

ТЕХНОЛОГИИ И МАШИНЫ ЛЕСНОГО ДЕЛА FORESTRY TECHNOLOGIES AND MACHINES

UDC: 539.233

DOI: 10.25686/2306-2827.2019.3.57

БИОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРТОНА

*О. С. Михайлова¹, Е. В. Крякунова¹, А. В. Канарский¹, Я. В. Казаков²,
А. Н. Романова², В. А. Житнюк³*

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Российская Федерация, 420015, Казань, К. Маркса, 68
E-mail: olga1.83@mail.ru, Oscillatoria@rambler.ru, alb46@mail.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Российская Федерация, 163002, Архангельск, набережная Северной Двины, 17
E-mail: j.kazakov@narfu.ru

³ОАО «Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат»,
Российская Федерация, 671247, Республика Бурятия, Кабанский район, п.Селенгинск
E-mail: JVitaliy@sckkbur.ru

Процесс производства бумаги и картона наряду с совершенствованием его аппаратного оформления во многом зависит от правильного применения связующих и проклеивающих веществ, в частности, нативного и модифицированного крахмала. Для оптимального повышения деформационных свойств бумаги и картона необходимо превратить амилопектин крахмала в линейные полимеры, ответственные за образование поперечных шишвок между волокнами целлюлозы. Введение в крахмальный клейстер ферментного препарата пуллуланаза позволяет увеличить процентное содержание линейных биополимеров в крахмале, что позволяет повысить структурную жёсткость картона за счёт образования поперечных шишвок между отдельными целлюлозными волокнами.

Ключевые слова: амилолитические ферменты; пуллуланаза; амилаза; поверхностная пропитка.

Введение. В настоящее время повышаются требования к деформационным свойствам упаковочных, технических и других видов бумаги и картона, которые определяются качеством волокнистых полуфабрикатов, условиями переработки и эксплуатации изделий из них. Повсеместное использование в производстве бумаги

и картона волокнистых полуфабрикатов из листовых пород древесины и макулатуры, которая многократно возвращается в производства, приводит к снижению показателей прочности волокнистых полуфабрикатов [1]. Поэтому в целлюлозно-бумажном производстве остро стоит вопрос улучшения физико-механических

© Михайлова О. С., Крякунова Е. В., Канарский А. В. и др., 2019.

Для цитирования: Михайлова О. С., Крякунова Е. В., Канарский А. В., Казаков Я. В., Романова А. Н., Житнюк В. А. Биокаталитическая модификация кукурузного крахмала для улучшения физико-механических характеристик картона // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Сер.: Лес. Экология. Природопользование. 2019. № 3 (43). С. 57–72. DOI: 10.25686/2306-2827.2019.3.57

характеристик производимых бумаги и картона за счёт использования новых более эффективных связующих и проклеивающих веществ.

Одним из основных связующих веществ, применяемых в производстве бумаги и картона, является крахмал, который занимает третье место после целлюлозного волокна и минеральных веществ. При этом крахмал используют как при проклейке в массе, так и при поверхностной пропитке бумаги и картона [2]. Поверхностная проклейка картона ведётся жидкими дисперсиями крахмала. При современных скоростях бумагоделательных машин гидродинамическое давление в зазоре валов клеильного пресса достигает таких величин, что раствор крахмала буквально вдавливаются внутрь картона [3, 4].

В современном целлюлозно-бумажном производстве нативный крахмал в качестве связующего вещества применяется редко, так как он подвержен деструкции при повышенных температурах и обладает крайне высокой вязкостью даже при очень низкой концентрации, поэтому в производстве широкое применение находят различные модификации крахмала [5]. Модификация крахмала снижает его склонность к ретроградации, повышает плёнообразующие свойства крахмала и прочностные свойства проклеенного им листа [6].

Существующие в настоящее время способы модификации крахмала не позволяют эффективно применять его как связующее при поверхностной проклейке. Поскольку крахмал имеет гранулированную природу, то при поверхностной пропитке картона крахмальным клейстером в структуру целлюлозно-бумажного материала проникает лишь часть нанесённого крахмала, тогда как другая часть формирует на поверхности этого материала крахмальную плёнку [7]. Такая обработка повышает прочностные характеристики целлюлозно-бумажного материала, однако не улучшает их деформационные свойства.

В этой связи является актуальным поиск более совершенных способов модификации крахмала с превращением амилопектина в линейные биополимеры [8], улучшающих механические свойства картона.

Целью данной работы являлось определение влияния обработки кукурузного крахмала амилолитическими ферментами на физико-механические свойства проклеенного им картона.

Для достижения данной цели ставились следующие **задачи**:

1) определить влияние режима обработки кукурузного крахмала ферментным препаратом пуллулаза на содержание в крахмальном клейстере амилозы и амилозоподобных веществ;

2) определить влияние обработки кукурузного крахмала ферментными препаратами амилазой и пуллулазой на физико-механические свойства картона в продольном и поперечном направлениях.

Материалы и методы исследования.

Характеристика используемых материалов. Для приготовления растворов модифицированного крахмала использовались:

– кукурузный крахмал согласно ГОСТ 32159-2013 ¹;

– ферментные препараты: амилаза AmylaseTM AG XXL, пуллулаза *Bacillus licheniformis* компании Genencor International, США (Optimax L-1000);

– дистиллированная вода согласно ГОСТ 6709-72 ².

Амилолитическая активность ферментных препаратов определялась согласно ГОСТ Р 54330-2011 ³. Массовую

¹ ГОСТ 32159-2013. Крахмал кукурузный. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2013. 8 с.

² ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2007. 11 с.

³ ГОСТ Р 54330-2011. Ферментные препараты для пищевой промышленности. Методы определения амилолитической активности. М.: Стандартинформ, 2018. 15 с.

долю амилозы в образцах определяли согласно ГОСТ ISO 6647-1-2015⁴.

В качестве основы для поверхностной проклейки был использован картон производства ООО «Прикамский картон» массой 150 г/м², выработанный из макулатуры марки МС - 5Б по ТУ 5422-100-24086615-2015.

Ферментативная обработка крахмала. В промышленных условиях крахмал обрабатывают термофильным ферментным препаратом Banzyme A 400 (раствор α -амилазы, получаемый из непатогенных штаммов бактерий *Bacillus sp.*) при температуре 85 °С, рН 6,0–7,0 в течение 15–20 мин. Инактивация фермента осуществляется повышением температуры до 125 °С.

В лабораторных условиях суспензию крахмала с содержанием сухих веществ (СВ) 15 %, рН 6,5–6,8 клейстеризовали при 70–75 °С в течение 15–20 мин., остужали до температуры 60 °С и обрабатывали одним из ферментных препаратов Amylase™ AG XXL или Optimax L-1000. В случае внесения ферментного препарата Optimax L-1000 рН крахмального клейстера предварительно снижали до 4,0–4,5. После этого крахмальный клейстер с внесёнными ферментными препаратами выдерживали в течение трёх часов при температуре 60 °С и постоянном перемешивании. Инактивация ферментных препаратов достигается повышением температуры крахмального клейстера до 125 °С.

Поверхностная проклейка образцов картона. В промышленности поверхностная проклейка полотна картона осуществляется на клеильном прессе с применением проклеивающего реагента Prosize SP, представляющего собой водную дисперсию стирол-акрилатного сополимера и ряда других химических соединений.

Поверхностная пропитка лабораторных образцов картона также осуществлялась на клеильном прессе, при этом био-

модифицированный крахмал при необходимости разбавлялся горячей водой до содержания СВ 2,5–3,5 %. Сушка картона, пропитанного биомодифицированным кукурузным крахмалом, проводилась контактным способом.

