

УДК 539.233

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.4.157

## **ВЛИЯНИЕ БИОМОДИФИЦИРОВАННОГО КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КАРТОНА**

*О.С. Михайлова, асп.<sup>1</sup>*

*Е.В. Крякунова, канд. биол. наук, доц.<sup>1</sup>*

*А.В. Канарский, д-р техн. наук, проф.<sup>1</sup>*

*Я.В. Казаков, д-р техн. наук, проф.<sup>2</sup>*

*Т.Н. Манахова, канд. техн. наук, асс.<sup>2</sup>*

*Д.А. Дулькин, д-р техн. наук, проф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Россия, 420015; e-mail: olga1.83@mail.ru, alb46@mail.ru

<sup>2</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: j.kazakov@narfu.ru

В целлюлозно-бумажной промышленности крахмал используется в качестве связующего вещества для повышения прочности картона при его поверхностной проклейке, проклейки в массе и как связующее вещество в составе мелованного покрытия. Для повышения показателей физико-механических свойств картона в технологии нередко применяют биомодификацию крахмала. Целью работы явилось изучение влияния биокаталитической обработки крахмала картофельного на показатели физико-механических свойств картона на основе макулатуры. В качестве целлюлозного носителя использовали картон лабораторного изготовления, состоящий на 70 % из листовой полуцеллюлозы и на 30 % из макулатурной массы МС-5Б (ГОСТ 10700–97). В качестве связующего вещества использовали крахмал картофельный, предварительно обработанный ферментами изоамилазой *Pseudomonas amyloclavata* или пуллулазой *Bacillus licheniformis* (*Optimax L-1000*). Образцы картона в виде квадрата с длиной стороны 14 см пропитывали крахмальным клейстером, обработанным ферментами в течение 3 ч при температуре 50 °С и постоянном перемешивании в расчете 200 ед. активности фермента на 1 г сухих веществ. Пропитанные целлюлозные носители высушивали конвективно на пластинах из органического стекла при комнатной температуре. Испытание материалов на растяжение проводили согласно ИСО 1924-2–85 на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину ТС 101-0,56 (г. Иваново) и компьютер. В результате проведенных экспериментов было установлено, что предварительная обработка крахмала ферментом изоамилазой приводит к небольшому увеличению прочностных характеристик картона по сравнению с картоном, пропитанным неферментированным крахмалом, тогда как обработка крахмала пуллулазой снижает практически все исследованные показатели.

*Ключевые слова:* картон, крахмал, изоамилаза, пуллулаза, деформационные характеристики

Одним из основных видов сырья, применяемого в целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) для производства бумажно-картонной

продукции, является макулатура различных марок. Макулатура используется многократно, что приводит к значительной потере бумагообразующих свойств вторичного волокна и, следовательно, продукции из него [2, 3]. Один из экономически выгодных и эффективных в производстве способ повышения прочности и жесткости бумаги из вторичного сырья – добавление в массу связующих веществ [9], в частности крахмала. Крахмал находит широкое применение в ЦБП благодаря своим специфическим свойствам, относительно низкой цене и экологической чистоте. Внесение крахмала в массу снижает пыльность картона, повышает удержание наполнителей, улучшает и стабилизирует гидрофобизирующую проклейку. Одновременно повышаются практически все прочностные свойства картона: сопротивления разрыву, продавливанию, излому, истиранию, а также жесткость, упругость [10]. Другим важным и перспективным направлением использования крахмала в качестве связующего полимера для компонентов пропитываемой композиции является обработка бумаги и картона путем пропитки или поверхностной проклейки [4, 7].

Появляются новые тенденции развития в направлении разработки экологически безопасных технологий – применение в технологических процессах ЦБП ферментных препаратов [8]. Используемые биомодифицированные крахмалы по своим химическим и физическим свойствам подобны более дорогим синтетическим полимерам [1, 6].

При пропитке картона крахмальным клейстером одна часть крахмала впитывается в структуру материала, другая – формирует на поверхности пленку. Ферментативная обработка крахмала изменяет его структуру, и, как следствие, вязкость. Ранее было показано, что обработка ферментными препаратами приводит к значительному снижению вязкости крахмального клейстера. В частности, вязкость клейстера, подвергшегося 3-часовому действию фермента изоамилазы (*Pseudomonas amyloclavata*), уменьшалась в 4 раза относительно исходной, а обработка ферментом пуллулаказы (*Bacillus licheniformis*) снижала этот показатель более чем в 20 раз [5].

