

О.Л. Воронич¹, С.А. Курта¹, І.Я. Сулим²

Фізико-хімічні властивості целюлозних волокон одержаних при переробці відходів шпалер

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, luka_le@mail.ru,

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, sulim1981@mail.ru

Описано фізико-хімічні властивості целюлозних волокон, одержаних при утилізації целюлозовмісних шпалер з полівінілхлоридним покриттям шляхом відділення полімерного покриття від паперової основи – целюлозних волокон та повторного їх використання – рециклінгу. Проведено промислове випробування одержаної таким чином з відходів шпалер розпушеної целюлози для виготовлення азбестоцементних листів і показано їх вплив на фізико-механічні характеристики листів. Методами термогравіметрії, диференціального термічного, ІЧ-спектрального, хімічного аналізів та з використанням мікроскопу вивчено волокна целюлози, одержані від переробки відходів шпалер, та порівняно їх властивості з природними целюлозними та ПВА волокнами, що використовуються у виробництві азбестоцементних листів.

Ключові слова: шпалери, утилізація, відходи, подрібнення, сепарація, целюлоза, волокна, ПВХ, переробка, рециклінг, азбестоцемент, властивості.

Стаття постуила до редакції 15.03.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

На виробництвах декоративних шпалер з полімерним покриттям, до 10 % продукції втрачається у вигляді відходів – некондиційних за кольором чи якістю рулонів шпалер. За технологією виробництва, ці рулони є виготовленими на паперовій – целюлозній чи флізеліновій основі, на яку нанесене полімерне покриття, що складається з барвників, наповнювачів, вспінюючих речовин та полімерної основи – полівінілхлоридного (ПВХ) покриття [1]. Високий масовий вміст ПВХ утруднює утилізацію таких відходів спалюванням, тому що в результаті в атмосферу потрапляє велика кількість шкідливих сполук хлору, зокрема хлористого водню, та особливо діоксинів [2]. Таким чином, практичний інтерес представляє розробка технології переробки таких відходів з відділенням полімерного покриття від паперової основи. Існуючі технології відділення покриття від волокон целюлози передбачають рідкофазовий спосіб відділення ПВХ від поверхні паперових шпалер [3]. Це трудомісткий та витратний спосіб, при якому утворюються додаткові рідкі відходи, які доводиться теж утилізувати [4]. Одержана таким чином целюлоза буде низької якості.

Спосіб, розглянутий у даній роботі, передбачає сухе відділення целюлози за допомогою механічного подрібнення та фракційної сепарації.

Подрібнення здійснювалося у дві стадії: на першій стадії за допомогою рубально-ріжучої дробарки, а на другій стадії – плоско-ножевої молоткової дробарці [5]. Дослідження проводили, як у лабораторних умовах, так і на промислових спеціально сконструйованих установках. Відділені таким чином паперові целюлозні волокна та полімерне покриття можуть використовуватися у промисловості для виготовлення будівельних матеріалів [6]. Так з відділених відходів волокон були одержані азбестоцементні листи та проведені їх фізико-механічні випробування, які відрізнялись за показниками від контрольних зразків листів. Тому вивчення властивостей целюлозних волокон, одержаних при утилізації відходів целюлозовмісних шпалер, є актуальною проблемою, що потребує додаткового дослідження.

І. Експериментальна частина

За розробленою технологією [5] браковані рулони шпалер, що є твердими відходами ТзОВ «Синтра» м. Калуш, подрібнювалися на двох типах дробарок. На першому етапі відходи рулонів шпалер направлялися у дробарки рубально-ріжучого типу, де вони лише розрізалися на шматки шпалер, а на другому етапі відходи перероблялись в дробарках барабанного типу, у яких відбувалося відділення

волокон основи від полімерного покриття та сепарація-розділення волокон целюлози паперової основи від ПВХ покриття на дві фракції. Дослідження проводилися як у лабораторних умовах, так і на промислових дробарках. У лабораторних умовах розділення паперових целюлозних волокон від полімерного покриття відбувалося на ситах з різним діаметром отворів.

Волокна целюлози відділені від ПВХ покриття на поверхні шпалер випробували як наповнювач у складі композиції для азбестоцементних листів на промислових установках ВАТ «Івано-Франківськцемент».