Испытание прочностных и деформационных характеристик картона. Испытание прочности на разрыв и определение относительного удлинения картона проводили согласно ГОСТ Р ИСО 1924-2-2012⁵. Сопротивление картона сжатию определяли согласно ГОСТ Р ИСО 9895-2013⁶. Определение деформационных свойств материалов проводили с получением индикаторной диаграммы «нагрузка – удлинение» и графика зависимости «напряжение – деформация»⁷. Математическую обработку результатов проводили по методике Комарова–Казакова [9]. Испытания на изгиб проводили на приборе ЖБИ-1 по ГОСТ ISO 2493–96⁸.

Результаты и обсуждение. Известно, что крахмал состоит из двух фракций полисахаридов: амилозы и амилопектина, соотношение которых в разных видах крахмала может существенно различаться. Амилоза богата α -1-4-связями и образует в горячей воде гидратированные мицеллы, однако со временем ретроградирует с образованием труднорастворимого геля. Амилоза в составе крахмала способна об-

⁵ ГОСТ Р ИСО 1924-2-2012. Бумага и картон. Метод определения прочности при растяжении. Часть 2. Метод растяжения с постоянной скоростью (20 мм/мин). М.: Стандартинформ, 2016. 8 с.

⁶ ГОСТ Р ИСО 9895-2013. Бумага и картон. Определение сопротивления сжатию. Метод испытания на коротком расстоянии между зажимами. М.: Стандартинформ, 2014. 10 с.

⁷ Казаков Я. В., Комаров В.И. Программное обеспечение лабораторного испытательного комплекса для оценки деформативности и прочности целлюлозно-бумажных материалов (КОМПЛЕКС). Свидетельство № 2001610526 об официальной регистрации программы для ЭВМ. Реестр программ для ЭВМ, 2001.

⁸ ГОСТ ISO 2493–96. Бумага и картон. Метод определения сопротивления изгибу. М.: ИПК Изд-ва стандартов, 2001. 8 с.

⁴ ГОСТ ISO 6647-1-2015. Определение содержания амилозы. Часть 1. Контрольный метод. М.: Стандартинформ, 2016. 12 с.

разовывать эластичные плёнки. Разветвлённые молекулы амилопектина состоят из отдельных молекул амилозы (около 20), связанных между собой α -1,6-гликозидными связями. В отличие от амилозы амилопектин в воде набухает с образованием вязкого раствора, не подверженного ретроградации. Из амилопектина получают однородные, прозрачные плёнки повышенной хрупкости [10, 11].

Ферментативный гидролиз молекулы крахмала α -амилазой происходит по α -1,4-гликозидным связям, которыми богата амилозная фракция крахмала [12]. Фермент пуллуланаза расщепляет α -1,6-гликозидные связи амилопектиновой фракции крахмала, что ведёт к появлению линейных олигосахаридов, содержащих α -1,4-гликозидные связи [13].

Повышение деформационных свойств бумаги и картона достигается путём превращения амилопектина крахмала в линейные полимеры и нанесения их на поверхность бумаги и картона. Поскольку слабой в картоне является не средняя прочность исходных волокон, а прочность связей между волокнами [14], то линейные полимеры крахмала, проникая в структуру бумаги и картона, заполняют межволоконное пространство и образуют большое количество водородных связей между целлюлозными волокнами.

Доля амилозы в картофельном и кукурузном крахмале невелика (19–22 % и 10–15 % соответственно), однако общее содержание крахмала в зёрнах кукурузы составляет 57–72 %, тогда как в клубнях картофеля – всего 12–24 % [15, 16]. Было установлено, что обработка крахмального клейстера при 50 °С в течение 120 минут ферментом пуллуланаза позволяет повысить содержание амилозы и амилозоподобных веществ до 27,1 %, а в течение 180 минут – до 34,4 % (рис. 1). Содержание в крахмальном клейстере амилозы и амилозоподобных веществ при температуре обработки 60 °С существенно не отличалось от результатов, полученных при температуре обработки 50 °С. При этих условиях обработки фермент получает необходимый доступ к α -1-6 гликозидным связям амилопектина крахмала. При более высоких температурах ферменты, как катализаторы биологического происхождения, теряют свои свойства в результате тепловой денатурации белковой молекулы фермента.

Таким образом, совмещая предварительную тепловую обработку крахмала с биомодификацией возможно существенно увеличить содержание в растворе крахмала линейных высокомолекулярных полимеров – амилозы и амилозоподобных веществ.

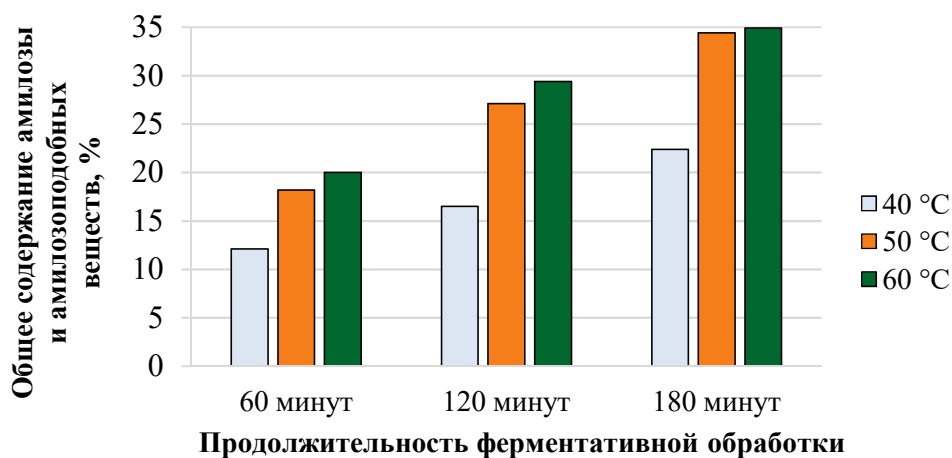


Рис. 1. Влияние температуры обработки крахмала ферментным препаратом пуллуланаза на содержание амилозы и амилозоподобных веществ в 2 %-ном крахмальном клейстере

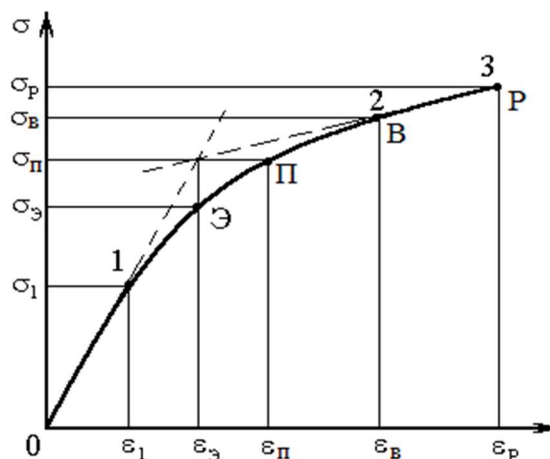


Рис. 2. Зависимость «напряжение – деформация» для целлюлозно-бумажного материала, где: 1 – предел упругости; Э – эффективная точка; П – точка начала пластических деформаций; В – точка начала дополнительной вытяжки; Р – точка разрушения образца; участок 0-1 – зона упругих деформаций; участок 1-2 – зона замедленно упругих деформаций; участок 2-3 – зона предразрушения

Ранее Комаровым В.И. и Казаковым Я.В. [9] была разработана методика расчёта физико-механических характеристик целлюлозно-бумажных материалов путём анализа характерных точек кривой зависимости напряжение – деформация σ – ϵ (рис. 2), получаемой при математической обработке индикаторной диаграммы нагрузка – удлинение F - Δl при статических испытаниях на растяжение. Кривая зависимости «напряжение – деформация» позволяет оценить развитие различных видов деформаций в целлюлозно-бумажном материале при приложении внешней растягивающей нагрузки.

