ja hindamine.....	20

3.5.2.	Elastsusmooduli testid.....	21
3.5.3.	Kasutatava vee mõju hindamise testid	21
3.5.4.	Jääkniiskuse määramise testid.....	21
3.5.5.	Proovi valmistamise protsessi optimeerimine.....	22
4.	TULEMUSED.....	23
4.1.	Liimi-vee segude testimine.....	23
4.1.1.	Maisi- ja kartulitärklis	23
4.1.2.	Teised pulbrilised liimid.....	23
4.1.3.	Kala-, jänesenaha- ja kondiliim.....	24
4.2.	Tselluvilla lisamine.....	25
4.2.1.	Maisi- ja kartulitärklis	25
4.2.2.	Teised pulbrilised liimid.....	25
4.2.3.	Kondi-, jänesenaha- ja kalaliim.....	27
4.2.4.	Jänesenaha- ja kondiliimi segu.....	29
4.3.	Glütserooli mõju testimine	29
4.4.	Elastsusmoodul	31
4.5.	Kasutatava vee mõju hindamise testid.....	35
4.6.	Jääkniiskuse katsed.....	35
4.7.	Materjali valmistamisprotsessi optimeerimine	36
	Kokkuvõte	39
	Kasutatud kirjandus.....	42
	Lisa 1 – Valmistatud proovide koostised ja mikrolaineahjus oldud aeg.....	46
	Lisa 2 – Niiskustaseme mõõtmiste kaalumistulemused	50

Kasutatud lühendid

EPS – vahtpolüstüreen (inglise k. Expanded Polystyrene)

PLA – polüpiimhape (inglise k. Poly Lactic Acid)

MLA – mikrolaineahi

PVA – polüvinüülatsetaat

PET - polüetüleentereftalaadist

Infoleht/Abstract

Tselluvillal põhineva pehmendusmaterjali arendus

Käesolevas töös arendati tselluvilla baasil pehmendusmaterjali Räpina Paberivabrik AS toodetavate pakkenurkade tarvis. Lähteainete valikul lähtuti nende loodussõbralikkusest ning kättesaadavusest, loomaks eeldused taskukohase ja komposteeruva materjali loomiseks. Tselluvilla seostamiseks testiti kaheksat potentsiaalset sideainet ning nende segusid. Katsetati üle kümne erineva valmistamismetoodika ning testiti glütserooli potentsiaalse plastifikaatorina.

Valmistatud materjale võrreldi hetkel laialdaselt kasutuses olevate materjalidega – vahtpolüstüreen, puitkiudplaat ning lainepapp. Selleks viidi läbi materjalide elastsusmooduli testid ja vaadeldi nende püsivust korduval surve avaldamisel. Hinnati materjalide niiskuseimavust.

Töö tulemusena leiti optimaalne veest, kondiliimist ja glütseroolist koosnev liimi segu, mille tselluvilla kihtide vahele pihustamisel ning järgneval termotöötlusel valmistati materjal, mida saab kasutada pakkenurkade pehmendusmaterjalina

Development of a cushioning material based on cellulose wool

For this thesis, a cushioning material based on cellulose wool was developed to be used in the packaging edge protectors produced by Räpina Paberivabrik AS. Starting ingredients were chosen based on their environmental impact and availability to ensure that the created material would be affordable and compostable. Eight different potential glues, binding substances and their mixtures were tested alongside glycerol as a plasticizer. Over ten different processing methods were tried out.

The prepared materials were compared to widely available alternatives – EPS, cardboard and woodfiberboard. For this purpose, elastic modulus tests were carried out and the durability of the material evaluated during multiple pressure tests. The materials ability to hold a constant moisture content was evaluated.

As a result of the work presented in this thesis, an optimal water-bone glue-glycerol mixture, together with a specific preparation methodology was developed, for the creation of a cellulose wool based material suitable to be used as a cushioning material in packaging edge protectors.

Sissejuhatus

2017. aastal tekitas keskmine Euroopa Liidu elanik 173,8 kg pakendiprügi, kokku 77,5 miljonit tonni, millest 19% moodustasid plastikjätmed. Kogu pakendiprügist aga vaid kaks kolmandikku jõudis prügikäitlusettevõtteni. On laialdaselt teada, et erinevalt puidu, paberipapi, klaasi ja metalliprügist, mis moodustavad ülejäänud 81% pakendiprügist, on just plastikjätmed need, mille omavoliline põletamine või loodusesse ladustamine tekitab kõige pikaajalisemat kahju, panustades kliimasoojenemisesse ja reostades ookeane ning metsi.¹

Omapäraseks plastjätteks on vahtpolüstüreen (EPS), mille arendas välja BASF 1940-50ndatel. Tegemist on äärmiselt poorse materjaliga, mille kogumahust üle 90% moodustab õhk, mistõttu on EPS levinud isolatsioonimaterjal ning pehmendusmaterjal pakketööstuses. Sama omaduse tõttu on aga vahtpolüstüreeni kogumine ja ümbertöötlemine kulukas, millest tulenevalt moodustab see märkimisväärse osa ülemaailmsest plastireostusest.. Seepärast on katsetatud mitmeid eri alternatiive, mille abil loodetakse EPSi asendada. Näiteks seenemütseeli, tärklise või papimassi baasil^{2,3}.

Üheks potentsiaalseks asenduseks võiks olla ka tselluvill, mida valmistatakse vanapaberi või kartongi peenestamisel. Sarnaselt vahtpolüstüreenile kasutatakse tselluvilla isolatsioonimaterjalina, puhkudes või pritsides tselluvilla, segatuna liimi ja veega. Tselluvill võiks olla pehmendusmaterjal pakketööstuses, kuna sarnaselt vahtpolüstüreenile, on ka seda lihtne kujusse vormida ning tulemuseks on õhuline ja toestav materjal. Siiski oleks esmalt vaja leida sobilik sideaine, mis seoks tselluvilla, annaks struktuurse toe ning oleks 100% biolagunev.

Käesolevas töös uuriti koostöös Räpina Paberivabrik AS-iga viise kuidas valmistada tselluvilla baasil pehmendusmaterjali kartongist pakkenurkadesse. Selleks katsetati 8 erinevat sideainet või liimi, mille abil siduda tselluvill ühtseks tervikuks, mis võiksid sobida eelmainitud rakendusse. Lisaks sobilike lähteainete leidmisele testiti erinevaid eeltöötlus ning järeltöötlus viise optimeerimaks produkti omadusi. Viidi läbi elastsusmooduli testid võrdlemaks saadud materjale Räpina Paberivabrik AS poolt seni kasutuses olevate pehmendusmaterjalidega ning valmistati prototüübid lõpptootest.

Tänuõnad

Sooviksin tänada inimesi kes aitasid kaasa minu magistritöö valmimisele. Esmalt soovin tänada oma juhendajat Tarmo Tamme. Räpina Paberivabrik AS juhatajat Mihkel Peedimaad ning Urmas Johansonit IMS laborist soovitude, tähelepanekute ning nõuannete eest ja Kristiina Naberit kelle panuseta poleks antud töö valminud.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Enimlevinud pakke- ja pehmendusmaterjalid

Iga-aastaselt toodetakse Euroopa Liidus inimese kohta sadu kilogramme pakendiprügi. Pakendina kasutatakse laia valikut materjale, mida saab liigitada peamiselt viide suurde gruppi: paber/papp-, plastik-, klaas-, puit- ja metallpakendid. Vaatamata püüdlustele vähendada pakendite hulka, on pakendiprügi hulk aastate lõikes kasvanud. Nii toodeti Euroopa Liidus 2017. aastal ligi 80 miljonit tonni pakendiprügi, millest ligi 15 miljonit tonni moodustavad erinevad plastikud. Ehkki amal aastal koguti EL-is 80,3% pakendiprügist uuesti kokku ning 67,2% sellest töödeldi ümber, jõudis plastikutest ümbertöötlusesse vaid natuke üle 40%. Eestis aga vaid pisut üle ELi seatud kohustusliku 22,5% piiri.⁴ Plastpakendid võivad olla väga mitmekülgsed: kõvad või pehmed, jäigad või elastsed, kilejad või vahud. Niisama laiad on ka nende kasutusvaldkonnad, üheks neist on pakke-pehmendusmaterjalid, kus levinud on just erinevad õhulised ja vahustatud plastikud. Suurem osa plastpakenditest on kasutatavad vaid korra ning kui nende ümbertöötlemise määr on nõnda madal, jõuame varem või hiljem punkti kus nende tootmine pole enam otstarbekas.

Üks levinuimaid pakke-pehmendusmaterjale maailmas on vahtpolüstüreen (inglise k *expanded polystyrene*, ehk EPS) – see on kerge, vastupidav, hea soojusisolaator, ei ima niiskust ning on kergesti vormitav. Teiseks tihti esinevaks pehmendusmaterjaliks on aga erinevad polüuretaanvahud mida kohtame lisaks pakenditele ka näiteks pesukäsnades ja pihustatava vahuna soojusisolatsioon. Ehkki EPS ja polüuretaanvahud on ümbertöödeldavad, pole need biolagunevad, ei baseeru enamasti taastuvatel loodusvaradel ega komposteeru.^{5,6}

1.1.1. Vahtpolüstüreen

Polüstüreeni toodetakse graanulitena, mis auru ning pentaani toimel eel-paisutatakse 40-80 korda võrreldes algse suurusega. Pärast jahtumist suunatakse saadud graanulid vormi kus need auru toimel taas paisuvad ning lõpuks kleepuvad surve all ühtseks vahtpolüstüreeni ploki.^{7,8} Lõpptulemuseks on materjal mis koosneb 98% õhust ning 2% polüstüreenist, sisaldades samas näiteks erinevaid broomi ühendeid mida kasutatakse vähendamaks materjali põlemisohtu.⁹ Nii on leitud, et EPSi põletamisel temperatuurivahemikus 800-900°C eritub keskkonda üle 90 erineva ühendi, milledest paljud on kahjulikud inimestele ja/või keskkonnale.¹⁰

Pakkematerjalina kasutatav EPS heidetakse aga enamasti pärast esmast kasutamist kõrvale ning suurem osa sellest jõuab prügimägedele, kus see maetakse, või põletatakse kütusena. Ehkki vahtpolüstüreeni on võimalik võrdlemisi lihtsalt sulatamise teel ümber töödelda, siis taaskasutati 2015. aastal toodetud 6200 kt vahtpolüstüreenist vaid 40%.⁹ Suuresti tuleneb see sellest, et EPSi väikese tiheduse tõttu on selle tükid mahukad ning transport seetõttu tülikas.¹¹

Muutmaks vahtpolüstüreeni keskkonnasõbralikumaks on tehtud mitmeid eri katseid segamaks polüstüreeni biolagunevate materjalidega, valmistades näiteks puidu-EPS komposiite¹², lisades polüstüreenile kasutatud toiduõli¹³ või lisades EPS-i betoonile¹⁴. Samas ei lahenda need lõplikult probleeme mis seotud polüstüreeni lagunemisega ning riske keskkonnale kui seda põletada.

1.1.2. Polüuretaan

Üheks enamlevinud vahtmaterjaliks on polüuretaanvahud, mis võivad olla avatud või suletud pooridega, pehmed või rabedad ning kerged või tihedad. Polüuretaanvahtudest tehakse nii istmepolsterdusi (poroloon), pesukäsnaid kui ka soojusisolatsioon (Makroflex¹⁵), rääkimata pakkepehmendest. Üheks erilisimaks neist on pihustatavad vahud, mida on võimalik kanda otse pinnale, kus need võtavad alusmaterjali kuju ja paisuvad, muutes nende paigaldamise kiireks ja paindlikuks. Vaja pole täpseid vorme ja standardlahendusi.¹⁶

Polüuretaani tootmise aluseks on reaktsioon diisotsüanaadi ja mitut hüdroksüülrühma omava orgaanilise molekuli (polüool) vahel. Lõpp-produkti füüsilised omadused (eelpool mainitud poorsus, tihedus, rabedus jne) sõltuvad aga suuresti erinevatest lisanditest. Polüuretaanide puhul on aga suurimaks probleemiks asjaolu, et ümbertöötlemine on kulukas ning näiteks Euroopas seda sisuliselt ei tehta – jäägid põletatakse. Diisotsüaniidid on ka üheks põhiliseks terviseriskiks, sest ehkki nad pole nii mürgised nagu mitmed teised tsüaniidid, võib pikaajaline kokkupuude nendega siiski põhjustada erinevaid hingamisteede haigusi.^{17,18}

1.2. Biolagunevad pakkematerjalid

Euroopa Liidu standardi EN 13432 alusel nimetatakse biolagunevaks materjale, mis lagunevad elusolendite tegevuse tulemusena veeks, CO₂ ja biomassiks 6 kuu jooksul. Komposteeritava materjali puhul ei tohi materjali lagunemine omada negatiivset mõju kompostile ning paika on

seatud maksimaalsed määrad erinevatele elementidele, millest alates pole enam tegemist komposteeruva materjaliga.¹⁹

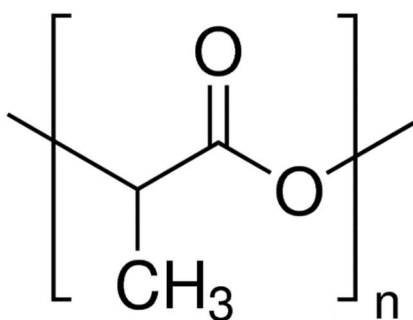
Erinevaid termineid materjalide klassifitseerimiseks nende lagunevuse baasil on väga palju ning tihti kasutatakse neid lõpptarbijas segaduse tekitamiseks. Nii võib komposteeruv tähendada, et seda saab komposteerida kodus, prügimägedes või spetsiaalse tööstusliku protseduuri teel. Biolagunevate toodete näol on tihti tegemist vaid fragmenteeruvate materjalidega, mis küll lagunevad teatud määral, kuid säilivad pinnases või vees mikroplastidena, mis võivad sisaldada ka kõrgel määral ohtlikke aineid nagu näiteks polüklooritud bifenüüli, mis on tuntud kantserogeen.²⁰ Biopolümeeriks võib aga lugeda ka polüetüleeni mis on toodetud suhkruroost, kuigi tegemist on sama püsiva polümeeriga kui naftasaadustest toodetu.^{21,22}

Seetõttu on vajalik vaadelda materjale kogu nende eluea vältel - valmistamisest kuni lagunemiseni - hindamaks lõplikult, kas tegemist on keskkonnasõbralike materjalidega.

Ühed levinumad lähteained, millega üritatakse asendada erinevaid plastikuide pakke- ja pehmendusmaterjalidena, on tärklis ning tselluloos. Nii tehakse neist erinevaid aerogeele²³, vahte^{24,25}, külmuivatatud materjale²⁶, modifitseeritud tselluloosi tooteid²⁷ kui ka seenekomposiite^{3,28}. Siiski pole need ainsad võimalused ning alternatiive leidub väga mitmesuguseid.