Під час формування листів азбесту з додаванням розпушеної целюлози, одержаної від подрібнення

відходів рулонів шпалер, замість природної целюлози, були одержані такі технологічні параметри: вологість накату листа – 25 %; об'ємна вага сирого листа – 1,52 г/см³. Параметри під час формування листів з додаванням природної целюлози склали: вологість накату листа – 22 - 24 %; об'ємна вага сирого листа – 1,52 - 1,54 г/см³. Тобто всі параметри вкладались у норми. Проведені випробування показали, що розпушені волокна целюлози з домішками полімерного покриття можуть бути використані в складі азбестоцементних листів до 5 – 10 % від кількості внесених волокон. При цьому фізико-механічні та технологічні властивості азбестоцементних листів не погіршуються, натомість зменшується вміст інших добавок в листах, в тому

Таблиця 1

Фізико-механічні характеристики азбестоцементних листів виготовлених з додаванням волокон целюлози одержаної з відходів виробництва шпалер

Назва показника	Одиниці вимірювання	Норма	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4	Зразок 5
			Зразки одержані з додавання волокон одержаних з відходів шпалер			Зразки з додаванням природної целюлози	
Планкове навантаження (7 днів)	Н/м	не менше 2500	3826	3753	4082	4262	4584
Планкове навантаження (14 днів)			3309	3565	3104	4262	4584
Планкове навантаження (28 днів)			3558	3474	3487	4262	4584
Границя міцності при згині (7 днів)	МПа	не менше 160	206,9	211,3	231,1	175,5	218,6
Границя міцності при згині (14 днів)			169,7	157,4	175,6	175,5	218,6
Границя міцності при згині (28 днів)			166,4	161,4	146,9	175,5	218,6
Момент згину (7 днів)	Н/м	не менше 40	79,3	83,0	85,5	76,2	90,0
Момент згину (14 днів)			68,7	67,2	62,1	76,2	90,0
Момент згину (28 днів)			63,3	70,6	63,3	76,2	90,0
Об'ємна вага (14 днів)	г/см ³	не менше 1,6	1,64	1,64	1,648	1,669	1,765
Об'ємна вага (28 днів)			1,67	1,689	1,681	1,669	1,765
Ударна в'язкість (7 днів)	кДж/м ²	не менше 1,4	1,9	1,8	1,87	2,19	2,22
Ударна в'язкість (28 днів)			1,88	1,82	1,87	2,19	2,22

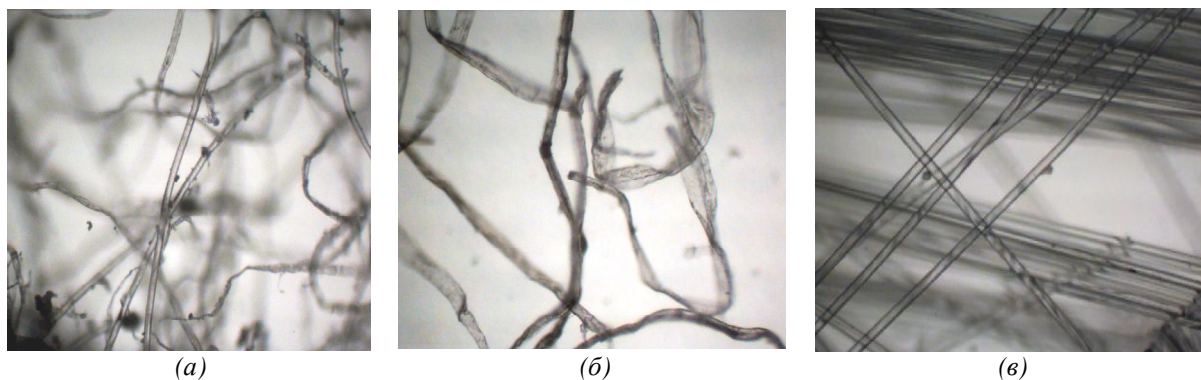


Рис. 1. Мікрофото волокон целюлози, одержаних при подрібненні відходів шпалер (а), та природних волокон паперу (б), та ПВА волокна, що використовуються на ВАТ «Івано-Франківськцемент» для одержання азбестоцементних листів. Розмір волокон целюлози $L = 0,1 - 10$ см, $D = 0,01 - 0,1$ мм. Фото зроблені за допомогою мікроскопа РВ-3320 (з масштабом 1:100).

