

УДК 676.26

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.5.150

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССА БИОРАЗЛОЖЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕШОЧНОЙ БУМАГИ*

А.И. Назмиева, асп.

М.Ф. Галиханов, д-р техн. наук, проф.

Л.Р. Мусина, канд. техн. наук

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Республика Татарстан, Россия, 420015;

e-mail: mgalikhanov@yandex.ru, L.musina@yandex.ru, nazmievaalsu@yandex.ru

В работе исследованы механические свойства немодифицированной и модифицированной мешочной бумаги (с поверхностной обработкой крахмальным или полилактидным покрытиями и униполярным (отрицательным) коронным разрядом), изучен процесс их биоразложения. Полимерное покрытие наносили раствором методом, обработку в поле отрицательного коронного разряда проводили при подаваемом на электрод напряжении 30 кВ в течение 30 с. Исследование мешочной бумаги показало увеличение ее прочностных характеристик при нанесении полимерных покрытий. После обработки целлюлозно-бумажных материалов в поле отрицательного коронного разряда незначительно уменьшилась прочность в продольном (машинном) направлении и увеличилась в поперечном. Полагаем, что снижение механических свойств связано с ослаблением волокон вследствие деструкции макромолекул целлюлозы, а возрастание прочности происходит благодаря упрочнению сил связи между волокнами. Биоразлагаемость целлюлозно-бумажных материалов определяли аэробным разложением (компостированием, когда разложение органических веществ идет с потреблением свободного кислорода или воздуха). Исследования показали, что мешочная бумага полностью разлагается после 3 мес. При нанесении на нее полилактидного покрытия срок биоразложения сокращается до 2,5 мес., крахмального – до 1,5 мес. Обработка целлюлозно-бумажных материалов в коронном разряде еще более ускорила процесс биоразложения: для мешочной бумаги и бумаги с крахмальным покрытием – до 1,5 мес., для бумаги с полилактидным покрытием – до 2 мес.

Ключевые слова: мешочная бумага, полилактид, крахмал, униполярный коронный разряд, биоразложение.

* Выражается благодарность инновационно-технологическому центру «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Для цитирования: Назмиева А.И., Галиханов М.Ф., Мусина Л.Р. Изучение физико-механических свойств и процесса биоразложения модифицированной мешочной бумаги // Лесн. журн. 2017. № 5. С. 150–158. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.5.150

Введение

Среди целлюлозно-бумажных материалов (ЦБМ), используемых в упаковочной промышленности, по объему выпуска и потребления одно из основных мест занимает мешочная бумага, к основным преимуществам которой можно отнести высокие прочностные характеристики, легкость, дешевизну и доступность сырья, удобство при эксплуатации и транспортировке [9]. Однако она имеет и существенный недостаток – низкую механическую прочность в увлажненном состоянии. Также при длительных перевозках наблюдается появление трещин и разрывов бумаги, которые приводят к нарушению целостности упаковки и упакованного продукта. Это значительно сокращает ее сферу применения в тех случаях, когда важно сохранение прочности упаковки при большой массе затариваемого продукта и воздействии динамических нагрузок.

Для повышения качества ЦБМ и расширения возможности их использования применяют, например, ламинирование полиэтиленом, полипропиленом, поверхностную обработку парафиновыми, клеевыми композициями и др. [8, 9]. Но при этом снижается способность материалов к биоразложению, так как входящие в их состав синтетические полимеры практически не ассимилируются микрофлорой почвы [6]. Для улучшения свойств мешочной бумаги можно предложить ее поверхностную обработку биоразлагаемыми L-полилактидом (ПЛА) или кукурузным крахмалом. ПЛА получают из возобновляемого растительного сырья, он обладает физико-механическими свойствами, не уступающими традиционным синтетическим полимерам, перерабатывается в изделия всеми методами переработки пластмасс. Крахмал является полисахаридом и входит в состав большинства видов бумаги, в том числе в мешочную. Известны работы, в которых показано, что те или иные свойства ЦБМ могут быть улучшены за счет воздействия физических полей различной природы [1–5, 7, 10, 15], к их числу относится униполярный коронный разряд [7, 15].