1.2.1. Polüpiimhape

Üheks enimtoodetud biopolümeeriks maailmas on polüpiimhape (inglise k *polylactic acid* ehk PLA). Seda toodetakse suhkru või tärklise fermenteerimise teel saadavast piimhappest, mis enamasti polümeriseeritakse organometallilise katalüsaatori kaasabil polüpiimhappeks (elementaarlüli nähtav Joonis 1). PLA tootmishind on võrdlemisi madal, lähedane



Joonis 1. PLA elementaarlüli

polüpropüleenile, ning see on laialdaselt kasutusel näiteks ühekordsete nõude ja kilekottidena. 2019. aastal toodeti PLA'd maailmas ligi 190 000 tonni.

PLA on termoplastne polüester, mida on võimalik vormida kileks ja fiibriks või pressida vormi. Lõpptulemuseks on läbipaistev, hea niiskustaluvusega jäik ja rabe materjal, mis tööstuslikul komposteerimisel 60°C läheduses laguneb mõne kuuga.^{30,31}

Selleks et laiendada PLA võimalikke kasutusvaldkondi, on uuritud viise PLA vahustamiseks. Kuna enamlevinud vahustavaid aineid (näiteks naatriumlaaurüülsulfaat) ei ole biolagunevad ning on tihti kahjulikud nii inimestevisele kui keskkonnale³², pole nende kasutamine jätkusuutlik. Läbi on viidud katseid vahustamiseks PLA-d CO₂ abil, lahustades autoklaavis kõrgel rõhul ja temperatuuril sula-PLA's süsihappegaas ning lastes siis järsul rõhu alanemisel vabaneval CO₂'l tekitada poorne struktuur mis jahutatakse vee abil toatemperatuurile, kiirendamaks kristallisatsiooni protsessi.³³ Sellised aeganõudvad ja keerukad protsessid pole aga veel valmis tööstuslikuks tootmiseks ning sobilike meetodikate arendamine nõuab aega.

1.2.2. Seenemütseeli baasil pakkematerjal

Üheks võimalikuks lahenduseks on ka ettevõtte Ecovative Design toodetav seenemütseelil baseeruv pakkematerjal. Selle valmistamiseks tehakse esmalt eelvormid, mille alusel toodetakse polüetüleentereftalaadist (PET) kasvualused. PET alused täidetakse steriliseeritud substraadi (mis koosneb peamiselt kanepikiududest), toitainete ja mütseeli seguga. Varieerides kasvuaega, on võimalik muuta ka materjali tihedust. Üldjuhul võetakse 4 päeva hiljem detailid vormist välja ning lastakse neil siis veel kaks päeva kasvada, et katta detailid pehmendava hõreda mütseelikihiga. Lõpetuseks termotöödeldakse mütseeli vältimaks seente ja spooride kui potentsiaalsete allergeenide edasist teket ning materjali kasvamist. Saadav materjal koosneb 95% kasvusubstraadist ning 5% mütseelist, olles väga tugev ja vastupidav, kuid samas kerge (110 kg/m³). Samas ei sobi materjal kõrge niiskusega oludesse, selle tootmine vajab suurt ladustamispiinda ning kogu protsess on võrdlemisi töömahukas.^{3,28}

1.3. Tselluloos, tähtsused ja nende omadused

Tselluloos on hargnemata ahelaga polüsahhariid, koosnedes 300 kuni 10 000 glükoosi elementaarlülist. Tselluloosi iseloomustab hüdrofiilsus, kõrge kristallilisus ning laialdased võimalused keemiliseks modifitseerimiseks, tulenevalt rohketest –OH sidemetest. Tselluloosi

peamiseks allikaks on taimne biomass: puit, veetaimed, põllumajandustoodangu jäägid jms. Tselluloosi kasutatakse väga mitmel eri moel, kõige laialdasemalt paberitööstuses. Tulenevalt kõrgest kristallilisuse astmest ning tugevatest molekulide sisestest ja –vahelistest sidemetest laguneb tselluloos enne sulamist ning sobilike solventide leidmine on tihti keerukas, kuna sobilik lahusti peab esmalt tungima tselluloosi, lõhkuma vesiniksidemed ning seejärel lahti harutama tselluloosi ahelad. Seetõttu on peaaesjalikult alles sel sajandil jõutud lahustiteni mis pole mürgised, väga kallid või ebastabiilsed – sobilikud lahustid on näiteks mitmed ioonvedelikud.^{34,35}

Sarnaselt tselluloosile baseeruvad ka erinevad tärklised glükoosil, kuid viis kuidas glükoosimolekulid omavahel seostuvad, on erinev. Tärklised koosnevad amüloosist ja amülopektiinist, millest esimene on hargnemata ahelaga ja vees lahustuv, teine hargnenud ning vees lahustumatu polümeer. Tärklis on vähem kristalliline ning moodustab graanuleid, mille suurus erineb tärklise päritolust tulenevalt ligi 50 korda, 2 µm 100 µm-ni. Niisamuti muutub amüloosi ja amülopektiini ahelate pikkus ja suhe, mis määravad suuresti ka tärklise omadused. Näiteks kartulitärklis koosneb 21-25% amüloosist ning 75-79% amülopektiinist, kuid maisist on aretatud ka kõrge amüloosi sisaldusega sorte, kus amüloosi sisaldus on kuni 94%. Amüloosi sisalduse kasvades kasvab ka tärklise kristallilisus ning vesilahuste viskoossus. Nii pundub kartulitärklis võrreldes maisitärklisega kuumutamise ja veeauru koosmõju tulemusena kordades enam.³⁶

1.4. Tselluloosi ja tärklise baasil valmistatud materjalid.

1.4.1. Tärklisest materjalid

Nagu eelpool mainitud on kaks peamist lähteainet biolagunevate pakke- ja pehmendusmaterjalide uurimises tärklis ja tselluloos. Tärklisest valmistatud tooted on üldjuhul rabedad, nendest on tehtud näiteks pakkealuseid^{25,37} ja söögiriistu³⁸. Nimetatud juhtudel on jäädnud võrdlemisi lihtsate lähteainete juurde – manioki või maisitärklis, vesi, guarkummi ja magneesium stearaat. Lähteained segatakse kokku ning kuumpressitakse. Tulemuseks on tihked ning tugevad vahud, mis on jäigad ning mõnel juhul isegi söödavad.²⁵

Lisaks on uuritud ka paisutatud tärklise omadusi. Tärklise paisutamiseks on eri meetodeid. Enamlevinud juhtudel surutakse materjal kuumutatud ekstruuderisse, kus ained läbivad eri temperatuuriga tsoone, kasvatades sel moel rõhku. Ekstruuderi lõpus temperatuur langeb ning düüsist väljudes segus olev vesi aurustub kiirelt, jättes järele vahustunud tärklise.² Kasutades

madalamaid temperatuure on aga võimalik ekstruuderist väljunud materjali veel modifitseerida ning seejärel mikrolainete abil vesi aurustada, mille tulemusena saavutatakse samuti poorne õhuline materjal.³⁹

Paisutatud tärkliis on õhuline, kuid väga rabe ning muutub juba vähese niiskuse toimel kleepuvaks ning vajub kokku. Eri lisandite abil on aga võimalik oluliselt muuta tärkliise baasil loodud materjalide omadusi. Lisades tärkliisele näiteks algiinhapet ning sepioliiti, tõuseb materjali võime niiskust siduda ning tulekindlus. Lisades sellele aga taimset päritolu polülaktiidi on võimalik toota oluliselt elastsemaid pakkepähkleid². Kombineerides kuumtöötuspaisutamist ning presstehnoloogiaid, loodi Rebiofoam nime all EPS laadne materjal, kus kõigepealt toodetakse tärkliisegraanulid, mis vormi surudes mikrolainete toimel paisuvad ning kleepuvad ühtseks tihheks massiks. Viimase näite puhul on tegemist ilmselt ühe mahukaima arendusprojektiga, kus Euroopa Liidu rahastuse toel tegutses antud materjali välja töötamise nimel 10 ettevõtet 8 riigist, kuid 2013. aastal lõppenud projekti tulemusena valmistatud materjali pole hetkel kuskil saadaval.⁴⁰ Üldise trendina võib aga välja tuua, et ehkki teaduskirjandust ning erinevaid prototüüpe on tehtud väga palju, on vaid väheseid neist võimalik ka realselt osta või hankida.

1.4.2. Tselluloosi ja tärkliise segust pehmendus- ja pakkematerjalid

Laialt levinud viisiks, kuidas parendada tärkliise baasil loodud materjale, on lisada lähteainete hulka ka tselluloosi. Tselluloosikiud on pikemad ning nende abil on võimalik materjali seostada, mille tulemusena muutuvad need elastsemaks. Ometi uuritakse nende materjalide juures harva ühte kõige olulisemat faktorit – niiskuskindlus ning materjali lagunemine. Näiteks nähtus Engel et. al.⁴¹ toidualuste arendusel, et lisades tärkliise baasil alusele tselluloosi, muutub alus küll paindlikumaks, kuid säilib kehv niiskustaluvus. Nii olid juba peale 3 päeva selgelt näha muutused aluste välimuses ja elastsusmooduli väärtus kukkus 2-4 korda. Lisaks toidupakenditele on tselluloosi ja tärkliise segust valmistatud ka mullikile alternatiive, kus kahe aine segu pressiti kokku ning liimiti paberalusele.⁴²

1.4.3. Tselluloosi baasil pehmendus- ja pakkematerjalid

Tselluloosi ja üleüldiselt polüsahhariidide baasil vahtude tootmine on laialt uuritud teema. Nii on viimase kahekümne aasta jooksul publitseeritud tuhandeid teadusartikleid tselluloosi

aerogeelide teemal ning nende hulk on aasta-aastalt kasvanud.²³ Peamisteks kasutusvaldkondadeks on elektrokeemia, meditsiin, isolatsioon ja vee filtratsioon.²³ Levinud meetodiks tselluloosivahtude tootmiseks on külmutamine, kus tselluloos dispergeeritakse vees või alkoholis²⁴, segu külmutatakse ning kõrge rõhu all vesi sublimeerub, jättes järele poorse materjali, mille pooride struktuur on määratud jääkristallide kuju poolt. Külmutades materjali aga kindlast suunast, on võimalik valmistada ka kihilise struktuuriga õhulisi materjale, mis koosnevad tselluloosi lehtedest.²⁶

Laialt levinud isolatsioonimaterjaliks on tselluvill, mille puhul puistatakse tselluloosi ja vee segu, mis jääb õhulise kuid tihke kihina seinale. Kuivamise järgselt on aine väga heade isolatsiooniomadustega, tulekindel ning kahjurivaba. Seda aga suuresti tänu boorisooladele mida segu sisaldab kuni 15%.⁴³ Tselluvilla on kasutatud ka teistes rakendustes, näiteks katmaks prügmägesid, segades tselluvilla savi või kipsiga ja segu alküülbenseen sulfonaadi abil vahustades. Pihustamise järgselt segu tahkub ning laguneb poole aasta kuni aasta jooksul.⁴⁴ Pakketööstuses, kus rakendatakse seeni, piimhapet ja tärkliseid vägagi innovaatilistel meetoditel, on aga tselluvilla kui loodussõbraliku ja odava lähtematerjali kasutamine jäänud suuresti kahe silma vahele.

1.5. Sideained ja liimid

Kui tärklise baasil materjalide puhul saab kasutada tärklise omadust paisuda ning seeläbi potentsiaalseid lisandeid ainega siduda, siis tselluloosi ja tselluvilla puhul see võimalik pole. Seetõttu on tselluvilla kasutamise puhul tarvilik teise sideaine või liimi kasutamine. Liimid toimivad mitme eri mehhanismi baasil, moodustades sideme näiteks mehaaniliselt, ainet lahustades või moodustades vahetuid keemilisi sidemeid aine ja liimi vahel. Viimase kahe näol on suuremalt jaolt tegemist sünteetiliste liimidega, näiteks laialt levinud epoksüliimid ning polüvinüülatsetaat (PVA).^{45,46} Just sünteetilised liimid on need, mida tänasel päeval kasutatakse pea kõikides valdkondades ja rakendustes. Soovides aga luua tõeliselt biolagunevaid tooteid, on tarvilik, et seda oleks ka kasutatav sideaine. Looduslikud liimid on üldjuhul mehaanilised liimid.

Mehaanilised liimid liimitavaga keemiliselt ei seostu, need tungivad vedelal kujul aine pooridesse ning jahtudes tarduvad. Sellel mehhanismil baseeruvad näiteks loomsed liimid (kondiliim, nahaliim, kalaliim jpm). Nende näol on tegemist ühega vanimaist liimi tüüpidest, mis olid kasutuses juba tuhandeid aastaid tagasi ning tõrjuti laiatarbekasutusest alles 20.

sajandil sünteetiliste liimide poolt. Loomsed liimid koosnevad suuremalt jaolt kollageenist, mida ekstraheeritakse keetes luid, nahka või sarvi, saadud mass jahutatakse maha ja lõigatakse tükkideks. Liimi kasutamiseks lisatakse tükkidele vett, lastakse neil punduda ning lahustatakse 50-60°C veevannis. Saaduseks on liimimass, mis jahtudes tardub üldjuhul jäigaks ja rabadaks.⁴⁷ Selleks et kasutada looduslikke liime samades rakendustes sünteetiliste liimidega, on tihti vajalik kasutada erinevaid lisandeid, peaaesjalikult plastifikaatoreid, tõstmaks nende niiskustaluvust või muutes neid paindlikumaks ja vähem rabadaks. Sobivaimad lisandid on aga tihti samuti sünteetilised, mitte biolagunevad ühendid, mille kasutamine muudab naturaalsete liimide mõtte loodussõbralikkuse koha pealt sisutühjaks. Siiski on olemas ka mitmeid biolagunevaid plastifikaatoreid.

1.6. Plastifikaatorid

Plastifikaatorite näol on enamasti tegemist võrdlemisi madala molekulmassiga mittelenduvate ühenditega, mille abil soovitakse tõsta polümeeride elastsust ning töödeldavust. Sobiv plastifikaator peab polümeeriga ühilduma mitmete omaduste poolest, näiteks polaarsus, lahustuvus jt parameetrid, millest sõltub plastifikaatori mõju määr. Kõige populaarsemaks plastifikaatorite rühmaks on erinevad ftalaadid, mis on aga sageli kantserogeensed ning võivad põhjustada arenguhäireid.^{48,49} Looduslikke, mittetoksilisi ja/või biolagunevaid plastifikaatoreid kasutatakse hetkel sünteetiliste plastifikaatoritega võrreldes väheses koguses ning nendest põhiosa moodustavad erinevad modifitseeritud taimsed õlid, glükoolid ja polüoolid, nagu etüleenglükool, sorbitool ning glütserool.