Область упругой деформации характеризуется деформированием межволоконных сил связи и изменением межволоконных расстояний в структуре бумаги. Замедленно упругая деформация характеризуется изменением конфигурации макромолекул, составляющих волокно, изменением расстояний между взаимно связанными молекулами на поверхности волокон, а также конфигурации отдельных волокон в целом. При пластической деформации волокна смещаются необратимо с нарушением молекулярных связей между сопряжёнными поверхностями [17]. Зона предразрушения характеризуется интенсификацией процессов разрушения и заканчивается разрывом образца на части.

При проведении испытаний образцов на растяжение в каждой характерной точке (см. рис. 2) вычисляются следующие показатели: усилие (F , Н), удлинение (Δl , мм), напряжение (σ , МПа), деформация (ϵ , %), работа (A , мДж), текущий модуль упругости (E_t , МПа) и модуль общей деформации ($E_{од}$, МПа). Кривая «напряжение – деформация» служит индикатором состояния структуры целлюлозно-бумажного материала, поскольку любые изменения структуры приводят к изменению хода кривой σ – ϵ и, как следствие, величин деформационных характеристик [9].

Результаты физико-механических испытаний картона при поверхностной проклейке кукурузным крахмалом, предварительно обработанным амилолитическими ферментами, представлены в таблице (с. 62).

Для характеристики деформационных свойств картона наиболее часто используется работа разрушения A , измеряемая соответственно в зоне упругих, замедленно упругих и пластических деформаций. Работа разрушения определяется площадью под кривой σ – ϵ и, следовательно, зависит как от прочности образца, так и от величины деформации. Относительные значения работы A в различных точках зависимости σ – ϵ представлены на рис. 3.

Физико-механические показатели картона при поверхностной проклейке кукурузным биомодифицированным крахмалом*

| Характеристики материала | Точка кривой зависимости « σ - ϵ » | Картон после пропитки крахмалом (номер варианта) | | | | |
|---|--|--|--|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| | | исходный картон (1) | промышленный образец на клеильном прессе (2) | нативным кукурузным (3) | ферментированным амилазой (4) | ферментированным пуллулазой (5) |
| Усилие F, Н | 1 | 44,7/9,5 | 53,5/9,4 | 37,7/12,9 | 32,2/6,5 | 41,6/16,3 |
| | Э | 106,1/26,8 | 130,0/30,5 | 124,5/40,6 | 84,7/22,1 | 135,6/37,6 |
| | П | 121,8/34,5 | 150,9/39,4 | 146,6/49,9 | 97,7/27,0 | 159,6/44,1 |
| | В | 172,4/37,6 | 199,3/42,4 | 190,8/54,8 | 124,2/29,0 | 217,8/47,9 |
| | Р | 185,8/38,2 | 213,1/42,9 | 207,4/56,1 | 129,3/29,6 | 230,1/49,1 |
| Напряжение σ , МПа | 1 | 11,3/2,4 | 14,9/2,6 | 9,8/3,3 | 7,5/1,5 | 10,1/4,2 |
| | Э | 26,9/6,8 | 36,2/8,6 | 32,3/10,4 | 19,8/5,2 | 33,0/9,7 |
| | П | 30,8/8,8 | 42,0/11,1 | 38,1/12,8 | 22,8/6,3 | 38,9/11,4 |
| | В | 43,7/9,6 | 55,5/11,9 | 49,6/14,1 | 29,0/6,8 | 53,1/12,4 |
| | Р | 47,0/9,8 | 59,4/12,1 | 53,9/14,4 | 30,1/6,9 | 56,0/12,7 |
| Удлинение Δl , мм | 1 | 0,25/0,18 | 0,26/0,14 | 0,18/0,14 | 0,18/0,13 | 0,19/0,20 |
| | Э | 0,68/0,65 | 0,73/0,59 | 0,70/0,55 | 0,53/0,55 | 0,73/0,53 |
| | П | 0,83/1,19 | 0,91/1,13 | 0,88/0,84 | 0,66/0,86 | 0,93/0,73 |
| | В | 1,50/1,74 | 1,49/1,68 | 1,36/1,16 | 1,04/1,18 | 1,38/0,95 |
| | Р | 1,71/1,94 | 1,69/1,87 | 1,60/1,31 | 1,13/1,33 | 1,69/1,07 |
| Деформация ϵ , % | 1 | 0,50/0,36 | 0,53/0,28 | 0,36/0,28 | 0,35/0,27 | 0,38/0,40 |
| | Э | 1,36/1,30 | 1,46/1,17 | 1,40/1,10 | 1,06/1,10 | 1,46/1,06 |
| | П | 1,67/2,38 | 1,83/2,26 | 1,77/1,67 | 1,32/1,73 | 1,85/1,46 |
| | В | 3,00/3,48 | 2,97/3,37 | 2,73/2,32 | 2,07/2,35 | 3,06/1,90 |
| | Р | 3,43/3,88 | 3,39/3,73 | 3,20/2,62 | 2,26/2,66 | 3,39/2,15 |
| Работа A, мДж | 1 | 4,7/0,7 | 6,9/0,6 | 3,2/0,9 | 2,8/0,4 | 3,7/1,4 |
| | Э | 36,0/9,2 | 49,0/9,8 | 44,7/12,0 | 23,6/6,6 | 51,2/10,3 |
| | П | 53,8/26,5 | 73,5/29,6 | 72,0/24,7 | 34,8/14,0 | 78,0/18,7 |
| | В | 152,9/45,5 | 174,8/52,4 | 153,7/41,7 | 77,6/22,9 | 197,0/28,7 |
| | Р | 188,1/53,0 | 214,4/58,8 | 195,4/49,5 | 87,8/27,2 | 227,2/34,3 |
| Текущий модуль упругости E _t , МПа | 1 | 2270/680 | 2869/948 | 2722/1169 | 2155/575 | 2660/1072 |
| | Э | 1402/299 | 1764/423 | 1680/580 | 1306/274 | 1634/560 |
| | П | 1190/105 | 1461/115 | 1441/285 | 1054/114 | 1398/310 |
| | В | 819/46 | 976/46 | 978/132 | 646/51 | 959/152 |
| | Р | 783/37 | 902/38 | 875/105 | 609/39 | 891/118 |
| Модуль общей деформации E _{од} , МПа | 1 | 2249/668 | 2828/934 | 2698/1158 | 2131/574 | 2637/1064 |
| | Э | 1977/527 | 2473/734 | 2313/952 | 1868/472 | 2260/913 |
| | П | 1849/370 | 2299/491 | 2156/766 | 1730/366 | 2103/778 |
| | В | 1454/276 | 1868/354 | 1818/607 | 1397/289 | 1736/650 |
| | Р | 1372/251 | 1753/323 | 1681/551 | 1331/260 | 1655/590 |
| Время релаксации напряжения n, с | 1 | - | - | - | - | - |
| | Э | 89,4/68,4 | 93,9/62,2 | 80,1/69,2 | 74,5/73,9 | 81,8/84,8 |
| | П | 70,7/47,7 | 75,3/42,2 | 67,7/48,1 | 58,0/47,7 | 68,4/55,8 |
| | В | 50,3/43,4 | 56,2/38,6 | 54,2/40,9 | 43,3/40,8 | 55,2/45,6 |
| | Р | 45,5/41,4 | 50,8/36,9 | 48,7/37,5 | 38,1/37,3 | 50,7/39,8 |

* в числителе приведены значения показателей картона в продольном направлении (MD); в знаменателе – картона в поперечном направлении (CD).