Результатом изменения вязкости крахмального клейстера является изменение, во-первых, соотношения впитавшегося и оставшегося на поверхности крахмала, во-вторых, характера связей между крахмалом и целлюлозными волокнами в структуре картона, в-третьих, способности материала сопротивляться прилагаемой нагрузке.

Деформационные свойства материала характеризуют кривые «нагрузка–удлинение», получаемые при испытании образцов материала при растяжении (рис. 1). Анализ диаграмм позволяет сделать вывод о том, что пропитка картона крахмалом изменяет характер его деформирования. Жесткость непропитанного картона (рис. 1, кривая 1) обеспечивается межволоконными силами связи и жесткостью фиксации волокон в структуре. Поэтому для макулатурных образцов максимальная жесткость отмечена не в начале кривой деформирования, а после распрямления волокон. Структура картона, пропитанного крахмалом и содержащего на поверхности крахмальную пленку, обеспечивает

повышенную жесткость при растяжении уже на начальном участке деформирования (рис. 1, кривые 2–4) за счет увеличения количества водородных связей между волокнами целлюлозы и гидроксильными группами крахмала. Дополнительный вклад в жесткость структуры вносит крахмальная пленка на поверхности картона, после разрушения которой при деформациях выше 0,1 мм резко снижается жесткость образца, что выражается в снижении угла наклона кривых деформирования.

Модификация крахмала изоамилазой (рис. 1, кривая 3) приводит к снижению начальной жесткости структуры из-за изменения соотношения количества крахмала внутри структуры и на поверхности. Некоторое снижение жесткости такого композиционного материала сопровождается увеличением растяжимости и, соответственно, динамической прочности.

Модификация крахмала пуллулазой (рис. 1, кривая 4) приводит не только к сохранению начальной жесткости структуры за счет пленки на поверхности, но и к снижению жесткости в области замедленно-упругих деформаций и в зоне предразрушения, а также к снижению растяжимости.

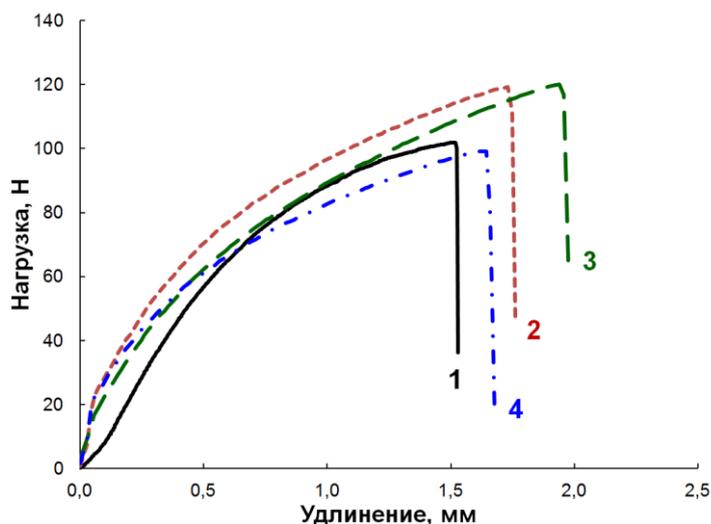


Рис. 1. Влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на деформационное поведение картона при растяжении: 1 – картон без пропитки (контроль); 2 – пропитка неферментированным крахмалом; 3 – крахмалом, обработанным изоамилазой; 4 – пуллулазой

Прочностные и деформационные характеристики картона, пропитанного крахмалом картофельным после ферментативной обработки, представлены в таблице.

**Изменение прочностных и деформационных свойств образцов картона после пропитки крахмалом картофельным**

Свойства материала	Картон без пропитки (1)	Картон, пропитанный крахмалом		
		неферментированным (2)	ферментированным	
			изоамилазой (3)	пуллула-назой (4)
Толщина, мкм	262	283	359	324
Масса м <sup>2</sup> , г	119	140	140	136
Максимальная нагрузка, Н	102	119	120	99
Деформация при максимальной нагрузке, %	3,04	3,46	3,88	3,25
Максимальное напряжение, МПа	25,9	28,1	22,3	20,4
Предел упругости, МПа	7,24	5,39	3,52	4,67
Начальный модуль упругости, МПа	2240	4650	1750	3480
Модуль упругости в области предразрушения, МПа	180	300	250	210
Работа разрушения, МДж	101,5	144,4	157,5	114,3
Жесткость при растяжении, кН/мм	17,6	39,5	18,8	33,8

Примечание. Здесь и далее, в табл. 2, в скобках приведен номер образца.