числі азбесту, а за рахунок значно зниженої ціни на ці целюлозні відходи подрібнення шпалер, в порівнянні з ціною на вказані природні добавки, і навіть азбест, можна отримати значний економічний ефект, та зменшити токсичність та небезпеку використання азбестоцементних листів для оточуючого середовища.

Методом ІЧ-спектроскопії та термічного аналізу було проведено дослідження натуральних целюлозних волокон, що застосовуються на ВАТ «Івано-Франківськцемент» для наповнення листів азбестоцементних листів, а також целюлозних волокон одержаних з відходів очищених від полімерного покриття, які були модифіковані гідрофобізуючими агентами.

Для проведення термічного аналізу спресовані пластини зразків подрібнювали на кусочки і відбирали фракцію 0,5 – 1 мм. Термічні дослідження здійснювали на дериватографі марки Q-1500 фірми МОМ (Угорщина) з комп'ютерною реєстрацією даних в області температур 15 – 1000 °С. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв. Одночасно реєстрували криві ДТА, ТГ і ДТГ.

Спектри дифузного відбиття в інтервалі 4000 – 400 см^{-1} реєстрували з використанням спектрометра Thermo Nicolet Nexus FT-IR (співвідношення зразок : $\text{KBr} = 1 : 10$).

II. Результати та їхнє обговорення

Розпушена целюлоза, одержана з відходів рулонів шпалер ТзОВ «Синтра» м. Калуш, була випробувана на промисловій установці для одержання азбестоцементних листів. Результати фізико-механічних випробувань азбестоцементних листів, вироблених з додаванням волокон целюлози одержаної з відходів виробництва шпалер наведені в табл. 1 (зразки 1, 2, 3 – виготовлені з додаванням целюлози одержаної з відходів шпалер, зразки 4, 5 – одержані за технологією виробництва з використанням звичайних волокон природної целюлози). З табл. 1 видно, що одержані таким чином

листи, хоч і поступаються за фізико-механічними параметрами листам виготовленим зі стандартних матеріалів, проте відповідають і вкладаються в параметри технічних умов для азбестоцементних листів та можуть використовуватися у будівельній промисловості.

Часткове зниження фізико-механічних параметрів азбестоцементних листів представлених в табл. 1, виготовленого на основі целюлозних волокон з відходів подрібнених шпалер, в порівнянні з цементними листами на основі природної целюлози (рис. 1,б), на нашу думку, пов'язане з частковим скороченням довжини волокон целюлози у процесі механічної обробки відходів шпалер на паперовій основі (рис. 1,а), а також з нерегульованим розміщенням самих волокон та залишками в ньому до 5 – 10 % ПВХ частинок (рис. 1,а), в складі азбестоцементних листів, а також неправильною формою волокон в порівнянні з ПВА –волокнами (рис. 1,в), що також використовуються в складі азбестоцементних листів.

Додаткове скорочення довжини, та розшарування целюлозних волокон при їх сухому механічному подрібненні в складі відходів рулонів шпалер підтверджується ІЧ-спектрами (рис. 2) та термогравіметричними ДТА діаграмами (рис. 3) досліджених волокон, одержаних з відходів рулонів шпалер та природних і ПВА волокон, що використовуються для виготовлення листів азбестоцементного шиферу.

Широка смуга поглинання в області 3400 см^{-1} ІЧ-спектру (рис. 2) целюлози пов'язана з валентними коливаннями гідроксильних груп, які включені у водневі зв'язки [7]. Також можна ідентифікувати валентні коливання груп CH_2 та CH полісахаридного кільця в діапазоні 2800 – 2900 см^{-1} . В спектрі целюлози, модифікованої диметилдихлорсилана (ДМДХС), ці валентні коливання накладаються на поглинання груп CH_3 , що входять до диметилсилільного покриття волокон целюлози, це приводить до збільшення інтенсивності смуг поглинання при 2900 см^{-1} за рахунок того, що на поверхню целюлози прививаються додаткові CH_3