Цель настоящей работы – оценка биоразлагаемости и определение показателей физико-механических свойств мешочной бумаги, модифицированной с помощью полимерных покрытий и отрицательного коронного разряда.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны мешочная бумага марки М-78 (ГОСТ 2228–81) плотностью 78 г/м², кукурузный крахмал и L-полилактид. Следует отметить, что ПЛА и кукурузный крахмал являются биологически разлагаемыми материалами [11, 13, 14].

Для нанесения покрытия на поверхность мешочной бумаги использовали 3 %-й раствор ПЛА в хлороформе. Толщина нанесенного покрытия составляла 1,5...2,0 мкм. Крахмальный клейстер готовили на водяной бане при температуре 95 °С и постоянном перемешивании до образования однородной массы при следующем соотношении, г: крахмал : вода : глицерин =

= 4,75 : 10,00 : 0,16. Нанесение покрытия на поверхность бумаги осуществляли с помощью валика. Толщина крахмального покрытия – 6 мкм. Материалы с поверхностной обработкой охлаждали при комнатной температуре.

После нанесения покрытия и испарения растворителя часть образцов подвергали электретированию в отрицательном коронном разряде. Для этого образцы помещали в коронирующую ячейку с электродом, состоящим из 196 заостренных игл, равномерно расположенных по площади 49 см² в виде квадрата. Подаваемое на него в течение 30 с напряжение – 30 кВ (рис. 1).

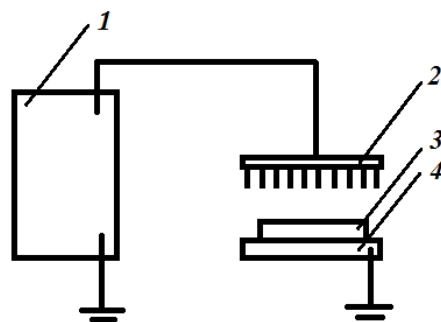


Рис. 1. Схема коронатора: 1 – источник высокого напряжения, 2 – коронирующий электрод, 3 – образец, 4 – заземленный электрод

Показатели механических свойств образцов определяли на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину ТС 101-0,5 (г. Иваново) и ПЭВМ, биоразлагаемость целлюлозно-бумажных материалов – по ГОСТ Р 54530–2011 аэробным разложением (компостированием) – разложением органических веществ с потреблением свободного кислорода или воздуха. При этом одну часть образцов располагали на поверхности почвы, другую – на некоторой глубине. Периодически почву увлажняли. Не реже чем 1 раз в 2 недели образцы извлекали для оценки их внешнего вида и анализа произошедших с ними изменений.

Результаты исследования и их обсуждение

На первом этапе исследований определяли показатели физико-механических свойств мешочной бумаги после обработки поверхности крахмальным и полилактидным покрытием, а также униполярным (отрицательным) коронным разрядом.

Для анализа влияния покрытий на показатели механических свойств мешочной бумаги при воздействии растягивающих нагрузок использовали следующие базовые характеристики: напряжение при разрушении σ_p , разрывную длину L , жесткость при растяжении E . Оказалось, что применение ПЛА и кукурузного крахмала для поверхностной обработки этого вида ЦБМ позволяет улучшить целый комплекс свойств (см. таблицу).

**Показатели физико-механических свойств
образцов немодифицированной и модифицированной мешочной бумаги**

Образец М-78	σ_p , МПа		L , м		E , кН/м	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD
Исходный (без покрытия)	50,1/–	25,5/+6	8500/–	4400/+5	570/+4	260/+12
С покрытием:						
ПЛА	55,9/–12	27,6/+7	8950/–6	4550/–	620/–5	310/–
крахмал	51,1/–	26,2/–	8400/–7	4100/–	550/–9	240/–

Примечания. 1. MD – машинное направление, CD – противоположное машинному направлению. 2. В знаменателе приведены данные, полученные при обработке в поле отрицательного коронного разряда (%), в числителе – без обработки полем.