В результате проведенных испытаний было установлено, что пропитка картона крахмалом картофельным приводит к повышению прочностных и деформационных характеристик получаемых композитных материалов независимо от наличия предварительной ферментативной обработки крахмала.

При пропитке картона неферментированным крахмалом картофельным повышается начальный модуль упругости на 55 % по сравнению с непропитанным картоном. В меньшей степени возрастают работа разрушения и жесткость при растяжении. В свою очередь рост максимальной нагрузки не превышал 15 %.

Предварительная ферментативная обработка крахмала картофельного изоамилазой перед пропиткой картона также приводит к увеличению некоторых показателей физико-механических свойств получаемых материалов относительно непропитанного картона. В частности, увеличение работы разрушения составило 55 %, деформации при максимальной нагрузке и жесткости при растяжении – 5 и 30 % соответственно. Однако наблюдалось снижение максимального напряжения и модуля упругости на 15 и 20 % соответственно.

Пропитка картона крахмалом, предварительно обработанным пуллула-назой, также приводит к повышению практически всех деформационных показателей композитных материалов относительно необработанного целлюлозного носителя. В результате обработки происходит увеличение работы разрушения, деформации при максимальной нагрузке, модуля упругости в области предразрушения и жесткости при растяжении соответственно на 10, 5, 15 и 90 % по сравнению с непропитанным картоном. Однако этот картон

обладал менее высокими деформационными характеристиками по таким показателям, как деформация при максимальной нагрузке и максимальное напряжение, по сравнению с картоном, пропитанным как неферментированным крахмалом, так и крахмалом, обработанным изоамилазой.

Основываясь на анализе результатов испытаний физико-механических свойств материалов на основе картона и крахмала картофельного (рис. 1, 2), можно утверждать, что пропитка картона крахмалом картофельным приводит к повышению общей жесткости структуры целлюлоза–крахмал. Подобное увеличение жесткости структуры возникает вследствие усиления межволоконных сил связей между отдельными волокнами целлюлозы из-за образования дополнительных связей между волокнами целлюлозы и гидроксильными группами крахмала.

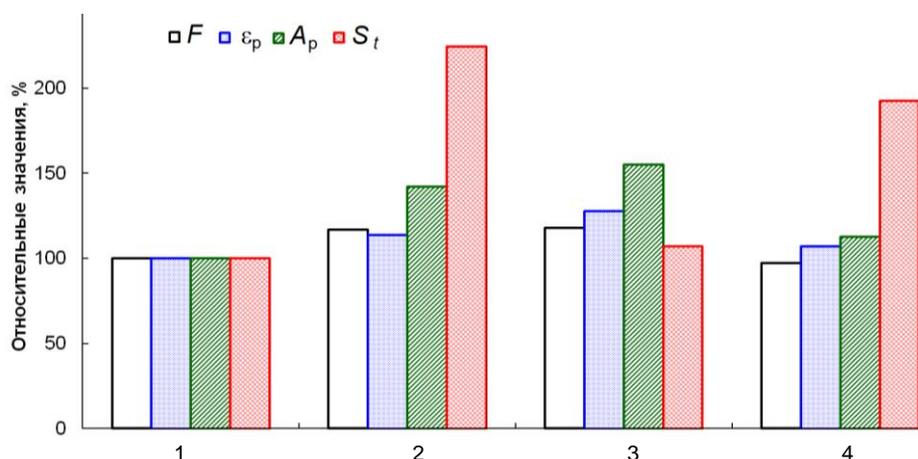


Рис. 2. Влияние способа обработки крахмала картофельного на деформационные и прочностные свойства образцов картона после пропитки, % от контроля: 1 – контроль; 2 – пропитка неферментированным крахмалом; 3 – крахмалом, обработанным изоамилазой; 4 – пуллулазой ( $F$  – максимальная нагрузка;  $\varepsilon_p$  – деформация при максимальной нагрузке;  $A_p$  – работа разрушения;  $S_t$  – жесткость при растяжении)

Однако наличие предварительной ферментативной обработки крахмала оказывает различное влияние на деформационные свойства получаемых материалов в зависимости от природы используемого фермента. Предварительная обработка крахмала изоамилазой приводит к небольшому увеличению прочностных характеристик картона по сравнению с картоном, пропитанным неферментированным крахмалом, тогда как обработка крахмала пуллулазой снижает практически все анализируемые показатели.