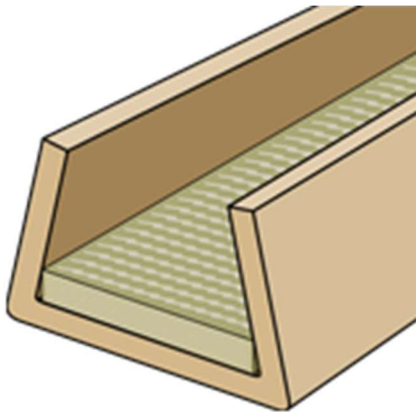
Glütserool on looduses laialt levinud ühend, mida esineb kõigis looduslikes rasvades ja õlides. Seda toodetakse aastas üle nelja miljoni tonni, peamiselt biodiisli kõrvalproduktina, samas kui glütserooli nõudlus on vaid 3,5 miljonit tonni.⁵⁰ Sellest tulenevalt on glütserool võrdlemisi odav ja lihtsasti kättesaadav tooraine. Glütserooli suurimad tarbijad on toiduaine-, farmaatsia-, kosmeetika ja plastitööstus, kus seda kasutatakse suurel määral niisutaja ning plastifikaatorina. Nii võib glütserooli leida näokreemides, ravisalvides ja siirupites, aga ka piserdatuna puuviljadele või koostisosana kummikommides. Glütserool on mittetoksiline, lõhnatu, värvitu, kergelt magusa maitsega polüool, mis imab ja hoiab vett, kaitseb seente leviku eest ning on kergesti biolagunev. Lisaks on leitud et glütserool on üks parimaid plastifikaatoreid glükoosi baasil biopolümeeride elastsuse tõstmiseks, vähendades vesiniksidemete tihedust polümeeriahelate vahel, muutes need seeläbi paindlikumateks.⁵¹ Sellest tulenevalt leiab

glütserool aina enam kasutust erinevates biolagunevates kiledes ja muudes toiduainetööstuses kasutamiseks mõeldud rakendustes, kas puhtal kujul või segatuna teiste ühenditega.⁴⁸

2. ÜLESANDE PÜSTITUS

Räpina Paberivabrik AS poolt toodetavate pehmendatud pakkenurkade näol on tegemist peamiselt USA turule suunatud tootega, mida kasutatakse laialdaselt näiteks liimpuitplaatide pakendamisel ja hoiustamisel. Sel otstarbel kasutab Räpina Paberivabrik ühes kuus enam kui 30m³ või 100 000m pehendusmaterjale, peamiselt puitkiudplaate kuid ka vahtpolüstireeni (pehmendatud pakkenurga illustratsioon nähtav joonisel 2). Olukorras kus kogu maailm on üha enam liikumas jätkusuutlike ning 100% loodussõbralike lahenduste suunas, soovib ka Räpina Paberivabrik, Eesti üks suurimaid vanapaberi käitlejaid, veelgi vähendada oma sõltuvust sünteetilisest materjalidest ja laiendada enda biolagunevate toodete valikut.

Antud töö eesmärgiks on arendada välja tselluvilla baasil pehendusmaterjal, kasutades laialt levinud loodussõbralikke materjale ja ühendeid ning ühildada saadud pehendusmaterjal Räpina Paberivabrik AS poolt toodetavate pakkenurkadega viisil, mis võimaldaks valmistoodangut tööstuslikult toota.^{52,53}



Joonis 2 Pehmendatud pakkenurga illustratsioon⁵³

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1. Materjalid

Käesolevas töös kasutati arenduseks kahte tüüpi tselluvilla – ajalehepaberi baasil tehtud Werrowool tselluvilla⁴³ ning Rápina Paberivabrik ASi vanapaberi baasil toodetud tselluvilla. Rápina Paberivabriku tselluvilla puhul oli tegemist eritoodanguga antud katsete tarvis. Ülejäänud kasutatud materjalide tootja/turustaja ning päritolumaa on välja toodud tabelis 1. Materjalide valikul lähtuti tingimusest, et tegemist on looduslike ainetega mis ei sisalda lisandeid, tagamaks võimalikult loodussõbralik lõpptoode.

Tabel 1. Kasutatud materjalid

Materjal	Tootja/turustaja	Päritolumaa
Tselluvill	Werrowool OÜ	Eesti
	Rápina Paberivabrik AS	Eesti
Kondiliim	Majatohter OÜ	Saksamaa
	Hea Maja Pood	Saksamaa
Jänesnahaliim	Majatohter OÜ	Saksamaa
Kalaliim	Majatohter OÜ	Saksamaa
Kollageen	ICONFIT	Hispaania
Glütserool	Strictly Professional	Suurbritannia
Maisitärklis	Rol-Ryz Sp	Poola
Kartulitärklis	Makro Trade Baltic OÜ	Läti
Agar-agar	Arche	Saksamaa
Metüültselluloos	Metylan	Saksamaa

Proovide kuumutamiseks kasutati kahte erinevat mikrolaineahju Whirlpool M401 (650W võimsus) ning Schaub-Lorenz MW20SM-27199 (800W võimsus, rakendatud 77% ajast). Katsete koondtabelis tärniga tähistatud proovide valmistamiseks kasutati Memmert VO 500 vaakumahju.

Tehtud proovide täpsed koostised ja mikrolaineahjus viibitud ajad on välja toodud Lisas 1.

3.2. Liimide ja teiste sideainete ettevalmistamine

Sobiva sideaine valimisel lähtuti eelkõige sellest, et ained oleksid tuntult biolagunevad. Potentsiaalsete liimide puhul viidi esmalt läbi vee-liimi kontsentratsiooni testid, leidmaks

sobilikud kontsentratsioonid ning hindamaks nende edasise käitlemise meetodeid (kas on võimalik piserdada, kas vajab seismisaega jmt). Lõpliku tootmise huvides oli oluliseks faktoriks ka liimaine käitumine termotöötuse käigus ja selle järgselt. Kuumutamiseks kasutati mikrolaineahju, kui kiiret ja efektiivset vahendit liigse vee aurustamiseks, mida pole keeruline rakendada ka suuremahulise tootmise puhul. Mikrolainete eeliseks on ka asjaolu, et mikrolaine tungib materjali sisse ja kuumutab seda ühtlaselt, mitte ei kuumuta seda väljast sisse, mis poorsete materjalide halva soojusjuhtivuse korral võib osutuda problemaatiliseks. Esmalt lähtuti pakendil toodud juhenditest ning tulemuslike proovide korral katsetati edasiste kontsentratsioonidega leidmaks optimaalseimat. Esialgsed testid viidi läbi 8 erineva loodusliku liimi või sideainega – kondiliimi, jänesnahaliimi, kalaliimi, kollageeni, maisitärklise, kartulitärklise, agar-agari ning metüülselluloosiga. Kõikide liimide ettevalmistamisel kasutati tavalist kraanivett.

Tärklise, agar-agari ja kollageeni puhul segati kuiv pulber veega ning vastavalt katsele kas valati otse- või piserdati tselluvillale. Metüülselluloosi puhul lisati 15g pulbrit pidevalt segades 300g veele, lasti 3 minutit seista, segati taas ning 15 minuti järel segati tselluvillaga.

Kondiliimi, jänesnahaliimi ja kalaliimi ettevalmistamiseks kaaluti välja sobiv kogus liimi (kondi- ja jänesnahaliim graanulitena, kalaliim viskoosse vedelikuna) ning segati see läbi veega, tagamaks graanulite ühtlane kaetus veega. Seejärel jäeti liimid 2-12 tunniks seisma, laskmaks graanulitel punduda. Pundumise järgselt kuumutati liime topeltplõhjala anumas veevannis temperatuurini 50-60°C, kuni liim oli sulanud ühtlaselt voolavaks massiks. Valmis liim valati kas otse tselluvillale või piserduspudelis, kust see piserdati tselluvillale.

Lisaks üksikute eraldiseisvate liimide testimisele viidi läbi ka katsed segada omavahel kondiliimi jänesnahaliimiga. Ka sel juhul lasti liimide graanulitel kaks tundi punduda misjärel kuumutati neid veevannis kuni mõlemad liimid olid sulanud. Seejärel segati liimisegu pisut spaatliga, valati piserduspudelis ning kanti tselluvilla kihtide vahele.

3.3. Proovide valmistamine

Proovide valmistamisel katsetati mitmeid eri meetodeid (mida kirjeldatakse täpsemalt allpool), kuid liimide ja erinevate segude esmastel katsetel kasutati kahte lähenemist, kus kaaluti välja 5/10g tselluvilla ning:

- liim valati vormis asuvale tselluvillale, segati läbi ning üritati võimalikult ühtlaselt laiali laotada

- tselluvill jagati neljaks võrdseks osaks, asetati kihiti vormi ning iga kihi vahele piserdati liimi. Viimasele kihile piserdati liimi otse peale.

Seejärel pandi liimi-tselluvilla segu vastavalt proovi veesisaldusele ning eelnevate katsete tulemustele 1-5 minutiks mikrolaineahju, üks kuni kolm korda, lastes proovil jahtuda vältimaks tselluvilla süttimist ja/või vormi sulamist.

Testide käigus kasutati vormidena erineva kuju ja sügavusega polüpropüleenist karpe, kuid katseseeriate siseselt valmistati kõik proovid ühtse vormiga.

3.4. Glütserooli kasutamine plastifikaatorina

Glütserooli mõju hindamiseks tehti esmased proovid kondiliimiga, kus kondiliimi-vee vahekorraks võeti 1:4 ning 3:7. Glütserooli vahekord liimiseuga oli omakorda 1:10, 1:5 ja 3:10 (proovid 29.B.1-29.B.6). Selleks valmistati liimisegu vastavalt alapunktis 2.2 kirjeldatule, kuid vahetult enne kuumutamist lisati segusse glütserooli. Seejärel piserdati liimisegu nelja kihi vahele, nagu kirjeldatud eelnevas alapunktis. Analoogsed testid viidi läbi ka jänesenahaliimi ning maisi- ja kartulitärklisega.

Lõpetuseks viidi läbi edasised katsed optimeerimaks kondiliimi, vee ja glütserooli vahekordi. Nende testide tarvis lisati aga glütserool koos veega, lastes sel seista 2...3 tundi. Selleks varieeriti glütserooli osakaalu vee suhtes 0%-80%, 10% sammudena (proovid 29.E.1-29.E.9) hoides kondiliimi kogus samana. Segudele lisati 5 g tselluvilla kahes kihis, valades liimi mõlema kihi peale.

3.5. Proovide analüüs

3.5.1. Proovide esmane analüüs ja hindamine

Analüüsil võrreldi proove kolme peamise pakendite pehmendusmaterjaliga – EPS-i, lainepapi ning puitkiudplaadga. Esmalt hinnati proove üldvaatlusega – kas tselluvill püsib koos, kuivõrd jääb või pehme on tulemus ning vaadeldi nende püsivust ajas.

3.5.2. Elastsusmooduli testid

Sobivamate proovidega viidi läbi elastsusmooduli ja/või paindetestid kasutades Sauter TVO 500N500S seadet. Selleks lõigati proovitükkidest välja 2,5cm*2,5cm*2,5cm kuubikud ning pressiti neid kuni maksimaalselt 250N suuruse jõuga, mis hinnati materjalide pehmenemismaterjalina rakendamiseks sobilikuks.. Iga proovi puhul pressiti materjali kaks-kolm korda, hindamaks selle pehmenemise omadusi pärast esmast deformeerumist. Kõik elastsusmooduli testis kasutatud katsekehad oli neljakihilised ning valmistatud liimisegu tselluvilla kihtide vahele piserdades.

3.5.3. Kasutatava vee mõju hindamise testid

Läbi viidud testide raames kasutati kolme eri päritolu kraanivett (Käbiküla, Raplamaa; Tartu; Rääpina) ja destilleeritud vett. Kasutatava vee mõju hindamiseks võrreldi identse ettevalmistusega proove. Võrdluseks valmistati identse ettevalmistusega 6 katsekeha – 2 Tartu-, 2 Rääpina- ning 2 destilleeritud veega. Kõik proovid sisaldasid 20 g H₂O, 5 g kondiimi ning 2 g glütserooli. 5 g tselluvilla lisati kahes kihis, valades liimisegu mõlema tselluvilla kihi peale. Seejärel asetati proovid kolmeks minutiks mikrolaineahju. Pärast nelja päevast seismist viidi kõigiga läbi elastsusmooduli testid.

3.5.4. Jääkniiskuse määramise testid

Lisaks elastsusmooduli testidele viidi proovidega läbi ka jääkniiskuse määramise katsed. Testi alustamise hetkeks olid kõik katsekehad vähemalt kaks kuud vanad ning seisnud kuu aega lahtiselt toatemperatuuril ning seejärel kuu aega plastikkotis. Jääkniiskuse määramiseks asetati katsekehad 16 tunniks 40°C juures Memmet VO 500 vaakumahju ning rakendati maksimaalset vaakumit, 5 millibaari jääkrõhuni. Katsekehasid kaaluti enne ja pärast ahju minekut, kolmandat korda kuu aega hiljem pärast seismist veekindlas plastikkotis toatemperatuuril ning neljandat korda pärast nädalast hoidmist samas kohas ilma plastikkotita. Õhuniiskus ruumis kus proove hoiti püsis nädala jooksul 50...60% vahemikus. Kaalumiste tulemused on nähtavad Lisas 2.

3.5.5. Proovi valmistamise protsessi optimeerimine

Katsekeha valmistamismeetodite võrdlemiseks valmistati 8 identse koostisega katsekeha (proovid 14.E.1-14.E.8), mis erinesid üksteisest proovi valmistamise protsessi poolest. Kõikide proovide valmistamiseks kaaluti 20 g vett ning 5 g kondiimi ja lasti sel seista 3 tundi. Seejärel lisati proovidele 1 g glütserooli ning kuumutati segu veevannis kuniks see oli ühtlane vedelik. Viimasena lisati 5 g tselluvilla ning katsetati erinevaid proovi valmistamise meetodeid nagu välja toodud Tabel 2.

Tabel 2 Proovi valmistamise meetodid

1.	Liimisegu valati tselluvillale.
2.	Tselluvill lisati neljas kihis. Liimisegu valati villakihtidele.
3.	Tselluvill lisati neljas kihis. Liimisegu piserdati villakihtidele.
4.	Tselluvill lisati neljas kihis. Liimisegu piserdati villakihtidele. Viimase kihi lisamise järel pressiti proov.
5.	Tselluvill lisati kahes kihis. Liimisegu valati vormi põhja ja esimese villakihi peale. Mõlemal korral pärast tselluvilla lisamist pressiti proov.
6.	Liimisegule puistati peale tselluvill. Pressiti proov
7.	Liim valati kahes osas. Tselluvill puistati kahe liimikihi vahele.
8.	Liim ja tselluvill segati.