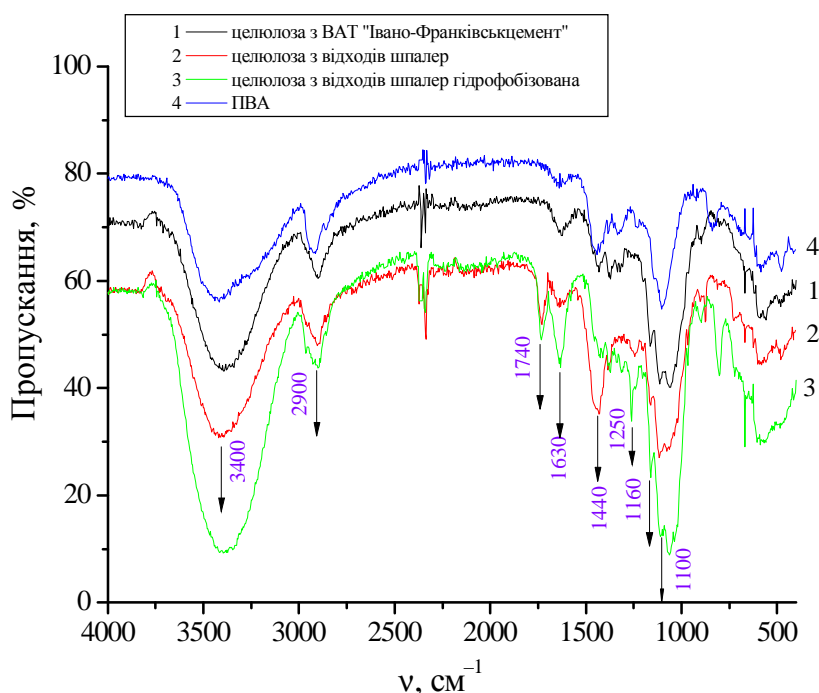
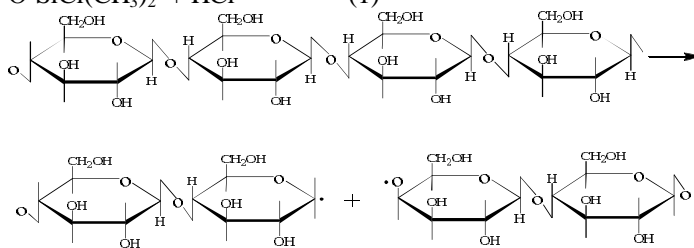
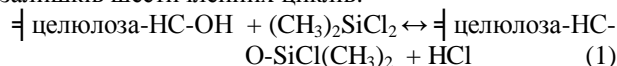


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання волокон: 1 – волокна целюлози, що використовуються для виготовлення азбестоцементних листів; 2 – волокна целюлози одержані переробкою відходів шпалер; 3 – волокна целюлози одержані переробкою відходів шпалер, поверхня яких модифікована кремнійорганічними гідрофобізаторами; 4 – полівінілацетатні волокна, що використовуються для наповнення азбестоцементних листів.

групи при взаємодії модифікатора (ДМДХС), з поверхневими групами целюлози. Коливання С-Н зв'язків також проявляється у спектрі при 1440 cm^{-1} . Зменшення інтенсивності смуги поглинання модифікованої целюлози у порівнянні з немодифікованою може бути пов'язане з заміщенням вуглеводневих радикалів С-Н зв'язків целюлози при проведенні хімічної модифікації ДМДХС.

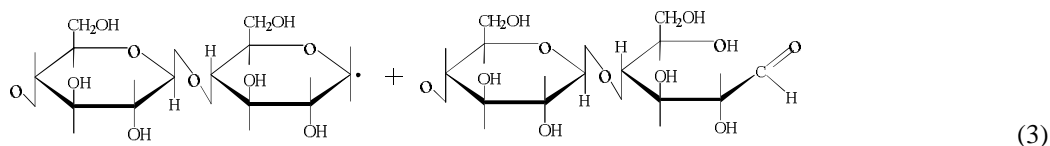
Смугу при 1160 cm^{-1} в ІЧ-спектрі целюлози відносять до валентних коливань С-О-С ефірних зв'язків циклічної структури полісахаридів целюлозних волокон [7], вона для природної не подрібненої целюлози значно інтенсивніша, ніж для подрібнених волокон целюлози (рис. 2), що ймовірно пов'язано з розривом цих зв'язків під час подрібнення целюлози, як показано на схемі реакції № 2. В той же час ця смуга сильно зміщується до 1125 - 1025 cm^{-1} і зростає в інтенсивності на 20 – 30 % при взаємодії модифікатора диметилдихлорсилана з поверхневими целюлозними -С-ОН групами, які утворюються при розриві зв'язків целюлозних залишків шестичленних циклів.