Подобное явление можно объяснить тем, что при клейстеризации происходит высвобождение амилозы из гранул крахмала, что делает доступными для расщепления молекулы амилопектина. Скорее всего, крахмал, взятый для

исследования, имел в своем составе сильно разветвленный амилопектин. Вероятно, более короткие олигомеры способны встроиться между волокнами целлюлозы, что способствует нарушению первоначальной структуры и некоторому снижению прочностных характеристик. Поэтому при пропитке картона крахмальным клейстером, предварительно обработанным пуллуланазой, которая предпочтительней отщепляет короткие олигомеры (менее 3 остатков глюкозы), получаемые материалы обладали менее выраженными деформационными показателями по сравнению с образцами, пропитанными крахмалом после предварительной обработки изоамилазой, отщепляющей более длинные олигосахара [1]. В процессе сушки картона, пропитанного крахмалом картофельным, происходит формирование надмолекулярной структуры композитного материала, возникают постоянные связи между картоном и крахмалом. В мягких условиях сушки при комнатной температуре происходит относительно равномерная и полная релаксация внутренних напряжений получаемого материала, сопровождающая переход крахмала из вязкотекучего в стеклообразное состояние.

Таким образом, предварительная биокаталитическая обработка крахмала ферментом изоамилазой позволяет в наибольшей степени улучшить основные деформационные и прочностные характеристики пропитанного крахмалом картона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белых Е.В., Кокшаров А.В., Сивкова М.А., Кузьмина Н.А., Новожилов Е.В.* Определение влияния ферментных препаратов на вязкость крахмального клея // Биотехнологии в химико-лесном комплексе: матер. междунар. науч. конф. (Архангельск, 11-12 сент. 2014 г.). Архангельск: ИД САФУ, 2014. С. 78–80.
2. *Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И.* Современное состояние и перспективы использования вторичного волокна из макулатуры в мировой и отечественной индустрии бумаги. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2007. 1118 с.
3. *Дулькин Д.А., Спиридонов В.А., Комаров В.И., Блинова Л.А.* Свойства целлюлозных волокон и их влияние на физико-механические характеристики бумаги и картона / Под ред. В.И. Комарова. Архангельск: Изд-во САФУ, 2011. 176 с.
4. *Закирова А.Ш., Канарский А.В., Сидоров Ю.Д.* Влияние биополимеров на физико-механические свойства пленок // Пищевая пром-сть. 2012. № 6. С. 18–19.
5. *Крякунова Е.В., Михайлова О.С., Канарский А.В., Казаков Я.В.* Влияние вязкости крахмала картофельного на физико-механические свойства волокнистых материалов // Вестн. КНИТУ. 2014. Т. 17. С. 173–176.
6. *Максанова Л.А., Аюрова О.Ж.* Полимерные соединения и их применение: учеб. пособие. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2004. 356 с.
7. *Махотина Л.Г., Аким Э.Л.* Технология тароупаковочных видов бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГТУРП, 2004. 112 с.
8. *Новожилов Е.В.* Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: моногр. Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. 364 с.
9. *Фляте Д.М.* Технология бумаги. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 440 с.

10. Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГТУРП, 2013. 153 с.

Поступила 15.02.16

UDC 539.233

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.4.157

### **The Influence of Modified Potato Starch on the Cardboard Deformation and Strength Properties**

*O.S. Mikhaylova<sup>1</sup>, Postgraduate Student*

*E.V. Kryakunova<sup>1</sup>, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor*

*A.V. Kanarskiy<sup>1</sup>, Doctor of Engineering Sciences, Professor*

*Ya.V. Kazakov<sup>2</sup>, Candidate of Engineering Sciences*

*T.N. Manakhova<sup>2</sup>, Candidate of Engineering Sciences, Assistant*

*D.A. Dul'kin<sup>2</sup>, Doctor of Engineering Sciences, Professor*

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, K. Marx str., 68, Kazan, 420015, Russian Federation; e-mail: olga1.83@mail.ru, alb46@mail.ru

<sup>2</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: j.kazakov@narfu.ru