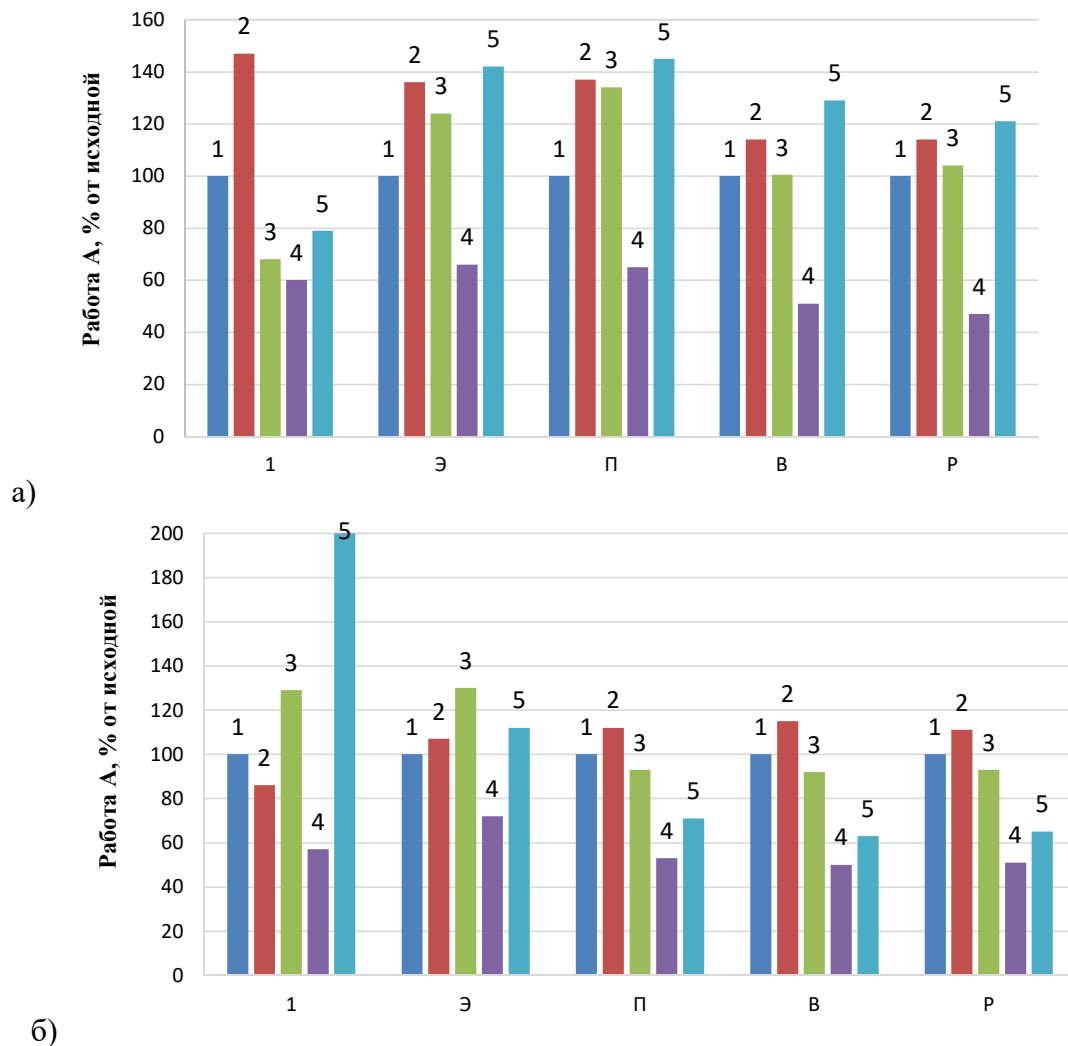


Рис. 3. Относительные значения работы A в различных точках кривой нагрузка–удлинение σ – ϵ для картона, пропитанного модифицированным амилолитическими ферментами кукурузным крахмалом: а – продольное направление (MD), б – поперечное направление (CD) (обозначения вариантов 1–5 представлены в табл., с. 62)

Как видно из данных, представленных на рис. 3, а, при продольном направлении волокон значение показателя работы A в зоне упругих деформаций образца № 2 значительно превосходит другие образцы, включая и исходный картон (образец № 1). Однако в зоне замедленно упругих деформаций образцы № 3 и № 5 обладают схожими показателями работы с образцом № 2, у этих образцов работа в зоне замедленно упругих деформаций выше, чем у исходного образца. Однако в зоне пластических деформаций и в зоне предразрушения наибольшим показателем работы обладает образец № 5, тогда как у образца

№ 2 показатель работы незначительно превышает данный показатель у исходного образца, а образец № 3 имеет сходный с исходным картоном показатель работы. Образец № 4 на протяжении всего испытания демонстрировал наиболее низкие среди всех образцов показатели работы разрушения.

При поперечном направлении волокон (рис. 3, б) в зоне упругих деформаций наибольшим показателем работы разрушения, в два раза превосходящим данный показатель у исходного картона, обладает образец № 5. Однако уже в зоне замедленно упругих деформаций показатель

работы у образца № 5 начинает значительно снижаться, достигая минимума в зоне предразрушения. Схожее поведение наблюдается и для образца № 3, однако с гораздо меньшим разбросом значений. Для образца № 2 наблюдается относительно низкий (ниже исходного картона) показатель работы в зоне упругих деформаций, однако данный показатель у образца № 2 постепенно увеличивается и стабилизируется в зоне замедленно упругих и пластических деформаций. У образца № 4 на всём протяжении испытания наблюдается работа, значительно уступающая как показателю исходного картона, так и других образцов.

Модуль упругости характеризует упругое поведение материала при прило-

жении к нему внешней силы в конкретном направлении. Модуль упругости является показателем, контролирующим качество картона при небольших деформациях, а также структурную жёсткость и жёсткость при изгибе. Так как картон является анизотропным материалом, измеренные значения модулей упругости зависят от характера расположения целлюлозных волокон в образце. Модуль общей деформации представляет собой коэффициент пропорциональности зависимости σ – ϵ , в котором каждому равному приращению напряжения соответствует пропорциональное возрастание деформации.

Относительные значения текущего модуля упругости E_t в различных точках зависимости σ – ϵ представлены на рис. 4.