(2)

Смуга при 1100 cm^{-1} відповідає антисиметричним синфазним валентним коливанням піранозного циклу. Водночас смуги поглинання в області 1020 - 1100 cm^{-1} характерні для коливання силіконових зв'язків, що пояснює збільшення інтенсивності смуг поглинання в цій області для целюлози модифікованої диметилдихлорсиланом за схемою реакції № 1. Це ж підтверджує поява смуги поглинання при 1250 cm^{-1} , яка характерна для ефірних зв'язків -С-О-Si-.

В області при 1630 cm^{-1} -1740 cm^{-1} зростає інтенсивність поглинання в спектрі подрібненої целюлози, що спостерігається для карбонільних і карбоксильних груп, які може утворитися при розриві піранозного шестичленного циклу полісахаридів по ефірних зв'язках всередині або зовні циклів (реакція № 2). Ця смуга з'являється у спектрах целюлози одержаної при подрібненні рулонів шпалер, що може свідчити про руйнування хімічних зв'язків целюлозних залишків шестичленних полісахаридних циклів, у процесі механічної обробки целюлози.



Ці ж дані підтверджуються результатами визначення волого- та водопоглинання модифікованих та немодифікованих волокон (табл. 2), а також термогравіметричного аналізу (табл. 3). Зразок целюлози, одержаної з відходів

рулонів шпалер, починає втрачати воду при дегідратації і декарбоксілюванні і при температурах на 5 – 10 °С нижче, ніж зразок природної целюлози (табл. 3, графи 1,1, 1,2, і 1,3), а максимальна швидкість розкладу для целюлози з відходів складає

Таблиця 2

Властивості волокон целюлози одержаних при переробці відходів шпалер (не модифіковані волокна) та цих же волокон з нанесенням кремнійорганічних гідрофобізаторів (немодифіковані волокна)

№	Показник	Немодифіковані волокна	Модифіковані волокна
1	Залишок після прожарювання при 800°С, %	4,051	16,252
2	Вологопоглинання, %	6,2	3,2
3	Вологопоглинання, % по відношенню до початкової маси зразка	520	80

Таблиця 3

Результати термогравіметричного дослідження зразків целюлози та полівінілацетатних волокон

№	Назва показника	Природна целюлоза з ВАТ «Івано-Франківськцемент»	Целюлоза з подрібнених відходів рулонів шпалер	Целюлоза одержана при переробці відходів шпалер з нанесенням кремнійорганічних гідрофобізаторів	Полівінілацетатне волокно з ВАТ «Івано-Франківськ-цемент»
1.	Температурні показники				
1.1	Температура максимальної дегідратації, °С	80	75	85	90
1.2	Температура початку декарбоксілювання та деструкції целюлози, °С	250	240	190	245
1.3	Температура максимальної швидкості декарбоксілювання та деструкції целюлози, °С	325	290	275	360
1.4	Температура максимального обуглення целюлози, °С	450	460	410	430
1.5	Температура закінчення обуглення та деструкції целюлози, °С	480	690	570	600
2	Вагові показники втрат				
2.1	Масові втрати ваги при дегідратації целюлози	8	8	8	4
2.2	Масові втрати ваги від декарбоксілювання та деструкції целюлози	65	45	37	44
2.3	Масові втрати ваги від повної деструкції та обуглення целюлози	99,0	91,5	93,3	100
3	Часові та швидкісні показники				
3.1	Швидкість дегідратації целюлози в мг/хв.	0,82	0,81	0,675	0,50
3.2	Швидкість декарбоксілювання в мг/хв.	2,64	2,34	1,22	1,06
3.3	Швидкість деструкції та обуглення в мг/хв.	1,08	0,53	0,98	1,34
3.4	Середня швидкість розкладу целюлози в мг/хв.	1,16	0,77	0,99	0,90
3.5	Час початку дегідратації целюлози, хв.	5	4	4	4
3.6	Час початку декарбоксілювання целюлози, хв.	16	14	10	16
3.7	Час закінчення обуглення целюлози, хв.	42	66	51	56