Нанесение ПЛА повышает прочность в машинном направлении на 12 %, в поперечном машинному – на 8 %. Крахмальное покрытие на поверхности бумажного листа способствует незначительному увеличению прочности как в машинном, так и в поперечном направлениях. Прочность бумажного листа зависит не только от прочности исходных волокон и прочности связи между ними. При действии усилия разрыв материала идет по слабому месту, в частности разрываются связи между волокнами, частично и сами волокна. Слабыми местами могут служить дефекты и микронеоднородности (микротрещины, микропоры и т. п.) в структуре материала. Нанесение покрытий значительно уменьшает количество этих дефектов, за счет чего увеличивается механическая прочность материала, что и наблюдается при использовании крахмального и ПЛА покрытий.

Сравнение прочностных характеристик исходных образцов и образцов, обработанных в поле отрицательного коронного разряда, показало эффективность применения данного метода упрочнения для поперечного направления бумаги. Объяснение этого явления видится в следующем. При воздействии постоянного коронного разряда на мешочную бумагу происходит ориентация сегментов макромолекул целлюлозы и ПЛА в электрическом поле. Перемещение волокон способствует их взаимному сближению, установлению новых контактов и, как следствие, повышению степени уплотнения листа. За счет возрастания потенциала двойного электрического слоя на поверхности волокон под действием носителей заряда, инжектируемых в бумагу при обработке в коронном разряде, происходит усиление связей между свободными поверхностными гидроксильными группами целлюлозных волокон.

Упрочнение структуры бумажного листа во многом базируется на установлении водородных связей между волокнами, однако реализация сил электростатических связей между волокнами также играет немаловажную роль. Воздействие коронного заряда повышает вклад влияния электростатических связей в установление контактов между волокнами.

В ряде случаев для машинного направления бумаги наблюдается незначительное уменьшение механической прочности в процессе обработки образцов в коронном разряде, происходит бомбардировка поверхности образованной пленки полимерного покрытия ионами и электронами. В результате этого часть полимерных цепей превращается в макрорадикалы, наличие которых приводит как к окислению поверхности, так и к частичной деструкции макромолекул полимера. Это подтверждается данными работы [8], в которой показано, что молекулярная масса полимеров уменьшается с увеличением действия электрического поля.

На втором этапе исследовали биоразлагаемость мешочной бумаги.

Полученные результаты (рис. 2) показали, что исходные (без покрытия) образцы мешочной бумаги недолго сохраняют свою целостность при захоронении и полностью разлагаются через 3 мес. У образцов с ПЛА покрытием биоразложение начинается с краев, пленки теряют четкие границы, появляются трещины и т. д., полное биоразложение наблюдается через 2,5 мес. Полное биоразложение для мешочной бумаги с крахмальным покрытием отмечалось через 1,5 мес. Для мешочной бумаги, обработанной в поле коронного разряда, биоразложение идет быстрее, чем для исходной бумаги. Ускоренное разложение мешочной бумаги с крахмальным покрытием вполне объяснимо: крахмал является хорошей питательной средой для микроорганизмов почвы. Не случайно крахмал добавляют в синтетические полимеры для придания им биоразлагаемости [3, 6, 12].