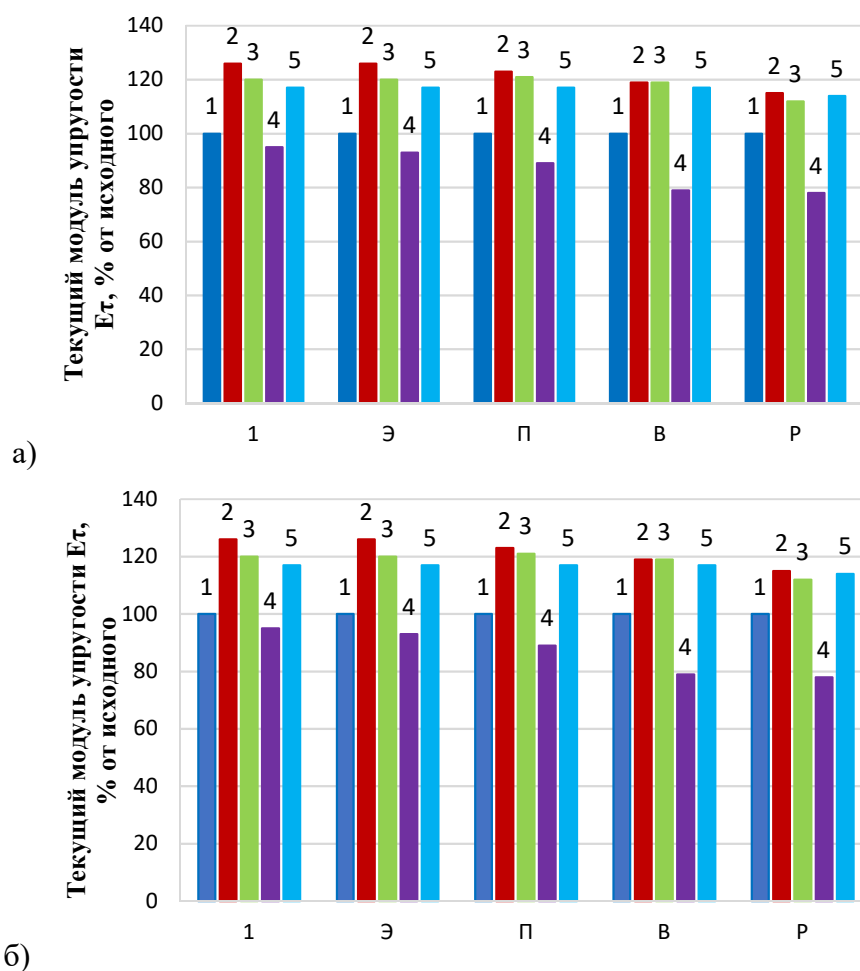


Рис. 4. Относительные значения текущего модуля упругости E_t в различных точках кривой нагрузка–удлинение σ – ϵ для картона, пропитанного модифицированным амилолитическими ферментами кукурузным крахмалом: а – продольное направление (MD), б – поперечное направление (CD) (обозначения вариантов 1–5 представлены в табл., с. 62)

Текущий модуль упругости при обработке образцов картона нативным крахмалом (образец № 2), крахмалом, обработанным ферментом пуллуланаза (образец № 5), и образцов, пропитанных в промышленных условиях (образец № 2), увеличивается: в продольном направлении на 20–25 % в зоне упругих и замедленно упругих деформаций и приблизительно на 15 % – в зоне предразрушения (рис. 4, а); в поперечном направлении у образцов № 3 и № 5 наблюдается постепенный рост данного показателя, который достигает максимального значения в зоне предразрушения и превышает текущий модуль упругости для непропитанного картона (образец № 1) на 180 и 220 % соответственно (рис. 4, б). У образца № 2, наоборот, наблюдается спад текущего модуля упругости от превосходящего исходный

картон на 40 % в зоне упругих деформаций до равного ему в конце зоны замедленно упругих деформаций и в зоне предразрушения. При пропитке картона крахмалом, обработанным ферментом амилаза (образец № 4), наблюдается: в продольном направлении постепенное снижение текущего модуля упругости, в поперечном направлении постепенное незначительное увеличение (около 10 %) этого показателя. Максимальные показатели текущего модуля упругости всех образцов картона наблюдаются в зоне упругих деформаций, в зоне замедленно упругих деформаций данный показатель снижается, достигая минимума в зоне предразрушения (см. табл., с. 62). Изменение модуля общей деформации для всех испытанных образцов происходит аналогичным образом (рис. 5).

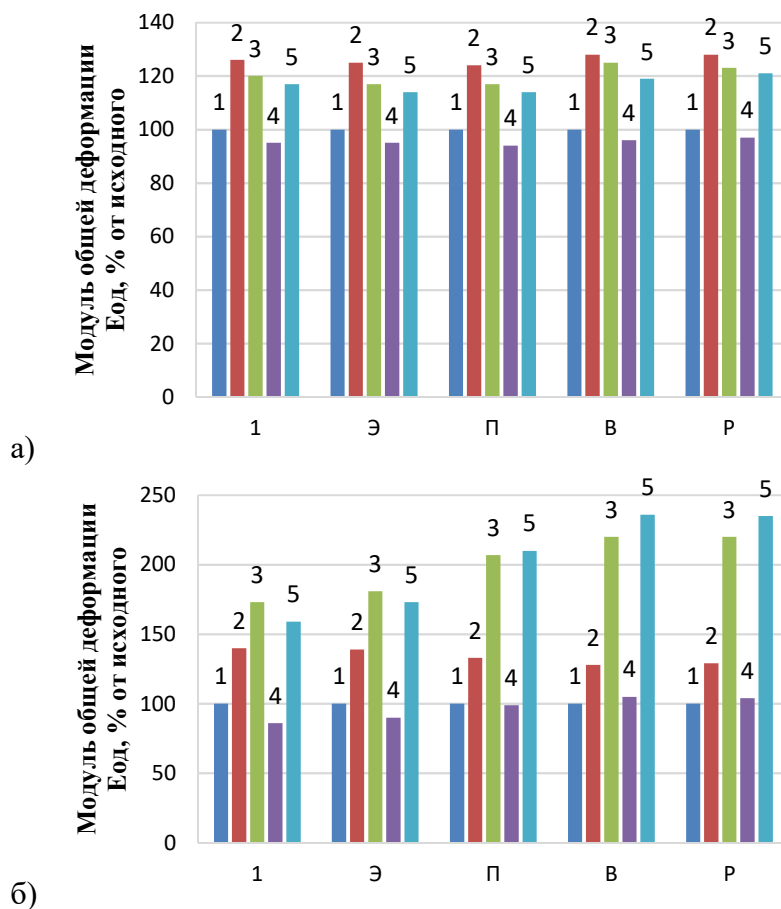


Рис. 5. Относительные значения модуля общей деформации $E_{од}$ в различных точках кривой нагрузка–удлинение σ – ε для картона, пропитанного модифицированным амилолитическими ферментами кукурузным крахмалом: а – продольное направление (MD), б – поперечное направление (CD) (обозначения вариантов 1–5 представлены в табл., с. 62)

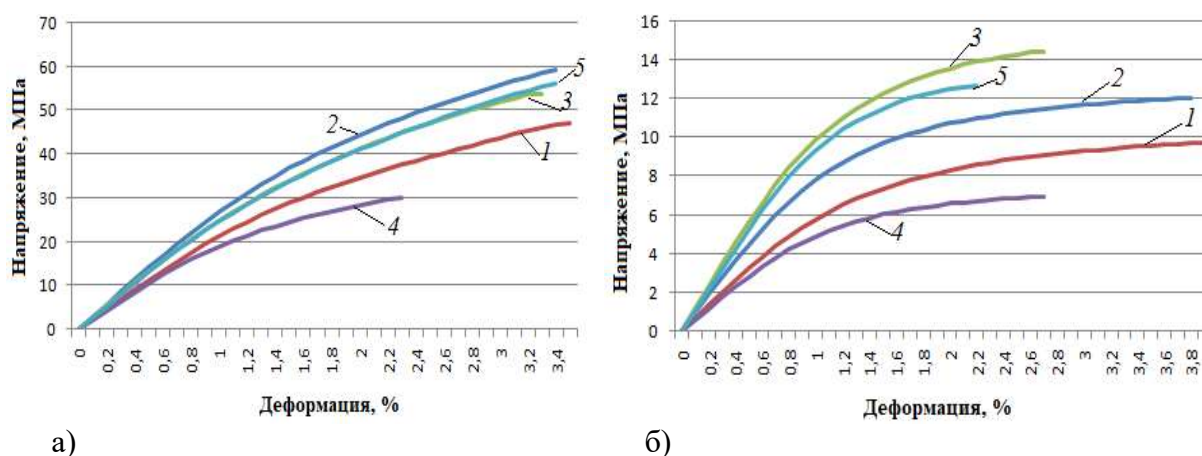


Рис. 6. Диаграмма «напряжение–деформация» картона, пропитанного модифицированным амилолитическими ферментами кукурузным крахмалом: а – продольное направление (MD); б – поперечное направление (CD) (обозначения вариантов 1–5 представлены в табл., с. 62)

Кривые «напряжение – деформация», характеризующие деформационные свойства картона, пропитанного модифицированным амилолитическими ферментами кукурузным крахмалом, представлены на рис. 6.