Starch is used as a binder for increasing the surface sized and internal sized cardboard strength and as a binder in the clay-coating composition in the pulp and paper industry (PPI). To improve the physical and mechanical cardboard properties in technology the modification of starch is frequently used. The work objective was to study the effect of biocatalytic treatment of potato starch on the physical and mechanical cardboard properties based on recycled paper. The laboratory-made cardboard, consisting of 70 % hardwood hemicellulose and of 30 % MS-5B (GOST 10700-97) wastepaper, was used as the cellulose carrier. As the binder was used potato starch, pretreated with enzymes *Pseudomonas amyloclavata* isoamylase or *Bacillus licheniformis* pullulanase (Optimax L-1000). The square formed cardboard samples with a side length of 14 cm were impregnated with enzyme-pretreated starch paste, counting 200 units of enzyme activity per 1 g of dry matter for 3 hours at 50 °C and constant stirring. The impregnated cellulosic carriers were dried convectively on plates of organic glass at room temperature. The stretching test of materials was performed according to ISO 1924-2-85 in a laboratory test facility that included tensile testing machine TC 101-0,5b (Ivanovo) and the computer. The experiments demonstrated that pretreatment of starch with isoamylase enzyme led to a slight increasing in cardboard strength properties in comparison with cardboard, impregnated with non-fermented starch, whereas starch treatment with pullulanase enzyme, on the contrary, led to a reduction of almost all of the analyzed parameters.

**Keywords:** cardboard, starch, isoamylase, pullulanase, deformation characteristics.

REFERENCES

1. Belykh E.V., Koksharov A.V., Sivkova M.A., Kuz'mina N.A., Novozhilov E.V. Opredelenie vliyaniya fermentnykh preparatov na vyazkost' krakhmal'nogo kleya [Determination of the Enzymatic Agents Influence on the Starch Glue Viscosity]. *Biotekhnologii v khimiko-lesnom komplekse: mater. mezhdunar. nauch. konf. (Arkhangel'sk, 11-12 sent. 2014 g.)*. [Proc. Int. Sci. Conf. "Biotechnology in the Chemical-Forestry Complex" (Arkhangelsk, September 11–12, 2014)]. Arkhangelsk, 2014, pp. 78–80.
2. Dul'kin D.A., Spiridonov V.A., Komarov V.I. *Sovremennoe sostoyanie i perspektivy ispol'zovaniya vtorichnogo volokna iz makulatury v mirovoy i otechestvennoy industrii bumagi* [The Current State and Prospects for Using of Recycled Fiber from Waste Paper in the World and Domestic Paper Industry]. Arkhangelsk, 2007. 1118 p.
3. Dul'kin D.A., Spiridonov V.A., Komarov V.I., Blinova L.A. *Svoystva tsellyuloznykh volokon i ikh vliyanie na fiziko-mekhanicheskie kharakteristiki bumagi i kartona* [Properties of Cellulosic Fibers and Their Influence on the Physical and Mechanical Properties of Paper and Cardboard]. Ed. by V.I. Komarov. Arkhangelsk, 2011. 176 p.
4. Zakirova A.Sh., Kanarskiy A.V., Sidorov Yu.D. Vliyanie biopolimerov na fiziko-mekhanicheskie svoystva plenok [The Effect of Biopolymers on the Films Physical and Mechanical Properties]. *Pishchevaya promyshlennost'* [Food Processing Industry], 2012, no. 6, pp. 18–19.
5. Kryakunova E.V., Mikhaylova O.S., Kanarskiy A.V., Kazakov Ya.V. Vliyanie vyazkosti krakhmala kartofel'nogo na fiziko-mekhanicheskie svoystva voloknistykh materialov [The Influence of Potato Starch Viscosity on the Physical and Mechanical Properties of Fibrous Materials]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, pp. 173–176.
6. Maksanova L.A., Ayurova O.Zh. *Polimernye soedineniya i ikh primenenie: ucheb. posobie* [The Polymeric Compounds and Their Use]. Ulan-Ude, 2004. 356 p.
7. Makhotina L.G., Akim E.L. *Tekhnologiya taroupakovochnykh vidov bumagi i kartona: ucheb. posobie* [The Technology of Paper and Cardboard Packaging Types]. St. Petersburg, 2004. 112 p.
8. Novozhilov E.V. *Primenenie fermentnykh tekhnologiy v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti: monogr.* [The Use of Enzyme Technologies in the Pulp and Paper Industry]. Arkhangelsk, 2013. 364 p.
9. Flyate D.M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper Technology]. Moscow, 1988. 440 p.
10. Khovanskiy V.V., Dubovyy V.K., Keyzer P.M. *Primenenie khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona: ucheb. posobie* [The Use of Chemical Additives in the Paper and Cardboard Production]. St. Petersburg, 2013. 153 p.

Received on February 15, 2016