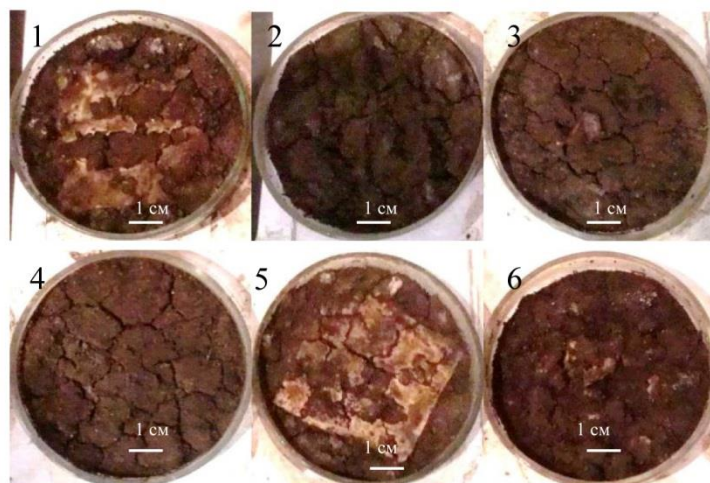


Рис. 2. Образцы мешочной бумаги через 1,5 мес. хранения на поверхности почвы: 1 – без обработки; 2 – обработанная в поле отрицательного коронного разряда; 3 – с крахмальным покрытием; 4 – с крахмальным покрытием, обработанная в поле отрицательного коронного разряда; 5 – с ПЛА покрытием; 6 – с ПЛА покрытием, обработанная в поле отрицательного коронного разряда

Обработка материалов в поле коронного разряда ускоряла процесс био-разложения. Так, мешочная бумага, обработанная в поле коронного разряда, разлагается в течение 1,5 мес., бумага с ПЛА покрытием – через 2 мес., бумага с крахмальным покрытием – через 1,5 мес. Это еще раз подтверждает правильность приведенных выше предположений о начале деструкции волокон мешочной бумаги под действием поля отрицательного коронного разряда. Данное явление облегчает ассимиляцию исследуемых материалов микроорганизмами почвы.

Заключение

1. При нанесении полимерного покрытия на мешочную бумагу увеличиваются ее показатели физико-механических свойств: напряжение при разрушении, разрывная длина, жесткость при растяжении.

2. Обработка ЦБМ в поле отрицательного коронного разряда незначительно уменьшает прочность в продольном (машинном) направлении и увеличивает в поперечном. Снижение показателей связано с ослаблением волокон вследствие деструкции макромолекул целлюлозы. Рост прочности происходит благодаря упрочнению сил связи между волокнами.

3. При модифицировании мешочной бумаги полилактидным или крахмальным покрытиями и электретирувании униполярным коронным разрядом улучшается биоразлагаемость, что связано с природой полимеров и частичной деструкцией макромолекул целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вураско А.В., Фролова Е.И., Стоянов О.В. Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недревесного растительного сырья // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17, № 1. С. 41–43.

2. Гайнанова Г.А., Галиханов М.Ф., Мусина Л.Р., Назмиева А.И., Тюрикова В.В. Влияние поверхностной обработки мешочной бумаги полилактидным покрытием и коронным разрядом на ее барьерные свойства // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2016. Т. 19, № 14. С. 119–122.

3. Галиханов М.Ф., Жигаева И.А., Миннахметова А.К., Дебердеев Р.Я., Муслимова А.А. Электретные свойства композиций сополимеров этилена с винилацетатом с крахмалом // Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2009. № 79. С. 115–119.

4. Галиханов М.Ф., Мусина Л.Р. Изменение показателей физико-механических свойств гофрокартона при его покрытии полиэтиленом // Лесн. журн. 2012. № 5. С. 143–148. (Изв. высш. учеб. заведений).

5. Жолнерович Н.В., Черная Н.В., Лях К.А. Исследование прочностных свойств мешочной бумаги // Тр. БГТУ. Сер. 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2008. Т. 1, № 4. С. 280–283.

6. Карпунин И.И., Кузьмич В.В., Балабанова Т.Ф. Классификация биологически разлагаемых полимеров // Наука и техника. 2015. № 5. С. 53–59.