Анализ кривых «напряжение – деформация» выявил, что практически равные значения деформации ε в образцах картона, пропитанных нативным крахмалом (образец № 3), модифицированным пуллулазой крахмалом (образец № 5), и в промышленном образце (образец № 2) возникают при меньшем значении напряжения σ , чем в исходном непропитанном картоне (образец № 1). При этом не наблюдается существенных различий в поведении этих образцов картона в упругой области при продольном направлении волокон (рис. 6, а). Поведение данных образцов в замедленно упругой области и области предразрушения при продольном направлении волокон характеризуется прямолинейным увеличением деформации практически без снижения роста напряжения. Степень изогнутости кривых в замедленно упругой области незначительна, что соответствует снижению величины текущего модуля упругости E_t и жёсткости материала. При деформировании структуры в этой области и росте в

ней напряжений происходит ослабление межволоконных связей и частичное разрушение наиболее слабых или перенагруженных связей. Это приводит к созданию условий для возникновения подвижности отдельных волокон относительно друг друга. У образца картона, пропитанного модифицированным амилазой крахмалом (образец № 4), жёсткость структуры в области упругих деформаций практически не отличается от исходного картона. Однако уже в замедленно упругой области, а также в области предразрушения наблюдается заметное снижение жёсткости, которое сопровождается снижением предела упругости и сокращением области предразрушения.

При поперечном направлении волокон (рис 6, б) наблюдается увеличение степени изогнутости кривых σ – ε вследствие потери жёсткости образцов при развитии деформаций. При этом образец № 2 подвергается такой же как у исходного образца деформации при большем значении напряжения, соответственно, этот образец обладает большей жёсткостью, чем исходный картон. Образцы № 3 и № 5 способны выдержать большие значения напряжений, чем образцы № 1 и № 2, но при этом обладают гораздо меньшей способностью к удлинению. Для образца № 5

наблюдается значительное уменьшение размера области предразрушения. Образец № 4 и при поперечном направлении волокон продемонстрировал наименьшие значения зависимости «напряжение–деформация» среди всех образцов. Кривые σ – ϵ при поперечном направлении волокон более ярко, чем в продольном направлении, демонстрируют, что жёсткость структуры при нагрузках выше предела упругости определяется способностью структуры к сохранению межволоконных связей.

Жёсткость при изгибе относится к деформационным свойствам картона и определяет его способность сохранять форму при внешнем изгибающем воздействии. Жёсткость при изгибе определяется способностью структуры к сохранению межволоконных связей и показывает, насколько податливым является картон, что немаловажно в процессе его эксплуатации. Зависимость показателя жёсткости при изгибе картона от пропитки нативным или биомодифицированным кукурузным крахмалом представлена на рис. 7.

Как видно из данных, представленных на рис. 7, проклейка картона нативным кукурузным крахмалом не даёт значимого

увеличения показателя жёсткости при изгибе относительно непропитанного картона в продольном направлении, но в поперечном направлении наблюдается увеличение значения этого показателя более чем в два раза. При пропитке картона крахмалом, обработанным ферментом амилазой, наблюдается снижение жёсткости при изгибе как в продольном, так и в поперечном направлении. Наилучший результат по данному показателю был достигнут при пропитке картона крахмалом, обработанным ферментом пуллулазой: наблюдается значительное увеличение жёсткости при изгибе в обоих направлениях. Более того, только этот образец сравним по показателю жёсткости при изгибе с промышленным образцом картона при продольном направлении и превосходит промышленный образец в поперечном направлении.

Сопротивление сжатию зависит от длины волокон, их жёсткости и прочности, а также от количества межволоконных связей. Зависимость показателя сопротивления картона сжатию от пропитки нативным или биомодифицированным кукурузным крахмалом представлена на рис. 8.

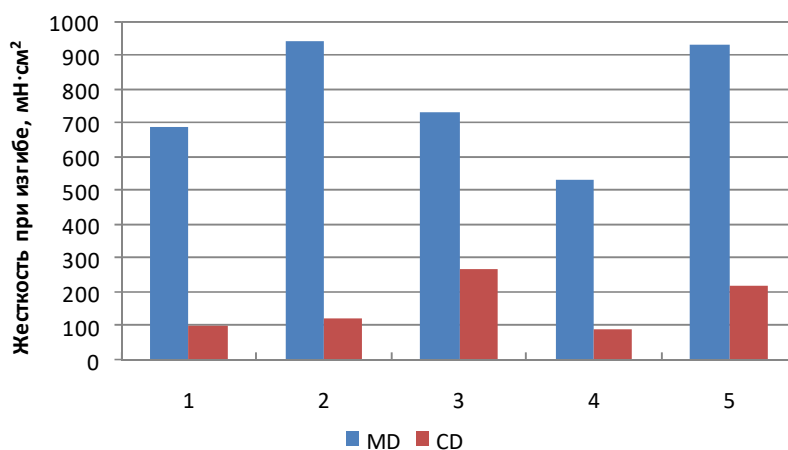


Рис. 7. Влияние поверхностной пропитки картона биомодифицированным кукурузным крахмалом на жёсткость при изгибе (обозначения вариантов 1–5 представлены в таблице, с. 62)

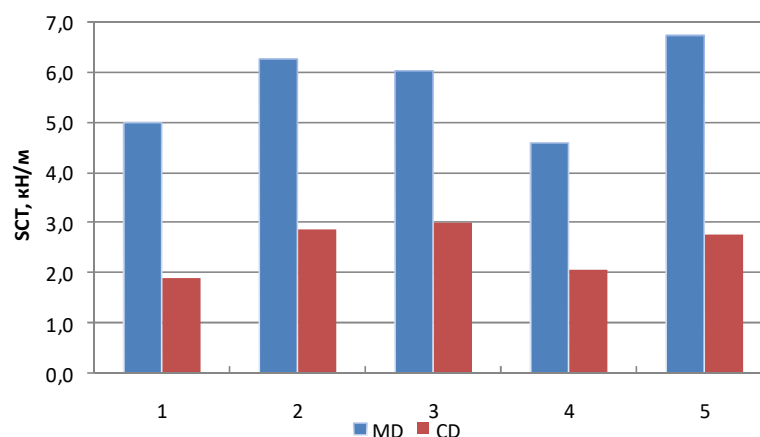


Рис. 8. Влияние поверхностной пропитки картона биомодифицированным кукурузным крахмалом на сопротивление картона сжатию (обозначения вариантов 1–5 представлены в таблице, с. 62)

Как видно из данных, представленных на рис. 8, пропитка картона кукурузным нативным крахмалом, так же, как и модифицированным пуллулазой крахмалом, увеличивает сопротивление картона сжатию как в продольном, так и в поперечном направлении относительно непропитанного картона. Сопротивление сжатию у этих образцов сравнимо с данным показателем у промышленного образца. При пропитке картона крахмалом, обработанным ферментом амилазой, наблюдается снижение показателя сопротивлению сжатию относительно непропитанного картона в продольном направлении с сохранением этого показателя в поперечном.