Liimi lisamise järgselt kuumutati kõiki proove 4 minutit mikrolaineahjus ning jäeti siis toatemperatuurile jahtuma.

Lisaks eelnevalt mainitud kaheksale mikrolaineahjus valmistatud proovile valmistati kaks proovi, mida kuumutati Memmert VO 500 vaakumahjuga esmalt 50°C juures kõrgvaakumi all 10 minutit, mille järgselt jäeti proovid veel 10 minutiks ahju jahtuma, enne kui need vaakumi alt vabastati ning jäeti edasi lahtiselt toatemperatuurile lõplikult jahtuma. Ahjus valmistatud proovide puhul valati ühele neist pool liimi tselluvilla alla ning pool tselluvilla peale ühtlase kihina (7. meetod tabelist 2). Teisel valati liim tselluvilla alla, pressiti peale asetatud tselluvilla ning valati seejärel teine kiht liimi, mille peale asetatud teist tselluvilla kihti pressiti taaskord (5. meetod tabelist 2).

Pärast nädalast seismist viidi kõigi testidega läbi elastsusmooduli testid Sauter TVO 500N500S seadega, mõõtes kõiki katsekehasid kolm korda.

4. TULEMUSED

4.1. Liimi-vee segude testimine

4.1.1. Maisi- ja kartulitärklis

Esmased katsed maisi- ja kartulitärklisega näitlikustasid nende kahe erisusi. Maisitärklise puhul (proovid 24.A.1, 24.A.3, 24.A.5, 24.A.6 ja 24.A.10) ei omanud vee ja tärklise suhe nii suurt mõju, kui kartulitärklise puhul, kus >50% tärklise sisalduse korral (proovid 24.A.8 ja 24.A.9) kerkis segu mikrolaineahjus mahult ligi kolm korda suuremaks, samas kui maisitärklis jäi sisuliselt muutumatuks vaatamata vee ja tärklise vahekorrale. Vee osakaalu suurenedes muutusid kartulitärklise (proovid 24.A.2, 24.A.4 ja 24.A.7) ja ka maisitärklise proovid sültjamaks ja paisusid vaid vähesel määral. Väikesest tärklise osakaalust hoolimata püsisid proovid koos ning ei lagunened jahtudes laiali. Ligikaudu kahe nädala jooksul kuivasid toatemperatuuril seistes ka kõrge vee sisaldusega proovitükid ning nii nagu kõrge tärklise sisaldusega proovid, muutusid need kõvadeks ja rabedateks. Tulenevalt kõrge kartulitärklise sisaldusega proovide paisumisest, keskenduti edasistes katsetes pigem kartulitärklisele, eeldades, et madal vee sisaldus ning kõrge tärklise sisaldus võiks paisudes tselluvilla hästi siduda ning mikrolaineahjus kiirelt kuivada.

4.1.2. Teised pulbrilised liimid

Test agar-agariga (25.A.7) andis tulemuseks kergelt paisunud ning elastse materjali, mis püsis toatemperatuuril muutumatuna enam kui kuu aega, andes lootust, et materjal säilitab oma omadused ka pikema aja jooksul. Seejärel aga kuivas proov mõne päevaga ringjaks kõvaks tükiks.

Kollageen (proov 27.A.1) andis tulemuseks kleepuva, karamellilaadse massi, mis mikrolaineahjus paisus suurte mullidena üle vormi serva, kuid ahjust väljudes vajus koheselt kokku. Jahtudes jäi järele kõva ja rabe tükki, mis püsis ajas muutumatuna, kuid mida polnud võimalik ühes tükis vormist kätte saada. Liimi paisumine andis lootust et koos tselluvillaga võiks kollageen toimida paisutava aienena.

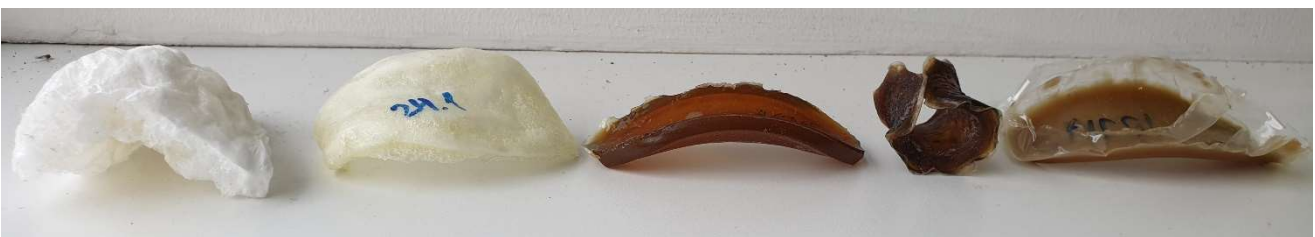
Metüütselluloosi ilma tselluvillata mikrolaineahjus ei testitud. Küll aga jäeti tselluvillaga testimiseks valmistatud metüütselluloosi ülejääk seisma. Nii nagu agar-agarigi puhul, oli metüütselluloosi lahustes väga kõrge vee sisaldus ning selle lõplik kuivamine tavatingimustes võttis aega ligi kuu. Erinevalt agarist ei muutunud metüütselluloos aga kuumutamise järgselt ühtseks, vaid säilis viskoosse suspensioonina ning oli kuivamise järgselt kergesti murenev tükk.

4.1.3. Kala-, jänesenaha- ja kondiliim

Jänesenaha- (proovid 27.B.8 ja 27.B.9) ja kondiliimi (proovid 27.B.6 ja 27.B.7) tselluvillata testide tulemusena hoidsid mõlemad liimid ideaalselt kuju ning ei paisunud kuumutamise tulemusena olulisel määral. Jänesenahaliim oli kondiliimist tunduvalt viskoossem ning raskesti käsitletavam. Kuumutamise järgselt seostus tugevalt vormiga ning oli väga elastne. Kondiliim oli samuti elastne, kuid rebenes ulatuslikumal deformeerimisel. Saadud proovid püsisid muutumatuna ligi nädal aega, kuid seejärel oli märgata servade kõvenemist ning kuu aja möödudes olid mõlemad kõvad, jäigad ja pisut kaardunud.

Kalaliim (proovid 27.B.10 ja 27.B.11) käitus kuumutamisel sarnaselt kollageenile, paisudes suurte mullidena vormist välja ja vajudes kiirelt tagasi mikrolaineahju-tsükli lõppemisel. Erinevalt kollageenist kalaliim ei tahkunud ning saadud liim püsis viskoosse ja kleepuvana ka pärast pikaajalist seismist.

Puhta liimaine testide tulemused, millel õnnestus kätte saada terviklik proovitükk, on nähtavad joonisel 3.



Joonis 3. Vasakult paremale - kartulitärklis, maisitärklis, kondiliim, agar-agar, jänesenahaliim

4.2. Tselluvilla lisamine

4.2.1. Maisi- ja kartulitärklis

Tselluvilla lisamisel maisitärklisega proovid (proov 25.A.2 ja 25.A.4) ei kerkinud ning saadud tükid olid kõvad ja jäigad, olles sobimatud pehmendusmaterjalina. Kartulitärklise proovide puhul oli aga täheldatav mõningane paisumine ja esmane vetruvus. 1:1 kartulitärklise ja vee suhtega proovide puhul proovid paisusid pisut (~10%), kuid kuivamise järgselt oli siiski kõikidel juhtudel tegemist kõvade ja rabedate materjalidega. Samuti oli niivõrd kõrge tärklise kontsentratsiooniga lahuseid keeruline ühtlaselt tselluvillakihtide vahele kanda. Proovidel kus tärklis tselluvilla kihtide vahele piserdati (proovid 20.B.7, 20.B.9 ja 27.B.1-27.B.4), polnud märgata suuremaid tärklise kogumeid, mis olid selged valatud proovide (proovid 25.A.1, 25.A.3 ja 27.B.5) puhul. Ühtlasema kartulitärklise jaotusega proovidel oli aga täheldatav teatud vetruvus ning peaaegu kogu tselluvill oli tärkliselahusega seostunud. See andis alust viia läbi edasisi katseid uurimaks kartulitärklise sobivust pehmendusmaterjalina.

4.2.2. Teised pulbrilised liimid

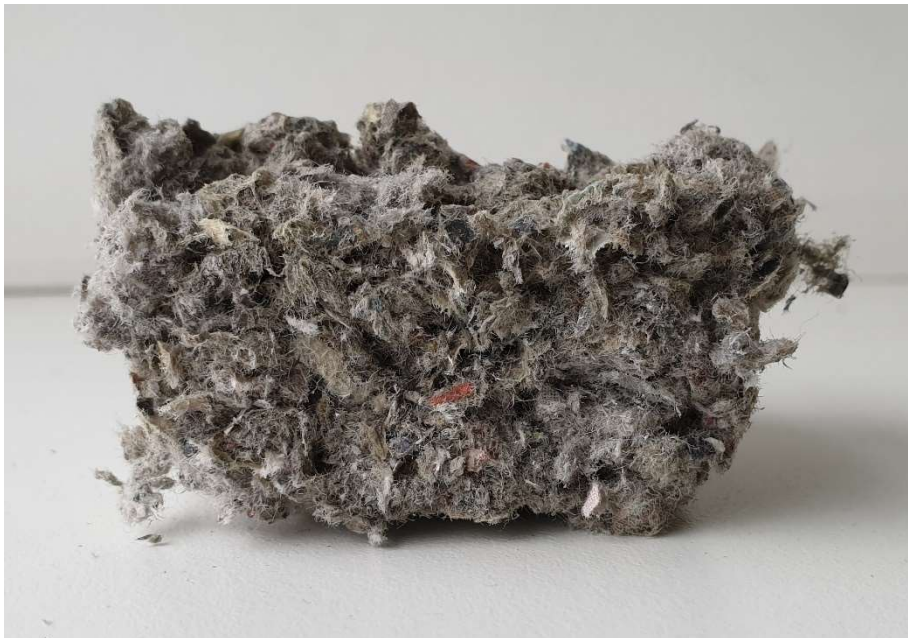
Agar-agari tselluvillaga testid (proov 25.A.6, nähtav ka joonisel 4) käitusid sarnaselt puhta agar-agari ja vee testile, kus saadud materjal oli jahtumise järgselt ligemale kuu aega raske, pehme, vetruv ja elastne, kuid seejärel kuivas mõne päeva jooksul tihkeks ja kaardunud tselluvilla tükiks. Proovid milles tõsteti agari osakaalu (proovid 26.A.1 ning 28.A.2) andsid tulemuseks kõva ja rabeda katsekeha. Alandades agar-agari osakaalu ning piserdades seda tselluvilla kihtide vahele, ei püsinud tselluvill enam koos. Kuna lisaks suurele vajalikule vee



Joonis 4. Proov 25.A.6. Agar-agari baasil proov hoidis vormi ja püsis elastne enam kui kuu aega, kuid kuivas siis lühikese aja jooksul jäigaks ja kumeraks.

hulgale, mis muudab katsekehade kuivatamise keerukaks, ning kehvale tselluvilla sidumise võimele on agar-agar selgelt kõige kallim proovitud sideainetest (näiteks enam kui 30 korda kallim kui kondiliim), siis edasisi katseid agar-agariga läbi ei viidud.

Kollageeni segamisel tselluvillaga oli suurimaks probleemiks kollageeni liigne viskoossus, mis muutis koostisosade omavahelise segamise väga keerukaks. Alandades aga kollageeni osakaalu (proovid 22.B.1 ja 22.B.2), ei suutnud saadud lahus enam tselluvilla piisavalt koos hoida ning vormist välja võtmisel katsekehad lagunesid (joonis 5). Kõrgema kollageeni kontsentratsiooniga testide puhul (proovid 28.A.1 ja 22.B.3) esines aga selge eraldiseisev kollageeni kiht vormi põhjas, mis ei olnud tselluvillaga segunenud. Kuivamise järgselt oli tegemist kõva ja rabeda tükiga. Kollageeni edasisest testimisest loobuti kollageeni liigse viskoossuse ning sellest tuleneva keerulise käsitletavuse tõttu.



Joonis 5. Kollageeni-tselluvilla proovi tükk. Kollageeni testide puhul lagunesid katsekehad osaliselt juba vormist välja võtmisel.

Metüülselluloosi puhul viidi läbi vaid üks katseseeria, kus tselluvillale lisati peatükis 2.2 kirjeldatud metüülselluloosi segu 5...50 g viie grammiste sammudena. Proovides 3.C.1-3.C.3 ning 3.C.10 oli segu koostis niivõrd madal, et seda ei jagunud tselluvilla sidumiseks kasutataval määral, tulemuseks oli sisuliselt täiesti seostumata tselluvill. Kõrgema metüülselluloosi segu hulga juures kippus see aga kogunema klompidesse ning ühtegi terviklikku proovi ei õnnestunud vormidest kätte saada. Üksikud suuremad tükid olid märjad ning plastsed ja neid sai omavahel ühtseks suuremaks tükiks kokku pressida, kuid lõpliku kuivamise järgselt

lagunesid needki eraldi ühendatud tükid pea täielikult laiali. Ka metüütselluloosi esmased katsed ei andnud põhjust edasiste testidega jätkata – selle ühtlane jaotamine tselluvilla vahel on keeruline ning sidusus tselluvillaga nõrk.

4.2.3. Kondi-, jänesenaha- ja kalaliim

Esmastes katsetes kondiliimiga segati see tselluvillaga läbi ning tulemuseks olid kõvad ja jäigad tükid (proovid 25.A.5, 26.A.2-26.A.4 ja 19.B.1-19.B.6), mis süttisid madalamate liimisegu koguste juures mikrolaine toimele väga kergelt (proovid 26.A.2-26.A.4) kuid katsed, kus kondiliim piserdati tselluvilla kihtide vahele, andsid tulemuseks vetruvamad ning õhulisemad proovid. Varieerides kondiliimi kontsentratsiooni oli võimalik muuta ka materjali kas elastsemaks või õhulisemaks, kuid rabedamaks (Tabel 1 Tabel 3).

Tabel 3. Kondiliimi kontsentratsiooni optimeerimise katsed.

Katse nr.	H ₂ O (g)	Tselluvill (g)	Kondiliim (g)	Aeg MLA (min)
20.B.1	45	10	5	3
20.B.2	40	10	10	3
20.B.3	35	10	15	3
20.B.4	35	10	15	3
20.B.5	30	10	20	3
20.B.6	25	10	25	3

Kõrgematel kontsentratsioonidel läks kondiliim keema ning tekitas jahtudes poorse tselluvilla-kondiliimi struktuuri, kuid kogu tselluvill polnud ühtlaselt liimainega seostunud (proovid 20.B.5 ja 20.B.6, nähtav ka joonisel 6). Madalamatel kontsentratsioonidel olid proovid tulenevalt kõrgest tselluvilla osakaalust kergelt vetruvad, kuid hoidsid algset kuumtöötlemise eelset kuju. Nii hinnati optimaalseimateks kondiliimi kontsentratsiooniks 20%, kus kondiliim oli pisut paisunud, andes õhulisema struktuuri, kuid oli samas vedel ja piisavalt nakkuv, et siduda kogu tselluvill ühtseks proovikehaks.