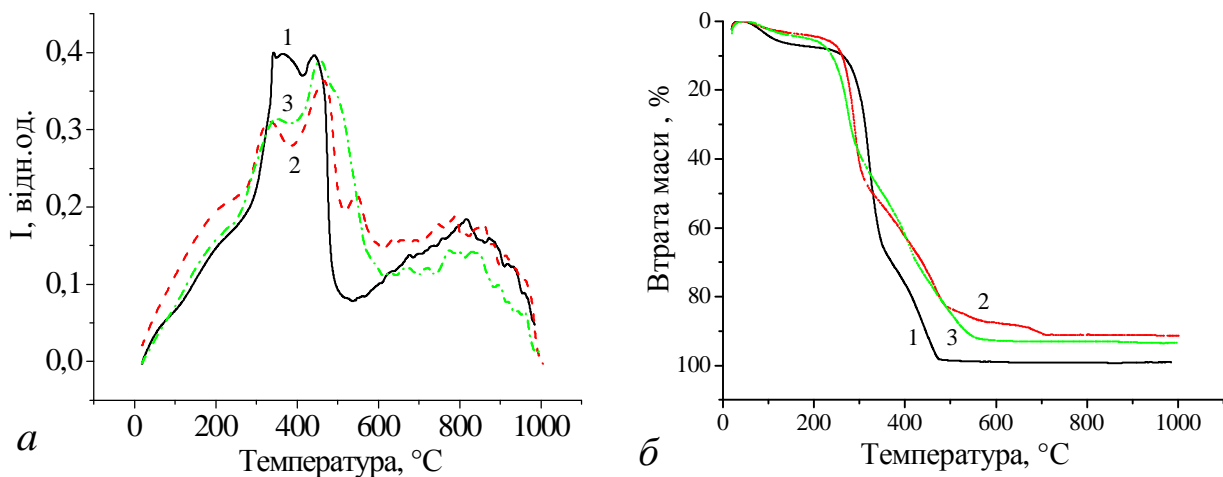


Рис. 3. Криві ДТА (а) та ТГ (б) волокон, що використовувалися для одержання азбестоцементних листів на ВАТ «Івано-Франківськцемент» (целюлоза 1) та волокон одержаних з відходів шпалер (целюлоза 2 – не гідрофобізовані волокна, целюлоза 3 – гідрофобізовані волокна)

290 °C на протигагу 325 °C як у природної целюлози [8]. При цьому масові втрати при декарбоксілюванні у целюлози з відходів на 20 % менші, що дуже сильно відрізняє їх від природної целюлози, де загальні втрати маси досягають 99 %, в той час як для целюлози з відходів вони складають тільки 91 % (табл. 3, графі 2,2, і.2,3). Все це наштовхує на підтвердження нашого припущення про часткову механічну деструкцію целюлозних ланцюгів з розривом хімічних зв'язків при механічному подрібненні целюлозних волокон паперової основи шпалер.

Температури дегідратації, декарбоксілювання та деструкції модифікованої гідрофобізатором целюлози ще більше зменшуються у порівнянні з немодифікованою природною і навіть механічно подрібненою целюлозою шпалер, що пов'язано з невисокою міцністю зв'язку модифікатора з поверхню целюлозного волокна після хімічної обробки [9, 10].

Високе значення кінцевої температури розкладу целюлози з відходів 690 °C (рис. 3) на протигагу 480 °C для природної целюлози, пов'язане з присутністю у них домішок ПВХ покриття, яке складається з полімерної основи, неорганічних наповнювачів карбонату кальцію та диоксиду титану. Неорганічні наповнювачі не розкладаються повністю при нагріванні, що зумовило вищий вміст загального залишку після прожарювання для целюлози одержаної з відходів виробництва шпалер.

Гідрофобізовані зразки після попередньої хімічної обробки мають також нижчі температури декарбоксілювання та деструкції у порівнянні з необробленими, та зразками природної целюлози, що вказує на часткове руйнування структури волокон у процесі гідрофобізації [11].

Висновки

1. Наведений спосіб подрібнення, розділення та фракціонування дає високий ступінь розшарування подрібнених відходів шпалер та однорідність основних двох фракцій, що складаються з полімерного покриття та паперової основи у вигляді розпушених целюлозних волокон.