Выводы

1. Увеличение продолжительности обработки кукурузного крахмала ферментным препаратом пуллулаза увеличивает содержание в крахмальном клейстере амилозы и амилозоподобных веществ, тогда как повышение температуры ферментативной обработки выше 50 °С не приводит к существенному увеличению содержания амилозы и амилозоподобных веществ в крахмальном клейстере.

2. Поверхностная пропитка картона модифицированным пуллулазой кукурузным крахмалом повышает структурную жёсткость картона как в продольном, так и в поперечном направлении.

Заключение. Механическая прочность картона обычно характеризуется

теми значениями напряжений, которые приводят к нарушению её целостности и необратимому изменению структуры. Однако в реальных условиях картон обычно подвергается нагрузке по величине меньшей, чем та, которая приводит к его разрыву, поэтому характеристика поведения бумаги до разрыва является не менее важной, чем фиксация абсолютной величины её сопротивления разрыву.

Результаты применения биомодифицированных препаратов крахмала, с точки зрения их влияния на механические свойства пропитанного ими картона, зависят от вида ферментного препарата. Установлено, что обработка крахмала кукурузного ферментным препаратом пуллулаза даёт наибольший эффект, поскольку данный ферментный препарат позволяет увеличить процентное содержание линейных макромолекул крахмала, понизить его вязкость и способность проникать в структуру пропитываемого картона, что, в свою очередь, увеличивает количество образующихся поперечных сшивок между волокнами целлюлозы. Таким образом, поверхностная пропитка картона модифицированным пуллулазой крахмалом повышает структурную жёсткость картона за счёт образования поперечных сшивок между отдельными целлюлозными волокнами. Усиление жёсткости структуры наиболее отчётливо проявляется при поперечном направлении волокон на стадии

упругих и замедленно упругих деформаций, однако сопровождается сокращением зоны пластических деформаций и уменьшением величины максимального удлинения без разрыва образца. При продоль-

ном направлении волокон увеличение структурной жёсткости картона при пропитке его модифицированным пуллуланозой крахмалом не сопровождается снижением его способности к удлинению.

Список литературы

1. 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.
2. Копыльцов А. А. Применение крахмала в производстве бумаги и картона. М.: Российские крахмалопродукты, 2006. 45 с.
3. Крылатов Ю. А., Ковернинский И.Н. Проклейка бумаги. М.: Лесная промышленность, 1987. 288 с.
4. Лосев П. П. Обработка бумаги и картона в клеильном прессе. М.: Бумага и целлюлоза, 1960. 36 с.
5. Кочнев А. М. Модификация полимеров. Казань: изд.-во КГТУ, 2002. 179 с.
6. Жушман А. И. Модифицированные крахмалы. М.: Пищепромиздат, 2007. 236 с.
7. Влияние биомодифицированного картофельного крахмала на деформационные и прочностные свойства картона / О. С. Михайлова, Е. В. Крякунова, А. В. Канарский и др. // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2016. № 4. С. 157-164.
8. Закирова А. Ш., Канарский А. В., Канарская З. А. Ферментативная модификация амилопектина // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 7. С. 164-167.
9. Комаров В. И., Казаков Я. В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник МГУЛ. 2000. № 3 (12). С.52-62.
10. Пищевые волокна и белки: научные основы производства, способы введения в пищевые системы / О. В. Черкасов, В. В. Прянишников, Н. Н. Толкунова и др. Рязань: Изд-во ФГБОУ ВПО РГТУ, 2014. – 183 с.
11. Закирова А. Ш., Канарский А. В., Сидоров Ю. Д. Влияние биополимеров на физико-механические свойства пленок // Пищевая промышленность. 2012. № 6. С. 18–19.
12. Jung Y.-S., Lee B.-H., Yoo S.-H. Physical structure and absorption properties of tailor-made porous starch granules produced by selected amylolytic enzymes // PLoS One. 2017. Vol. 12. No. 7, available at: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0181372>.
13. Влияние вязкости крахмала картофельного на физико-механические свойства волокнистых материалов / Е. В. Крякунова, О. С. Михайлова, А. В. Канарский и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 19. С. 173-176.
14. Аликин В. П. Физико-механические свойства природных целлюлозных волокон. М.: Лесная промышленность, 1969. 140 с.
15. Уистлер Р. Л., Пашаль Э. Ф. Химия и технология крахмала / Пер. с англ. под ред. Н. Н. Трегубова. М.: Пищевая промышленность, 1975. 353 с.
16. Sahai D., Jackson D. S. Structure and chemical properties of native corn starch granules // Starch/Starke. 1996. Vol. 48. № 7/8. Pp 249-255.
17. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.

Статья поступила в редакцию 17.07.19.

Принята к публикации 28.08.19.

Информация об авторах

МИХАЙЛОВА Ольга Сергеевна – аспирант кафедры пищевой инженерии малых предприятий, Казанский национальный исследовательский технологический университет. Область научных интересов – биомодификация крахмала, применяемого в бумажном производстве. Автор 13 публикаций.

КРЯКУНОВА Елена Вячеславовна – кандидат биологических наук, доцент кафедры пищевой инженерии малых предприятий, Казанский национальный исследовательский технологический университет. Область научных интересов – биология, химическая технология и биотехнология. Автор 17 публикаций.

КАНАРСКИЙ Альберт Владимирович – доктор технических наук, профессор кафедры пищевой инженерии малых предприятий, Казанский национальный исследовательский технологический университет. Область научных интересов – химическая технология и биотехнология. Автор более 400 публикаций.

КАЗАКОВ Яков Владимирович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой целлюлозно-бумажных и лесохимических производств, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. Область научных интересов – деформационные и прочностные свойства целлюлозно-бумажных материалов. Автор более 320 публикаций.

РОМАНОВА Анастасия Николаевна – аспирант кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова. Область научных интересов – неоднородность деформирования анизотропных целлюлозно-бумажных материалов. Автор 18 публикаций.

ЖИТНЮК Виталий Анатольевич – директор по исследованиям и развитию производства, ОАО «Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат». Область научных интересов – целлюлозно-бумажное производство. Автор 32 публикаций.

UDC: 539.233

DOI: 10.25686/2306-2827.2019.3.57

BIOCATALYTIC MODIFICATION OF CORN STARCH TO IMPROVE THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CARDBOARD

*O. S. Mikhailova¹, E. V. Kryakunova¹, A. V. Kanarskiy¹, Ya. V. Kazakov²,
A. N. Romanova², V. A. Zhitnuk³*

¹Kazan National Research Technological University,
68, Karl Marx st., Kazan, 420015, Russian Federation

E-mail: olga1.83@mail.ru, Oscillatoria@rambler.ru, alb46@mail.ru

²Northern (Arctic) Federal University,
17, Severnoy Dviny Nab, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation

E-mail: j.kazakov@narfu.ru

³OAO “Selenginskiy Cardboard and Pulp Mill”
Selenginsk, Kabanskiy district, Republic of Burytiya, 671247, Russian Federation
E-mail: JVitaliy@sckkbur.ru