Joonis 6. Proov 20.B.6. Kõrge kondiliimi kontsentratsiooni korral läheb kondiliim keema ning moodustab jahtudes tselluvilla vahele jäiga poorse struktuuri.

Jänesnahaliim, mis esmaste katsetuste (proovid 28.B.3 ja 28.B.4, näitlikustav pilt nähtaval joonisel 7) tulemusena tundus olevat kondiliimist elastsem, andis tulemuseks vetruvama ja painduvama materjali, kuid kuna jänesnahaliim on viskoossem kui kondiliim, oli selle ühtlane piserdamine tunduvalt keerulisem. Lisaks sellele, valgus suur osa jänesnahaliimist läbi



Joonis 7. Jänesnahaliimi ja tselluvilla segu. Selgelt eristub põhja vajunud liimi kiht.

tselluvillakihtide sellega seostumata ning kogunes eraldiseisva kihina vormi põhja. Selle tulemusena oli tselluvill kohati halvasti seostunud ning katsenõu põhja kogunenud liimikiht seostus tugevamalt vormi kui tselluvillaga, mis muutis nende kätte saamise keerukaks.

Kalaliimi testide puhul ei moodustanud liimisegu ja tselluvill omavahel ühtlast tükki ning pärast viit minutit mikrolaineahjus olid kõik tselluvilla tükid endiselt niisked ja eraldiseisvad. Ka pärast eraldiseisvate tükide kokku surumist oli tulemuseks kergesti pudenev ebaühtlane proovitükk. Piserdamiseks oli kalaliim aga liialt viskoosne. Nõrk sidusus koos vajaliku kalaliimi suure hulgaga ei andnud põhjust jätkata edasiste katsetega.

4.2.4. Jänesenaha- ja kondiliimi segu

Kuna jänesenahaliimiga proovid tundusid elastsemad ning kondiliim seostus paremini tselluvillaga, viidi läbi katsed testimaks nende koosmõju. Kõrgema jänesenahaliimi osakaaluga proovid (proovid 1.C.1-1.C.4) eraldusid selgelt kahte kihti, kus põhja vajunud liimi kiht seostus tugevamalt vormi kui ülejäänud tselluvillaga ning selle ühes tükis vormist kätte saamine oli väga keerukas. Kõrgema kondiliimi sisaldusega proovid (proovid 1.C.5-1.C.7) aga ei püsinud kuigi hästi koos, mis andis alust arvata et jänesenahaliim pigem halvendab kondiliimi võimet tselluvilla siduda. Sellest tulenevalt prooviti leida alternatiivseid meetodeid muutmaks kondiliimiga proove pisut elastsemaks.

4.3. Glütserooli mõju testimine

Eesmärgiga muuta jäikasid, kõvasid ja/või rabedaid jänesenahaliimi, kondiliimi ja tärkliste proove pisut elastsemateks, lisati liimide segudele glütserooli. Madala glütserooli sisaldusega kondiliimi proove (29.B.1 ja 29.B.2) oli keerukas vormist välja võtta, kõrgega aga olid tulemuseks väga pehmed ja kuju mitte hoidvad proovid. Seega hinnati esmalt optimaalseimaks glütserooli ja liimisegu suhteks 1:5.

Testid jänesenahaliimiga ja glütserooliga (proovid 5.C.1-5.C.6) andsid eelnevatele proovidele analoogsed tulemused, kus jänesenahaliim kogunes vormi põhja ning proovikeha oli jaotunud kahte ossa, lagunedes vormist välja võttes. Sellest tulenevalt edasistest katsetest jänesenahaliimiga loobuti – hoolimata sellest kas seda pandi palju või vähe, segati kondiliimi või glütserooliga, oli tulemuseks siiski selgelt kaks eristuvat kihti – tselluvill ja jänesenahaliim.

Proovid maisi ja kartulitärklise ning glütserooliga (proovid 7.C.1-7.C.6) andsid tulemuseks tärklise ühtlase jaotuse ning õhulise struktuuri. Proovid olid pisut rabedad ning kuid pisut

elastsemad, sõltumata glütserooli osakaalust. Suuri erisusi kartulitärklise ja maisitärklise proovide vahel ei täheldatud.

Edasiste katsete käigus leiti aga, et kui lisada glütserool juba liimisegu valmistamise algfaasis ning lasta sel seista koos vee ja kondiliimiga, on vajaliku glütserooli hulk tunduvalt madalam. Taolise seaduspära põhjuseks on ilmselt glütserooli parem seostumine kondiliimiga pundumise faasis, mis olukorras kus glütserool lisati vahetult enne kuumutamist, ei olnud sel määral võimalik, kuna pundunud kondiliim sisaldas vaid vett. Selle näitlikustamiseks tehti katseseeria 29.E.1-29.E.9 (Tabel 4)

Tabel 4. Glütserooli-vee suhte optimeerimise katsed

Katse nr.	H ₂ O (g)	Tselluvill (g)	Kondiliim (g)	Glütserool (g)	Aeg MLA (min)
29.E.1	20	5	5	0	4
29.E.2	18	5	5	2	4
29.E.3	16	5	5	4	4
29.E.4	14	5	5	6	3
29.E.5	12	5	5	8	3,5
29.E.6	10	5	5	10	3,5
29.E.7	8	5	5	12	2,5
29.E.8	6	5	5	14	2,5
29.E.9	4	5	5	16	2,5

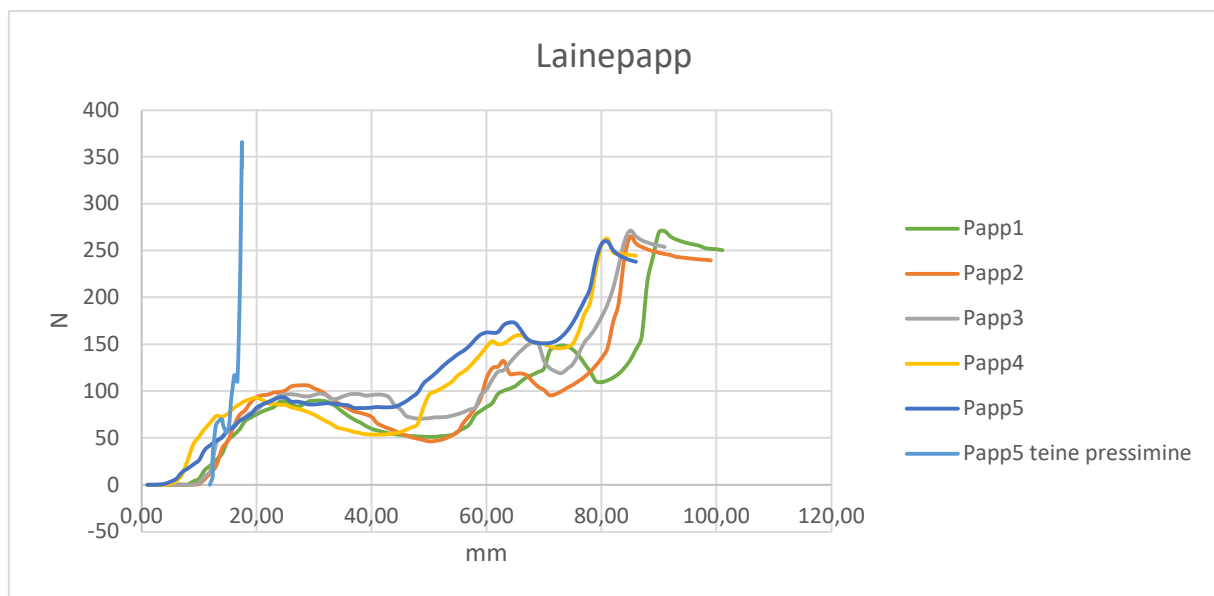
mille tulemusena valmistatud proovid on nähtavad Joonis 8. Nii leiti glütserooli lõplikuks optimaalseks koguseks 5-10%, kus katsekeha polnud rabe, vaid kergelt elastne. Kõrgematel kontsentratsioonidel muutusid katsekehad liialt pehmeks ning lõpuks lagunesid täielikult koost. Nii hinnati lõplikuks optimaalseimaks liimisegu koostiseks 74% vett, 18,5% kondiliimi ja 7,5% glütserooli.



Joonis 8. Glütserooli ja vee sisalduse optimeerimine, hoides kondiliimi kogus konstantsena. Glütserooli kogus kasvab vasakult paremale 2g kaupa, 0...16g.

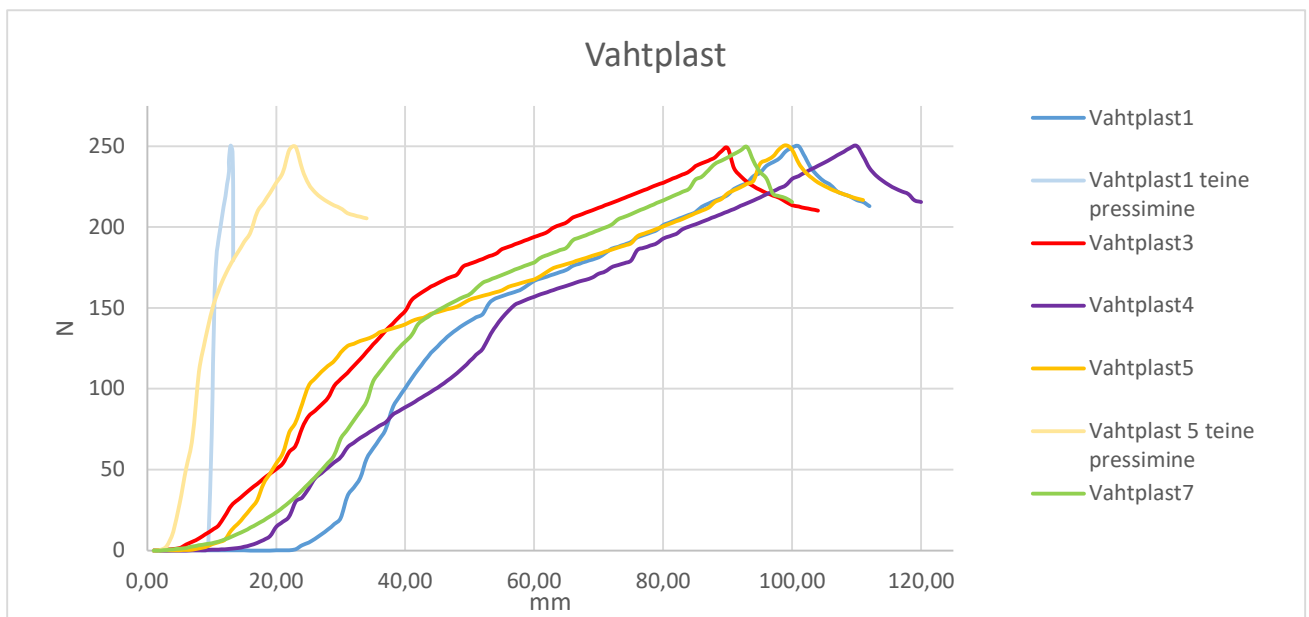
4.4. Elastsusmoodul

Võrdlemaks proove laialdaselt kasutuses olevate puitkiudplaadi, EPSi ja lainepapiga viidi läbi elastsusmooduli testid, mille tulemused on nähtavad Lisas 2. Kõik kolm levinud materjali käitusid elastsusmooduli testis erinevalt: lainepapil on selgelt eristuvad kaks papilehe kihti, mille läbimine nõuab suuremat survet, kuid teistkordne surumine pärast lainepapi esmast surumist, näitab selgelt et pehmendavatest omadustest pole midagi säilinud (joonis 9). Nii viidi lainepapiga läbi vaid üks teistkordne pressimine, vältimaks testseadme kahjustamist.



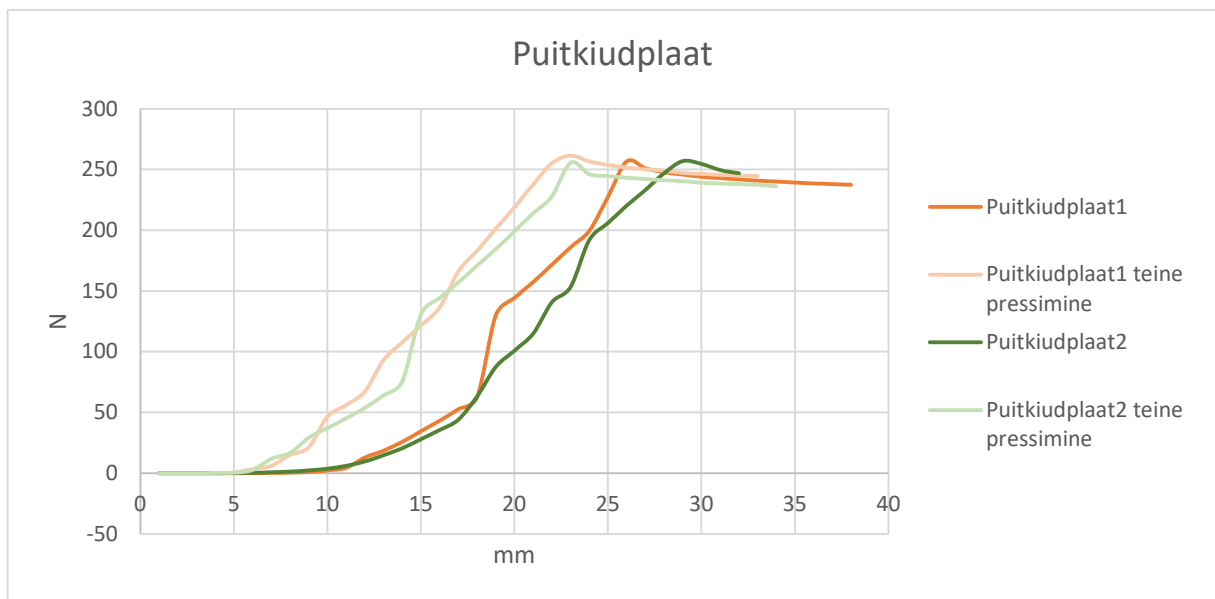
Joonis 9. Lainepapi elastsusmooduli surve-deformatsiooni graafikud

Vahtplasti puhul võib esineda üks kahest – kui üldstruktuur peab esimesele surumisele vastu, säilivad pehmed omadused ka teistkordseks surumiseks. Mõrde tekkimisel ja struktuuri lagunemisel pakub vahtplast aga tunduvalt vähem tuge (joonis 10). Nii pressiti teistkordselt vaid kahte proovi. Samuti on vahtplasti näol tegu väga mitmekülgse materjaliga, mille tihedus ja pehmed omadused võivad varieeruda väga suures ulatuses. Nii on antud graafikul välja toodud vahtpolüstireeni elastsusmooduli testide tulemused Räpina Paberivabrikus kasutuses oleva EPS-iga.