7. Перепелкина А.А., Галиханов М.Ф., Мусина Л.Р. Влияние термической обработки и электрофизического воздействия на сопротивление продавливанию целлюлозно-бумажного материала // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2013. Т. 16, № 7. С. 113–114.
8. Рагимов Я.Г., Абасов С.А., Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М., Эльмира Джалал Кызы. Исследование деструктивных процессов в полиэтилене, происходящих под действием электрического поля // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1982. Т. 24, № 6. С. 406–409.
9. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб.: Политехника, 2006. 499 с.
10. Azharonok V.V., Filatova I.I., Voshchula I.V., Dlugunovich V.A., Tsaryuk O.V., Gorzhanova T.N. Change in the Optical Properties of Paper when Exposed to the Magnetic Component of a High-Frequency Electromagnetic Field // Journal of Applied Spectroscopy. 2007. Vol. 74, no. 4. Pp. 465–471.
11. Choi S.-G., Kerr W.L. Swelling Characteristics of Native and Chemically Modified Wheat Starches as a Function of Heating Temperature and Time // Starch. 2004. Vol. 56, iss. 5. Pp. 181–189.
12. Galikhanov M.F., Zhigaeva I.A., Minnakhmetova A.K., Deberdeev R.Ya. Biodegradability of Electret Polymer Materials // Russian Journal of Applied Chemistry. 2008. Vol. 81, no. 7. Pp. 1258–1261.
13. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing Technologies for Poly (Lactic Acid) // Progress in Polymer Science. 2008. Vol. 33, iss. 8. Pp. 820–852.
14. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable Polymers as Biomaterials // Progress in Polymer Science. 2007. Vol. 32, iss. 8-9. Pp. 762–798.
15. Perepelkina A.A., Galikhanov M.F., Musina L.R. Effect of Unipolar Corona Discharges on Properties of Pulp-and-Paper Materials // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2015. Vol. 51, no. 2. Pp. 138–142.

Поступила 02.04.17

UDC 676.26

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.5.150

Physical and Mechanical Properties and the Process of Biodegradability of Modified Sack Paper

A.I. Nazmieva, Postgraduate Student

M.F. Galikhanov, Doctor of Engineering Sciences, Professor

L.R. Musina, Candidate of Engineering Sciences

Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa, 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russian Federation; e-mail: mgalikhanov@yandex.ru, L.musina@yandex.ru, nazmievaalsu@yandex.ru

For citation: Nazmieva A.I., Galikhanov M.F., Musina L.R. Physical and Mechanical Properties and the Process of Biodegradability of Modified Sack Paper. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2017, no. 5, pp. 150–158. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.5.150

The paper studies the mechanical properties unmodified and modified sack paper (with the surface treatment with starch or polylactide coatings and unipolar (negative) corona discharge) and the process of their biodegradability. The polymer coating is applied by a solution method; the processing in the negative corona discharge field is carried out with a voltage of 30 kV applied to the electrode for 30 seconds. The study of sack paper shows an increase of its strength characteristics when applying polymer coatings. The strength in the longitudinal (machine) direction decreases slightly and increases in the transverse direction after the processing of pulp and paper materials in the field of negative corona discharge. The decrease of mechanical properties is due to the fibers weakening because of the destruction of cellulose macromolecules, and the strength enhancement is due to the hardening of the bonding strength between the fibers. Biodegradability of pulp and paper materials is determined by the aerobic decomposition method (composting, when the decomposition of organic substances proceeds with the consumption of free oxygen or air). Sack paper completely decomposes after 3 months. When a polylactide coating is applied on it, the biodegradation period is reduced to 2.5 months, for the starch coating – 1.5 months. The processing of pulp-and-paper materials in corona discharge accelerates the process of biodegradation: for sack paper and paper with starch coating – up to 1.5 months, for paper with polylactide coating – up to 2 months.

Keywords: sack paper, polylactide, starch, unipolar corona discharge, biodegradability.