2. Будова і структура целюлозних волокон змінюється в ході подрібнення паперових рулонів шпалер: вони частково укорочуються, деформуються і деструкують з розривом хімічних зв'язків на поверхні і в структурі целюлозних волокон, що приводить до зміни термохімічних властивостей, які підтверджується зниженням фізико-механічних показників азбестоцементних листів виготовлених на їх основі.

3. Враховуючи проведені дослідження по гідрофобізації, волого- і водопоглинанню волокон розпушеної целюлози, одержаної з подрібнених відходів рулонів шпалер, можна прогнозувати її використання, як армуючого наповнювача, з покращенням цих характеристик в готових виробках, в тому числі в складі азбестоцементних листів.

Воронич О.Л. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Курта С.А. – кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри органічної і аналітичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Сулим І.Я. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник лабораторії оксидних наноконструкцій Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

[1] Sposob pererabotki bumazhnykh othodov: Pat. Ros. Fed. MKI D21B1/00, D21B1/02. A.M. Krjazhev; F.V.Shpakov; A.I.Glazunov. – № 2019607; Zajavl. 04.06.1992; Opubl. 15.09.1994.

- [2] Sposob pererabotki celjulozosoderzhashhih othodov: Pat. Ros. Fed. MKI D21B1/32/ S.B.Efimov; P.S.Osipov; A.E.Gushhin; Artyk Ahmedov; L.A.Galkina. – № 2177060; Zajavl. 29.03.2001; Opubl. 20.12.2001.
- [3] M.V. Vanchakov Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Sovremennye tehnologii i sistemy podgotovki bumazhnoj massy» 55.
- [4] T.M. Krasova. Tverdye bytovye othody 5(59), 42 (2011).
- [5] Sposib utilizacii ta pererobki celjulozovmisnih, paperovih vidhodiv z lakofarbovim pokrittjam: Zajavka na pat. Ukraïni. MKI D21B1/32; D21B1/00; D21B1/02; D21C5/02; B07B1/28. Kurta S.A., Voronich O.L., Mironjuk I.F., Kurta M.S. Zajavka № u2011 10426 dsl 29.08.2011.
- [6] O.O. Strumins'ka, S.A. Kurta, O.L. Voronich, M.S. Kurta. Visnik Prikarpat'skogo nacional'nogo universitetu imeni Vasilja Stefanika. Serija Himija. XIII, 130 (2011).
- [7] R.G. Zhbakov. Infrafrasnye spektry i struktura uglevodov (Nauka i tehnika, 1972).
- [8] A.M. Shur. Vysokomolekuljarnye soedinenija: Uchebnik dlja universitetov. 3-e izd., pererab i dop. (Vysshaja shkola, 1981).
- [9] V.M. Nikitin, A.V. Obolenskaja, V.P. Shhegolev. Himija drevesiny i celljulozy (Lesnaja promyshlennost', Moskva, 1978).
- [10] N. Bajklz, L. Segal. Celljuloza i ejo proizvodnye. Tom 2. Pod redakciej Z.A. Rogovina (Mir, Moskva, 1974).
- [11] Kogerman. J.Thermochemica Acta 93, 425 (1985).

O.L. Voronych¹, S.A. Kurta¹, I.Ya. Sulym²

Physical and Chemical Properties of Cellulose Fibres Obtained From Wallpaper Wastes

¹*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57 Shevchenko str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, luka_le@mail.ru*
²*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov street 17, 03164, Kyiv-164, sulim1981@mail.ru*

Physical and chemical properties of cellulose fibers obtained from recycling wallpapers with PVC cover by removing the polymer coating from the paper were described. Reusing processes of those cellulose fibers was given. Industrial tests of fluff pulp obtained from waste wallpaper were conducted for the manufacture of asbestos cement slate and their impacts on the physical and mechanical characteristics of slate were shown. Methods of differential thermal analyze, infrared spectral and chemical analyzes, and examined using a microscope, cellulose fibers obtained from recycling wallpaper, comparative analysis of their properties with natural cellulose and PVA fibers, which are used in the manufacture of asbestos slate were held.

Key words: wallpaper, recycling, waste, shredding, separation, cellulose fiber, PVC, asbestos, properties.