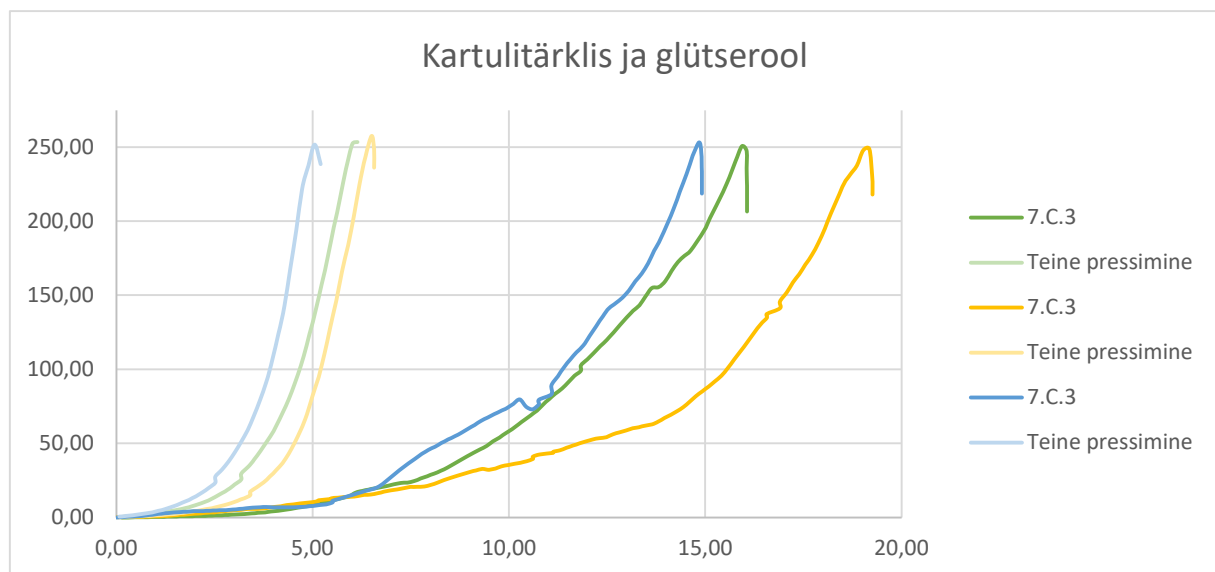
Joonis 10. Vahtplasti elastsusmooduli surve-deformatsiooni graafikud.

Puitkiudplaat on aga tunduvalt jäigem kui teised uuritud materjalid, pakkudes madalamate jõudude ja kergemate esemete puhul vähest pehmed tuge. Samas kannatab puitkiudplaat tunduvalt suuremaid jõude kui teised materjalid ja nii ei olnud selle esimeste ja teiste pressimiste vahel suuri erisusi (joonis 11).



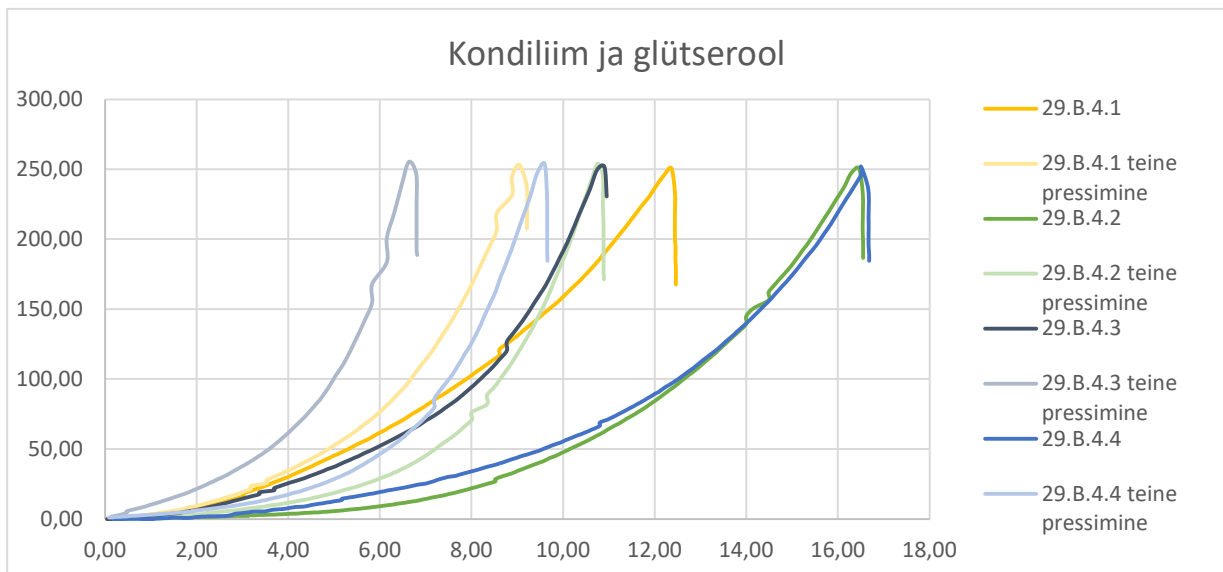
Joonis 11. Puitkiudplaadi elastsusmooduli mõõtmised

Tselluvillaga proovide surumisel eristusid selgelt tärglisse baasil proovid, mis teiseks pressimiseks olid pea täielikult lagunened. Esimese pressimise ajal oli selgelt kuuldav ja nähtav tärglisse struktuuri purunemine ning teiseks pressimiseks oli tegemist juba tihke tselluvilla massiga. Sellest hoolimata püüsid proovid piisavalt koos, et ei lagunened teise pressimise tulemusena täielikult laiali (joonis 12).



Joonis 12. Kartulitärklise ja glütserooliga proovi elastsusmooduli mõõtmised. Teiseks pressimiseks on materjal kokku vajunud.

Kondiliimi baasil proovide puhul polnud tulemused nii ühesed – 1:4 kondiliimi-vee suhtega proovid käitusid sarnaselt tärglise baasil proovidele ning teistkordseks testiks olid need pea täielikult minetanud oma algse kuju ja vormi. 3:7 kondiliimi vee suhtega proovid kaotasid suure osa oma kujust pärast esimest testi. 3:7 kondiliimi-vee suhtega glütserooli lisandiga proovide puhul oli aga nähtav katsekehade taastumine ning pärast umbes minutit seismist ei olnud enam visuaalsel vaatlusel võimalik eristada milliseid katsekehasid on testitud ning milliseid mitte. See kajastub ka elastsusmooduli testides, kus teise testimise näitajad on lähemal esimese testimise omadele võrreldes ülejäänud katsetega (joonis 13).

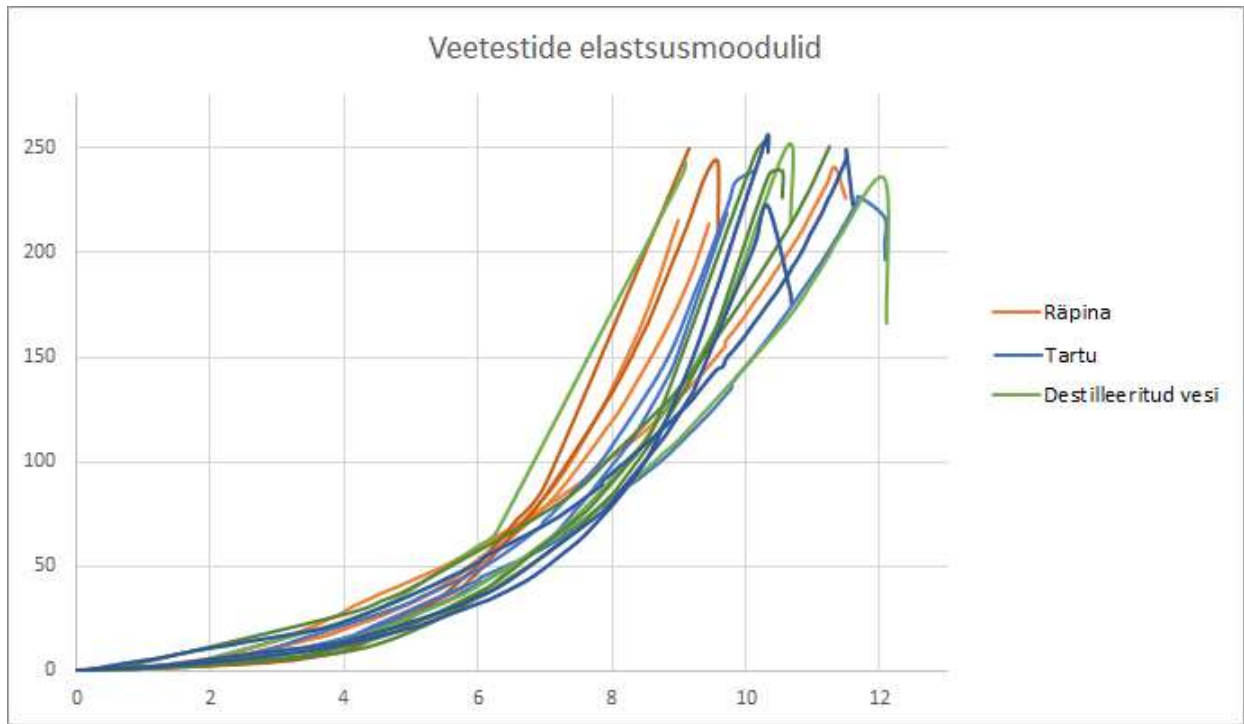


Joonis 13. Kondiliimi ja glütserooliga proovi elastsusmooduli mõõtmised. Teise pressimise tulemused on lähedasemad esimesele pressimisele kui tärglise proovi puhul.

Üldiselt võib aga välja tuua, et tselluvillal põhineva materjali käitumine surve all on erinev nii lainepapist, puitkiudplaadist kui EPS-ist. See ei kaota oma pehmenemise omadusi pärast esmast survestamist nagu lainepapp või teatud juhtudel ka EPS. Testitud EPSi elastsusmoodul oli küll teatud määral sarnane, kuid elastsusmooduli kõvera kuju ühtis tselluvilla baasil materjalil enim puitkiudplaadiga, ehkki viimane neist oli tunduvalt jäigem ning mõeldud kindlasti suuremate raskuste pehmenemiseks. Nii on valmistatud materjal elastsem ning vastupidavam mitmekordsele deformatsioonile.

4.5. Kasutatava vee mõju hindamise testid

Esmasel vaatlusel ei olnud võimalik erineva vee baasil valmistatud proove eristada ning läbi viidud elastsusmooduli testide tulemusena võib samuti väita, et kasutatav vesi olulist mõju ei



Joonis 14. Veetestide elastsusmoodulid. Selged erisused eri veega valmistatud proovide vahel puuduvad.

oma. Ehkki Rápina veega proovide puhul jäid tulemused surve-deformatsioonikõvera liikumine pigem 9...10 mm vahemikku ja Tartu veega proovid 10 mm ümbrusse, jaotusid destilleeritud veega proovid ühtlaselt 9...12 mm vahemikku. Kõik kuus katsekeha olid pärast mõningast seismist taastanud oma algse kuju ning ei kaotanud oma omadusi olulisel määral ka pärast korduvat surve avaldamist (joonis 14).

4.6. Jääkniiskuse katsed

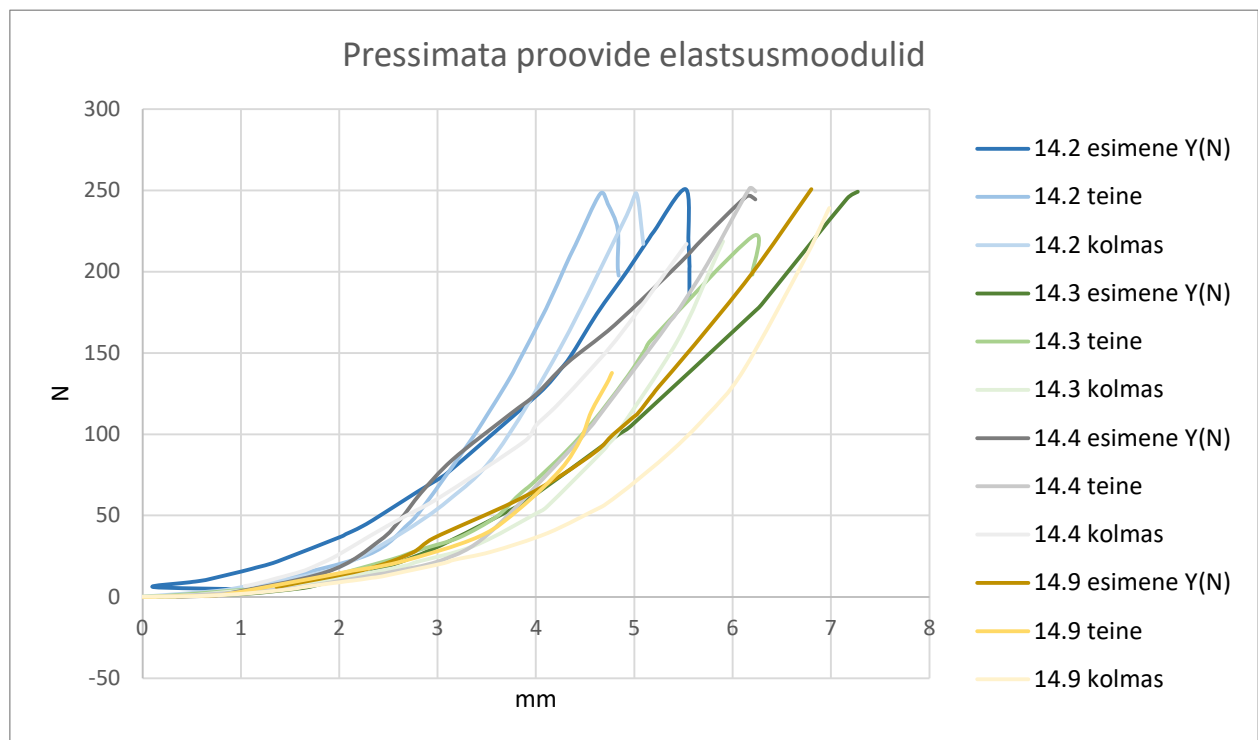
Massikaotus kuivatamise järgselt oli kõigil proovidel samas suurusjärgus, vahemikus 4,83...6,7% (täpsed massimuutused on nähtavad Lisas 2). Pärast kuu ajast seismist samas plastikkotis taastasid kõik katsekehad peale ühe oma algse kaalu keskmiselt 99,81% täpsusega. Järgneva lahtiselt toatemperatuuril veedetud nädala jooksul eristusid aga selgelt kondiliimi-glütserooli proovid. Nii tõusis kahe 29.B.4 katsekeha kaal keskeltläbi 25% ning 29.B.3 katsekehadal 6,4%, samas kui glütseroolita ning tärklise-glütserooli proovidel jäi see alla 3%. Samas on oluline märkida, et glütserooli hulk 29.B.4 ja 29.B.3 katsetel oli sama, erines

vaid kondiliimi osakaal. Seega pole kondiliimi ja glütserooli hulga madalana hoidmine oluline mitte ainult vältimaks liigset materjali kulu ja kaalu, vaid ka vähendamaks õhuniiskuse muutusega kaasnevaid probleeme, nagu pehmenev materjal ning kaalu kasv.