REFERENCES

1. Vurasko A.V., Frolova E.I., Stoyanov O.V. Povyshenie sorbtionnykh svoystv tekhnicheskoy tsellyulozy iz nedrevesnogo rastitel'nogo syr'ya [Increase of Sorption Properties of Technical Pulp from Non-Wood Vegetable Raw Materials]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 1, pp. 41–43.
2. Gaynanova G.A., Galikhanov M.F., Musina L.R., Nazmieva A.I., Tyurikova V.V. Vliyaniye poverkhnostnoy obrabotki meshochnoy bumagi polilaktidnym pokrytiem i koronnym razryadom na ee bar'ernyye svoystva [Influence of Surface Treatment of Sack Paper by Polylactide Coating and Corona Discharge on Its Barrier Properties]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2016, vol. 19, no. 14, pp. 119–122.
3. Galikhanov M.F., Zhigayeva I.A., Minnakhmetova A.K., Deberdeev R.Ya., Muslimova A.A. Elektretnyye svoystva kompozitsiy sopolimerov etilena s vinilatsetatom s krakhsyalom [Electret Properties of Composite of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer with Amylase]. *Izvestiya Rossiyskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A.I. Gertsena* [Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Science], 2009, no. 79, pp. 115–119.
4. Galikhanov M.F., Musina L.R. Izmeneniye pokazateley fiziko-mekhanicheskikh svoystv gofrokartona pri ego pokrytii polietilenom [Change of Physical-and-Mechanical Properties of Corrugated Board Covered with Polyethylene]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2012, no. 5, pp. 143–148.
5. Zholnerovich N.V., Chernaya N.V., Lyakh K.A. Issledovaniye prochnostnykh svoystv meshochnoy bumagi [Study Strength Properties of Sack Paper]. *Trudy BGTU. Ser. 4: Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* [Proceedings of

BSTU. Ser. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology], 2008, vol. 1, no. 4, pp. 280–283.

6. Karpunin I.I., Kuz'mich V.V., Balabanova T.F. Klassifikatsiya biologicheskii razlagaemykh polimerov [Classification of Biodegradable Polymers]. *Nauka i tekhnika* [Science & Technique], 2015, no. 5, pp. 53–59.

7. Perepelkina A.A., Galikhanov M.F., Musina L.R. Vliyanie termicheskoy obrabotki i elektrofizicheskogo vozdeystviya na soprotivlenie prodavlivaniyu tsellyulozno-bumazhnogo materiala [Impact of Heat Treatment and Electrophysical Influence on the Burst Strength of Pulp and Paper Material]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2013, vol. 16, no. 7, pp. 113–114.

8. Ragimov Ya.G., Abasov S.A., Aliguliev R.M., Khiteeva D.M., El'mira Dzhahal kyzy. Issledovanie destruktivnykh protsessov v polietilene, proiskhodyashchikh pod deystviem elektricheskogo polya [Investigation of Destructive Processes in Polyethylene under the Action of the Electric Field]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. B* [Polymer Science. Ser. B], 1982, vol. 24, no. 6, pp. 406–409.

9. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. V 3 t. T. II. Proizvodstvo bumagi i kartona. Ch. 2. Osnovnye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Technology of Pulp and Paper Production. In 3 Volumes. Vol. II. Manufacture of Paper and Cardboard. Part 2. The Main Types and Properties of Paper, Cardboard, Fiber and Wood Boards]. Saint Petersburg, Politekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russ.)

10. Azharonok V.V., Filatova I.I., Voshchula I.V., Dlugunovich V.A., Tsaryuk O.V., Gorzhanova T.N. Change in the Optical Properties of Paper when Exposed to the Magnetic Component of a High-Frequency Electromagnetic Field. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2007, vol. 74, no. 4, pp. 465–471.

11. Choi S.-G., Kerr W.L. Swelling Characteristics of Native and Chemically Modified Wheat Starches as a Function of Heating Temperature and Time. *Starch*, 2004, vol. 56, iss. 5, pp. 181–189.

12. Galikhanov M.F., Zhigaeva I.A., Minnakhmetova A.K., Deberdeev R.Ya. Biodegradability of Electret Polymer Materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, vol. 81, no. 7, pp. 1258–1261.

13. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid). *Progress in Polymer Science*, 2008, vol. 33, iss. 8, pp. 820–852.

14. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable Polymers as Biomaterials. *Progress in Polymer Science*, 2007, vol. 32, iss. 8-9, pp. 762–798.

15. Perepelkina A.A., Galikhanov M.F., Musina L.R. Effect of Unipolar Corona Discharges on Properties of Pulp-and-Paper Materials. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 138–142.

Received on April 02, 2017