Keywords: *amylolytic enzymes; pullulanase; amylase; surface treatment.*

ABSTRACT

Introduction. *In recent years in connection with the expansion of paper and cardboard production, the requirements for physical and mechanical properties of these materials have increased due to the conditions of their production and applying. However, the strength of cellulose-based fibrous materials is significantly less than the strength of the fibers from which they are made, since the bonds between the single cellulose fibers in paper and cardboard are weak. The surface treatment of paper and cardboard with starch containing a lot of linear polymers will increase the deformation properties of these materials, because these polymers can penetrate into the structure of paper and cardboard, fill the inter-fiber space and form a greater amount of hydrogen bonds among the single cellulose fibers. The goal of this study was to determine the effect of amylose and other linear polymers amount in the corn starch on the cardboard physical and mechanical properties. Starch paste containing dry matter in an amount of 2% with the added enzyme preparations was incubated for 3 hours at a temperature of 50 ° C with constant stirring. Then, the starch paste was applied to the cardboard surface and dried by the convective method. Determination of the deformation properties of materials was carried out with obtaining of the load-elongation indicator diagram and the stress-strain dependence diagram. It is known that the percentage of amylose in corn starch is small. However, a three-hour treatment of starch paste with the pullulanase enzyme allows to increase the content of amylose and other linear polymers in the paste in 3 times. It is possible to conclude that the effect of corn starch enzymatic treatment on the cardboard deformation properties are interrelated with the content of linear polymers in the chemical composition of starch. These linear polymers are responsible for the formation of additional cross-links among cellulose fibers. Starch paste treatment with the pullulanase allows to increase the percentage of linear biopolymers in the starch and to obtain a cardboard with the increased structural rigidity both in the longitudinal and transverse fiber directions.*

REFERENCES

1. Dulkin D. A., Spiridonov V. A., Komarov V. I. *Sovremennoe sostoyanie i perspektivy ispolzovaniya vtorichnogo volokna iz makulatury v mirovoy i otechestvennoy industrii bumagi* [Current State and Possibilities for Using the Recycled Fiber from Waste Paper in the Global and Domestic Paper Industry]. Arkhangelsk: AGTU, 2007. 1118 p. (In Russ.).
2. Kopyltsov A. A. *Primenenie krakhmala v proizvodstve bumagi i kartona* [The Use of Starch in the Production of Paper and Cardboard]. Moscow: Rossiyskie krakhmaloprodukty, 2006. 45 p. (In Russ.).
3. Krylatov Yu. A., Koverninskiy I. N. *Prokleyka bumagi* [Paper Sizing]. Moscow: Lesnaya promyshlennost, 1987. 288 p. (In Russ.).
4. Losev P. P. *Obrabotka bumagi i kartona v kleilnom presse* [Paper and Cardboard Treatment in the Gluing Press]. Moscow: Bumaga i tselluloza, 1960. 36 p. (In Russ.).
5. Kochnev A. M. *Modifikacija polimerov* [Polymer modification]. Kazan: KSTU, 2002. 179 p. (In Russ.).
6. Zhuzhman A. I. *Modifitsirovannye krakhmaly* [The Modified Starch]. Moscow: Pishchepromizdat, 2007. 236 p. (In Russ.).
7. Mikhailova O.S., Kryakunova E.V., Kanarskiy A.V. et al. Vliyanie biomodifitsirovannogo kartofelnogo krakhmala na deformatsionnye i prochnostnye svoystva kartona [The Influence of the Modified Potato Starch on the Cardboard Deformation and Strength Properties]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [News of Higher Educational Institutions. Forestry Magazine]. 2016. No 4. Pp. 157-164. (In Russ.).
8. Zakirova A. Sh., Kanarskiy A. V., Kanarskaya Z. A. Fermentativnaya modifikatsiya amilopektina [Enzymatic Modification of Amylopectin]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University]. 2013. Vol. 16. No. 7. Pp. 164-167. (In Russ.).
9. Komarov V. I., Kazakov Ya. V. Analiz mekhanicheskogo povedeniya tsellulozno-bumazhnykh materialov pri prilozhenii rastyagivaushchey nagruzki [The Analysis of Mechanics of Pulp and Paper Materials upon Application of the Tensile Load]. *Lesnoy vestnik MGUL* [Forest Herald of Moscow State University of Forest]. 2000. Vol. 3 (12). Pp. 52-62. (In Russ.).
10. Cherkasov O. V., Pryanishnikov V. V., Tolkunova N. N. et al. *Pishchevye volokna i belki: nauchnye osnovy proizvodstva, sposoby vvedeniya v pishchevye sistemy* [Food Fibers and Proteins: Scientific Basis of Production, Methods of Introduction into Food Systems]. Ryazan: Izd-vo FGBOU VPO RGA-TU, 2014. 183 p. (In Russ.).
11. Zakirova A. Sh., Kanarskiy A. V., Sidorov Yu. D. Vliyanie biopolimerov na fiziko-mekhanicheskie svoystva plenok [The Effect of Biopolymers on the Physical and Mechanical Properties of Films]. *Pishchevaya promyshlennost* [Food industry]. 2012. Vol. 6. Pp. 18–19. (In Russ.).
12. Kryakunova E. V., Mikhailova O. S., Kanarskiy A. V. et al. Vliyanie vyazkosti krakhmala kartofelnogo 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* [Herald of Kazan Technological University]. 2014. Vol. 17. No. 19. Pp. 173-176. (In Russ.).
13. Jung Y.-S., Lee B.-H., Yoo S.-H. Physical structure and absorption properties of tailor-made porous starch granules produced by selected amyolytic enzymes // *PLoS One*. 2017. Vol. 12. No. 7, available at: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0181372>.
14. Alikin V. P. *Fiziko-mekhanicheskie svoystva prirodnykh tselluloznykh volokon* [Physical and Mechanical Properties of Natural Cellulose Fibers]. Moscow: Lesnaya promyshlennost, 1969. 140 p. (In Russ.). (In Russ.).
15. Wistler R. L., Pashal E. F. Khimiya i tekhnologiya krakhmala. Perevod s angl. pod red. N.N.Tregubova [Chemistry and Technology of Starch. Translated from English into Russian and edited by Tregubov N. N.]. Moscow: Pishchevaya promyshlennost, 1975. 353 p. (In Russ.).
16. Sahai D., Jackson D. S. Structure and chemical properties of native corn starch granules // *Starch/Starke*. 1996. Vol. 48. No 7/8. Pp 249-255.
17. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper Technology]. Moscow: Lesnaya promyshlennost, 1988. 440 p. (In Russ.).

The article was received 17.07.19.
Accepted for publication 28.08.19.

For citation: Mikhailova O. S., Kryakunova E. V., Kanarskiy A. V., Kazakov Ya. V., Romanova A. N., Zhitnuk V. A. Biocatalytic Modification of Corn Starch to Improve the Physical and Mechanical Characteristics of Cardboard. *Vestnik of Volga State University of Technology. Ser.: Forest. Ecology. Nature Management*. 2019. No 3 (43). Pp. 57–72. DOI: 10.25686/2306-2827.2019.3.57

Information about the authors

Olga S. Mikhailova – Postgraduate student of the Chair of Food Engineering of Small Enterprises, Kazan National Research Technological University. Research interests – biomodification of starch used in papermaking. The author of 13 publications.

Elena V. Kryakunova – Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Chair of Food Engineering of Small Enterprises, Kazan National Research Technological University. Research interests – biology, chemical technology and biotechnology. The author of 17 publications.

Albert V. Kanarskiy – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Chair of Food Engineering of Small Enterprises, Kazan National Research Technological University. Research interests – chemical technology and biotechnology. The author of more than 400 publications.

Yakov V. Kazakov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Chair of Pulp and Paper and Wood Chemical Industry, Northern (Arctic) Federal University. Research interests – deformation and strength properties of pulp and paper materials. The author of more than 320 publications.

Anastasia N. Romanova – Postgraduate student of the Chair of Pulp and Paper and Wood Chemical Industry, Northern (Arctic) Federal University. Research interests – heterogeneity of deformation of anisotropic pulp and paper materials. The author of 18 publications.

Vitaly A. Zhitnuk – Director for Researches and Production Development, OAO "Selenginskiy Cardboard and Pulp Mill". Research interests – cellulose-cardboard manufacture. The author of 32 publications.