Siiski tuleb läbi viia edasisi tasakaalulise niiskusesisalduse määramise katseid andmaks lõplik hinnang materjali niiskusimavusele, vältimaks registreerimata anomaaliaid õhuniiskuses katsekehade ümbruses või antud kasutatud katsekehades.

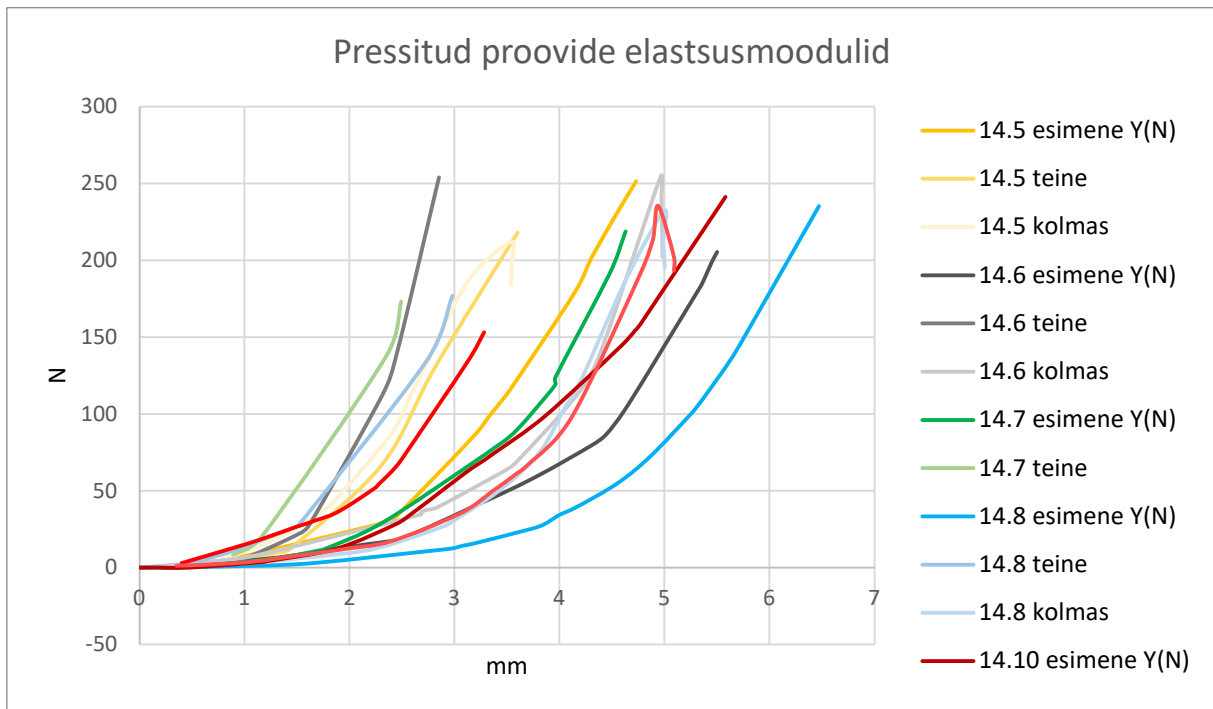
4.7. Materjali valmistamisprotsessi optimeerimine

Proovide valmistamise protsessi olulisus tuli välja juba kõige esimeste testide jooksul, kus segades liimisegu ja tselluvill omavahel tihedalt läbi, oli tulemuseks tihke ja halvasti seostunud materjal. Liimisegu aga peale piserdades või valades ning säilitades tselluvilla õhulisust saab vesi vabamalt aurustuda ning liim seostub tselluvillaga homogeensemalt. Erinevate liimi ja tselluvilla kokku segamise meetoditest tulid peamiselt esile erinevused valmistamise käigus pressitud ja pressimata testide ning MLA-s ning Memmert VO 500 ahjus tehtud testide vahel. Proovi valmistamise käiguspressimata proovid olid oluliselt õhulisemad ning vajusid keskmiselt 2 mm enam kokku, seda kõigil kolmel elastsusmooduli surve-deformatsioonigraafiku mõõtmisel. Samuti on pressitud proovide taastumine ühtlasem – elastsusmoodulite graafikutel joonistuvad selgete gruppidega välja esimese, teise ja kolmanda



Joonis 15. Pressimata proovide elastsusmoodulite surve-deformatsiooni graafikud.

pressimise tulemused. Pressimata proovidel aga taolist korrapära nii selgelt välja ei joonistu. Seega võib üldistada, et proovide pressimine ühtlustab lõppsaadust – tulemus ei ole ehk nii õhuline ja elastne, kuid materjali käitumine on lihtsamini ennustatav (tulemused nähtavad joonistel 15 ja 16).



Joonis 16. Pressitud proovide elastsusmoodulite surve-deformatsiooni graafikud.

Ahjus valmistatud proovide puhul oli aga täheldatav selgelt erinev struktuur, kus kondiliim katsekeha põhjas oli poorsem ja rabedam (joonis 17). Siiski kehtis analoogne seaduspära MLA-s valmistatud katsekehadega, kus kuumutamise eelselt pressitud katsekeha deformeerus samade jõudude mõjul kokkusurumisel 2 mm võrra vähem.



Joonis 17. Vasakul pressimata ahjus valmistatud proov. Keskel pressitud MLA proov. Paremäl pressitud ahjus valmistatud proov. Ahjus valmistatud proovid on poorsemad ja põhjakihis olev tselluvill rabedam.

Seega on materjali püsivuse seisukohast lähtuvalt parem tselluvilla puistada, mitte kokku pressida, jättes liimise tule ruumi paisumiseks.

Kõiki eelnevalt läbi viidud katseid arvesse võttes valmistati pakkenurkade prototüübid, valmistades nii nelja- kui ka kahekihiline pressimata pakkenurk ning kahekihiline pressitud tselluvillaga pakkenurk. Valmistatud prototüübid on nähtavad Joonis 8.



Joonis 18. Tselluvillaga täidetud pakkenurga prototüübid. Vasakul pressimata kahekihilise, keskel pressitud kahekihilise ja paremal pressimata neljakihilise pakkenurga prototüüp. Kõikides pakkenurkades on kasutatud sama kogust tselluvilla.

Kokkuvõte

Käesolevas töös arendati tselluvilla baasil pehmdusmaterjali pakkenurkades kasutamiseks.. Materjali rakendamise lõppeesmärgiks oli selle ühildamine Rápina Paberivabrik AS toodetega, milleks valmistati pehmdatud pakkenurkade prototüübid.

Kokku testiti tselluvilla sidumiseks kaheksat erinevat potentsiaalset liimainet ja nende segusid. Lisaks katsetati glütserooli sobivust plastifikaatorina, muutmaks valmistatud materjali elastsemaks ning püsivamaks. Kokku valmistati töö raames 146 erinevat katsekeha. Sobivaimaks liimiks osutus kondiliim ja potentsiaalselt sobivaimaks hinnati 74% vett, 18,5% kondiliimi ja 7,5% glütserooli sisaldav liimisegu. Optimeeritud retseptiga viidi läbi mitmeid teste hindamaks materjali omadusi ja käitumist erinevates tingimustes.

Leiti et lõpp-produkti omadused sõltusid materjali valmistamise meetodikast ning prima struktuurse tugevuse ning plastilisusega tulemuse saavutamiseks tuleb tselluvill ladustada vormi kihiti, liimi iga kihi vahele pihustades. Seeläbi tekib suurema liimi osakaaluga jäikadest ja suurema tselluvilla osakaaluga vetruvamatest kihtidest koosnev struktuur, tagades materjali võime taastada teatud määral algne kuju ning pehmdada pakendatavat eset ka pärast esmast põrutust/lööki. Hinnati lähteainena kasutatava vee päritolu mõju lõpptulemusele ja leiti et see ei muuda oluliselt materjali omadusi.

Võrdlemaks valmistatud materjale omavahel ja pakkenurkades praegu kasutuses olevate materjalide (EPS, puitkiudplaat, lainepapp), viidi läbi elastsusmooduli testid. Leiti et valmistatud biolaguneva materjali survedeformatsiooni määr sarnaneb enim EPS-ile, kuid materjal on elastsem ning taastab oma esialgse kuju ka korduva pressimise järel.

Kõige problemaatilisemaks väljatöötatud materjali omaduseks hinnati selle niiskusest, mis sõltuvalt glütserooli ja kondiliimi hulgast võis materjali massi tõsta üle 25% juba võrdlemisi madala õhuniiskusega tingimustes.

Arenduse järgmiste sammudena tuleks:

- Hinnata valmistatud materjalide pikaajalist püsivust eri teguritele – suhteline õhuniiskus, madalad temperatuurid, vastuvõtlikkus hallitusele.
- Välja töötada meetodika tselluvilla ja liimisegu optimaalseks segamiseks tööstuslikus mastaabis, ühildamiseks pakkenurkadega ning termotöötamiseks. Ehitada testliin.
- Hinnata väljatöötatud materjali biolagunevust ja komposteerumist .

Summary

The present thesis describes the development of a cushioning material for packaging edge protectors based on cellulose wool. The goal was to produce a material that could be used together with the packaging edge protectors produced by Rápina Paberivabrik AS. For that purpose, cushioned edge protector prototypes were fabricated.

Eight different glues, binders and their mixtures were tested for binding cellulose wool. The effect of glycerol as a plasticizer was tested in order to make the material more flexible and durable. All in all, 146 different samples were tested. The most suitable binder mixture was found to consist of 74% water, 18,5% bone glue and 7,5% glycerol. Different tests were carried out to evaluate the properties and behavior of the material in different conditions.

The properties of the product were found to be highly dependent of the methodology used to mix the ingredients together. Best results were achieved when the cellulose wool was layered, with the binding mixture sprayed between each layer. This way, a layered structure was formed, where the regions with higher glue concentrations provided stiffness and regions with a higher cellulose wool share provided elasticity. As a result, the material was able to retain its original form even after initial impact or pressure. The effect of the water used for the making of the material was tested and no differences between different water sources were found.

In order to compare the produced materials with one another and with the materials commercially available (EPS, wood fiber board and corrugated cardboard), elastic modulus tests were carried out. The material was found to most resemble EPS, but have better elastic properties

Moisture absorption was found to be the most problematic issue, as the material based on bone glue and glycerol could absorb water already in relatively dry conditions and raise its total mass by more than 25%.

The most important tasks to be carried out in order to take the development further are:

- Evaluate the materials long term stability – how does it stand up to low and high relative humidity, temperature fluctuations, mold formation
- Develop an industrial scale methodology for mixing cellulose wool and the binding mixture and for gluing onto packaging edge protectors and through thermal treatment. Build a test production line.

- Study the rate and mechanism of biodegradation and the decomposing process of the material.

Kasutatud kirjandus

1. Euroopa komisjon. Packaging waste statistics - Statistics Explained. (2017). https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Packaging_waste_statistics#Waste_generation_by_packaging_material. (Vaadatud: 27. juuli 2020)
2. Sohn, J., Kim, H., Kim, S., Ryu, Y. & Cha, S. Biodegradable Foam Cushions as Ecofriendly Packaging Materials. *Sustainability* **11**, 1731 (2019).
3. MushroomPackaging. Packaging products grown from mushroom mycelium – Mushroom® Packaging. <https://mushroompackaging.com/>. (Vaadatud: 31. jaanuar 2020)
4. Eurostat. *Packaging waste statistics Statistics Explained Waste generation by packaging material*. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging_waste_statistics#Waste_generation_by_packaging_material (Vaadatud: 29. jaanuar 2020)
5. Gama, N., Ferreira, A. & Barros-Timmons, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials (Basel)*. **11**, 1841 (2018).
6. Samper, M. D., Garcia-Sanoguera, D., Parres, F. & López, J. Recycling of expanded polystyrene from packaging. *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* **26**, 83–92 (2010).
7. Alliance of Foam Packaging Recyclers. Properties , Performance and Design Fundamentals of Expanded Polystyrene Packaging. *Tech. Bull.* 0–3 (2000).
8. Priddy, D. & Scheirs, J. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers* (2003). doi:10.1002/0470867213
9. Gil-Jasso, N. D. *et al.* Dissolution and recovery of waste expanded polystyrene using alternative essential oils. *Fuel* **239**, 611–616 (2019).
10. Hawley-Fedder, R. A., Parsons, M. L. & Karasek, F. W. Products obtained during combustion of polymers under simulated incinerator conditions. II. Polystyrene. *J. Chromatogr. A* **315**, 201–210 (1984).
11. Samper, M. D., Garcia-Sanoguera, D., Parres, F. & López, J. Recycling of expanded polystyrene from packaging. *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* **26**, 83–92 (2010).
12. Poletto, M., Dettenborn, J., Zeni, M. & Zattera, A. J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. *Waste Manag.* **31**, 779–784 (2011).
13. Sarmiento, A. M., Guzmán, H. L., Morales, G., Romero, D. E. & Pataquiva-Mateus, A. Y. Expanded Polystyrene (EPS) and Waste Cooking Oil (WCO): From Urban Wastes to Potential Material of Construction. *Waste and Biomass Valorization* **7**, 1245–1254 (2016).
14. Kharun, M. & Svintsov, A. P. Polystyrene concrete as the structural thermal insulating

- material. *Int. J. Adv. Appl. Sci.* **4**, 40–45 (2017).
15. Henkel Balti OÜ, <https://www.makroflex.ee/et/tooted/poluuretaanvahud.html>. (Vaadatud: 31. Jaanuar 2020)
 16. Eesti Isolatsiooniettevõtjate Liit: Poliüretaan (PUR) isolatsioonimaterjalina. http://www.eiel.ee/web/index.php?lang=et&page_id=36. (Vaadatud: 2. veebruar 2020)
 17. CDC, Department of Health and Human Services. Preventing Asthma and Death from MDI Exposure During Spray-on Truck Bed Liner and Related Applications (2006).
 18. Allport, D. C. & Gilbert, D. S. *MDI and TDI: Safety, Health and the Environment. A Source Book and Practical Guide*.
 19. Packaging waste directive and standards for compostability. https://www.bpf.co.uk/topics/standards_for_compostability.aspx. (Vaadatud: 31. jaanuar 2020)
 20. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C. & Galloway, T. *Microplastics as contaminants in the marine environment: a review*.
 21. CtoC-centre. BioFoam® Synbra Technology BV. (2015). Available at: <https://www.synbratechnology.com/biofoam/>. (Vaadatud 18. veebruar 2020)
 22. Goldsberry, C. Consumers confused by distinction between biobased and biodegradable plastics|PlasticsToday. <https://www.plasticstoday.com/sustainability/consumers-confused-distinction-between-biobased-and-biodegradable-plastics/5040526662379>. (Accessed: 18th February 2020)
 23. Zaman, A., Huang, F., Jiang, M., Wei, W. & Zhou, Z. Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. *Energy Built Environ.* **1**, 60–76 (2020).
 24. Li, J. *et al.* Foam materials with controllable pore structure prepared from nanofibrillated cellulose with addition of alcohols. *Ind. Crops Prod.* **125**, 314–322 (2018).
 25. Machado, C. M., Benelli, P. & Tessaro, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. *Ind. Crops Prod.* **102**, 115–121 (2017).
 26. Lapidot, S. *et al.* Porous nanocrystalline cellulose foam structures. (2015).
 27. Vuoti, S. *et al.* Chemical modification of cellulosic fibers for better convertibility in packaging applications. *Carbohydr. Polym.* **96**, 549–559 (2013).
 28. Abhijith, R., Ashok, A. & Rejeesh, C. R. Sustainable packaging applications from mycelium to substitute polystyrene: A review. in *Materials Today: Proceedings* **5**, 2139–2145 (Elsevier Ltd, 2018).
 29. Polylactic acid Mw ~60,000 |Sigma-Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/38534?lang=en®ion=EE>. (Vaadatud: 4. juuli 2020)
 30. Jem, K. J. & Tan, B. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **3**, 60–70 (2020).
 31. Mehta, R., Kumar, V., Bhunia, H. & Upadhyay, S. N. Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **45**, 325–349 (2005).
 32. Kosswig, K. ‘Surfactants,’ in: Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.* 45–67 (2000). doi:10.1002/14356007.a25_747

33. Li, B. *et al.* A green strategy to regulate cellular structure and crystallization of poly(lactic acid) foams based on pre-isothermal cold crystallization and CO₂ foaming. *Int. J. Biol. Macromol.* **129**, 171–180 (2019).
34. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 3358–3393 (2005).
35. Zaman, A., Huang, F., Jiang, M., Wei, W. & Zhou, Z. Preparation, Properties, and Applications of Natural Cellulosic Aerogels: A Review. *Energy Built Environ.* **1**, 60–76 (2020).
36. Wayne Smith, C., Frederiksen, R. A., Sorghum Origin, History, Technology, and Production. (2000)
37. Salgado, P. R., Schmidt, V. C., Molina Ortiz, S. E., Mauri, A. N. & Laurindo, J. B. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. *J. Food Eng.* **85**, 435–443 (2008).
38. Kula, K., Õpilasfirma soovib plastist lusikad ja kahvlid asendada söödavatega Tartu Postimees. Available at: <https://tartu.postimees.ee/4348765/opilasfirma-soovib-plastist-lusikad-ja-kahvlid-asendada-soodavatega>. (Vaadatud 3. veebruar 2020)
39. Chanvrier, H., Chaunier, L., Della Valle, G. & Lourdin, D. Flow and foam properties of extruded maize flour and its biopolymer blends expanded by microwave. *Food Res. Int.* **76**, 567–575 (2015).
40. Final Report Summary - REBIOFOAM (Development of a flexible and energy-efficient pressurised microwave heating process to produce 3D-shaped renewable bio-polymer foams for ... packaging) | Report Summary | REBIOFOAM | FP7 | CORDIS | European Commission. Available at: <https://cordis.europa.eu/project/rcn/90452/reporting/en>. (Vaadatud: 21. november 2019)
41. Engel, J. B., Ambrosi, A. & Tessaro, I. C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. *Carbohydr. Polym.* **225**, (2019).
42. Fascio, C., Biodegradable Bubble-shaped Wrap and Void Fill Braces, patent WO 2010/148490 AI (*PCT*). (2010).
43. Werro Wool | Werrowool. Available at: <https://tselluvill.ee/tselluvill/omadused-ja-eelised>. (Vaadatud: 6. veebruar 2020)
44. Nachtman, T. J., Hull, J. H., Self-foaming sprayable composition, US5849364A <https://patents.google.com/patent/US5849364A/en?q=sprayable&q=cellulose&q=foam&oq=sprayable+cellulose+foam>. (Vaadatud: 6. veebruar 2020)
45. Claisse, P. A. & Claisse, P. A. Chapter 39 – Adhesives and sealants. in *Civil Engineering Materials* 437–442 (Butterworth-Heinemann, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100275-9.00039-5
46. Emblem, A. & Emblem, H. *Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes*. (2012).
47. Alexander, D. Keeping History Together: Everything You Need to Know About the Invention of Glues. Available at: <https://interestingengineering.com/keeping-history-together-everything-you-need-to-know-about-the-invention-of-glues>. (Vaadatud 2 juuni 2020)
48. Vieira, M. G. A., Da Silva, M. A., Dos Santos, L. O. & Beppu, M. M. Natural-based

- plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal* **47**, 254–263 (2011).
49. Sotsiaalministeerium, Kemikaalimaailm: Ftalaadid. <http://kemikaalimaailm.sm.ee/kemikaalid/ftalaadid.html>. (Vaadatud 28. juuli 2020)
 50. Li, Z. *et al.* Production of value-added chemicals from glycerol using in vitro enzymatic cascades. *Commun. Chem.* **1**, 1–7 (2018).
 51. Özeren, H. D., Guivier, M., Olsson, R. T., Nilsson, F. & Hedenqvist, M. S. Ranking Plasticizers for Polymers with Atomistic Simulations: PVT, Mechanical Properties, and the Role of Hydrogen Bonding in Thermoplastic Starch. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2**, 2016–2026 (2020).
 52. Räpina Paberivabrik AS, Isiklik suhtlus Räpina Paberivabrik AS juhataja Mihkel Peedimaaga. (2020).
 53. Räpina Paberivabrik AS, Rappin U-profiil <https://rappin.ee/est/pakkenurgad/u-profiil> (vaadatud 2. august 2020)

Lisa 1 – Valmistatud proovide koostised ja mikrolaineahjus oldud aeg

Proov	H ₂ O (g)	Tselluvill (g)	Maisitärklis (g)	Glütserool (g)	Aeg MLA (min)
24.A.1	20	-	20	-	1
24.A.3	-	-	20	-	5
24.A.5	40	-	10	-	5
24.A.6	22	-	11	-	5
24.A.10	10	-	20	-	2
25.A.2	22	5	10	-	3
25.A.4	22	5	22	-	3+3
7.C.4	60	10	40	5	2
7.C.5	60	10	40	10	2
7.C.6	60	10	40	15	2

Tabel 5 Maisitärklise proovide koostised ja aeg mikrolaineahjus (800W võimsusel 77% ajast)

Proov	H ₂ O (g)	Tselluvill (g)	Kartulitärklis (g)	Glütserool (g)	Aeg MLA (min)
24.A.2	20	-	20	-	2
24.A.4	-	-	20	-	1
24.A.7	40	-	10	-	4
24.A.8	20	-	10	-	4
24.A.9	10	-	20	-	2
25.A.1	22	5	10	-	3
25.A.3	20	5	20	-	3+3
20.B.7	20	10	20	-	2,5
20.B.9	50	10	50	-	2
27.B.1	90	10	10	-	2
27.B.2	80	10	20	-	2
27.B.3	70	10	30	-	2
27.B.4	60	10	40	-	2
27.B.5	50	10	50	-	2
7.C.1	60	10	40	5	2
7.C.2	60	10	40	10	2
7.C.3	60	10	40	15	2

Tabel 6 Kartulitärklise proovide koostised ja aeg mikrolaineahjus (800W võimsusel 77% ajast)

Proov	H ₂ O (g)	Tselluvill (g)	Kondiliim (g)	Glütserool (g)	Aeg MLA (min)
25.A.5	63	10	7	-	8
26.A.2	25	10	5	-	5
26.A.3	30	10	3	-	3
26.A.4	20	10	10	-	3
19.B.1	45	10	5	-	3
19.B.2	40	10	10	-	3
19.B.3	35	10	15	-	3
19.B.4	45	10	5	-	3
19.B.5	40	10	10	-	3
19.B.6	35	10	15	-	3
20.B.1	45	10	5	-	3
20.B.2	40	10	10	-	3
20.B.3	35	10	15	-	3
20.B.4	35	10	15	-	3
20.B.5	30	10	20	-	3
20.B.6	25	10	25	-	3
20.B.10	40	10	10	-	3
20.B.11	35	10	15	-	3
20.B.12	30	10	20	-	3
27.B.6	40	-	10	-	0
27.B.7	35	-	15	-	0
28.B.1	40	10	10	-	3+2
28.B.2	35	10	15	-	3+2
29.B.1	40	10	10	5	3+2
29.B.2	35	10	15	5	3+2
29.B.3	40	10	10	10	3+2
29.B.4	35	10	15	10	3+2
29.B.5	40	10	10	15	3+2
29.B.6	35	10	15	15	3+2
21.D.1	20	10	5	0	2
21.D.2	18	10	5	2	2
21.D.3	16	10	5	4	2
21.D.4	14	10	5	6	2
21.D.5	12	10	5	8	2
21.D.6	10	10	5	10	2
21.D.7	8	10	5	12	2
21.D.8	6	10	5	14	3
21.D.9	4	10	5	16	3
13.E.1	20	5	5	-	3+2+2
13.E.2	20	5	5	-	3+2+2
13.E.3	20	5	5	-	3+2+2
13.E.4	20	5	5	-	3+2+2
13.E.5	20	5	5	1	4

13.E.6	20	5	5	2	4
13.E.7	20	5	5	3	4
13.E.8	20	5	5	4	4
14.E.1	20	5	5	1	4
14.E.2	20	5	5	1	4
14.E.3	20	5	5	1	4
14.E.4	20	5	5	1	4
14.E.5	20	5	5	1	4
14.E.6	20	5	5	1	4
14.E.7	20	5	5	1	4
14.E.8	20	5	5	1	4
14.E.9	20	5	5	1	4
14.E.10	20	5	5	1	4
29.E.1	20	5	5	-	4
29.E.2	18	5	5	2	4
29.E.3	16	5	5	4	4
29.E.4	14	5	5	6	3
29.E.5	12	5	5	8	3,5
29.E.6	10	5	5	10	3,5
29.E.7	8	5	5	12	2,5
29.E.8	6	5	5	14	2,5
29.E.9	4	5	5	16	2,5
04.F.1	20	5	5	2	3
04.F.2	20	5	5	2	3
04.F.3	20	5	5	2	3
04.F.4	20	5	5	2	3
04.F.5	20	5	5	2	3
04.F.6	20	5	5	2	3
08.F.1	40	10	10	4	4
08.F.2	40	10	10	4	4
08.F.3	40	10	10	4	4
08.F.4	20	5	5	2	3

Tabel 7 Kondiitimi proovide koostised ja aeg mikrolaineahjus (proovid kuni 21.D.9 800W võimsusel 77% ajast, edasised katsed võimsusel 650W)

Proov	H ₂ O (g)	Tselluvill (g)	Jäneseliim (g)	Glütserool (g)	Aeg MLA (min)
27.B.8	40	-	10	-	0
27.B.9	35	-	15	-	0
28.B.3	40	10	10	-	3+2
28.B.4	35	10	15	-	3+2
5.C.1	40	10	10	5	4
5.C.2	35	10	15	5	4
5.C.3	40	10	10	10	4
5.C.4	35	10	15	10	4
5.C.5	40	10	10	15	4
5.C.6	35	10	15	15	4

Tabel 8 Jänesenahaliimi proovide koostised ja aeg mikrolaineahjus (800W võimsusel 77% ajast)

Proov	H ₂ O (g)	Tselluvill (g)	Kalaliim (g)	Glütserool (g)	Aeg MLA (min)
27.B.10	40	-	10	-	0
27.B.11	35	-	15	-	0
28.B.5	30	10	20	-	3+2
28.B.6	20	10	30	-	3+2

Tabel 9 Kalaliimi proovide koostised ja aeg mikrolaineahjus (800W võimsusel 77% ajast)

Proov	H ₂ O (g)	Tselluvill (g)	Kondiliim (g)	Jäneseliim (g)	Glütserool (g)	Aeg MLA (min)
1.C.1	40	10	2	8	-	3
1.C.2	40	10	3	7	-	3
1.C.3	40	10	4	6	-	3
1.C.4	40	10	5	5	-	3
1.C.5	40	10	6	4	-	3
1.C.6	40	10	7	3	-	3
1.C.7	40	10	8	2	-	3

Tabel 10 Jänesenaha- ja kondiliimi segu proovide koostised ja aeg mikrolaineahjus (800W võimsusel 77% ajast)

Lisa 2 – Niiskustaseme mõõtmiste kaalumistulemused

Proovide massi muutused on toodud võrreldes algse, 1. kaalumisega.

Proovi nimi	1. kaalumine (g)	2. kaalumine (g)	massi muutus (%)	3. kaalumine (g)	massi muutus (%)	4. kaalumine (g)	massi muutus (%)
7.C.3	5,60	5,31	-5,20	5,58	-0,47	5,66	1,06
7.C.5	7,87	7,46	-5,24	7,87	-0,03	7,99	1,48
29.B.4	5,60	5,25	-6,25	5,61	0,04	6,93	23,68
29.B.4	6,48	6,08	-6,15	6,48	-0,02	8,43	30,17
29.B.3	5,72	5,33	-6,70	5,72	0,02	6,09	6,59
29.B.3	6,21	5,85	-5,88	6,22	0,05	6,60	6,21
28.B.6	6,37	6,02	-5,46	6,37	-0,08	6,40	0,49
28.B.2	4,67	4,37	-6,28	4,66	-0,25	4,68	0,36
28.B.1	3,20	3,04	-5,03	3,16	-1,23	3,02	-5,68
28.B.1	2,99	2,84	-4,83	2,99	0,04	3,08	3,15
		Keskmine:	-5,63		0,19		5,24

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Markus Otsus,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Tselluvillal põhineva pehmendusmaterjali arendus“, mille juhendaja on Tarmo Tamm, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **07.08.2023** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Markus Otsus

10.08.2020