

The influence of technological parameters of the process of obtaining neutral sulfite delignification of sorghum perennial on the physical and mechanical properties of the obtained semi-fibrous. It is shown that the use of semi-fibrous in the composition of fluting improves its quality. Proved the possibility of using bleached semi-fibrous of sorghum perennial in the composition of offset paper, which reduces cost price of products.

Keywords: sorghum perennial, delignification, neutral sulfite method.

Надійшла до редакції 15.04.2012

УДК 676.024.74.044

АНТОНЕНКО Л. П., к.х.н., доц.; ЗАДНІПРЯНЕЦЬ Ю. М., студ.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ВИКОРИСТАННЯ МОДИФІКОВАНОГО КРОХМАЛЮ В ЦЕЛЮЛОЗНО-ПАПЕРОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Порівняно різні види крохмальних клеїв. Доведено доцільність використання модифікованого крохмалю в целюлозно-паперовій промисловості.

Ключові слова: крохмальний клей, модифікований крохмаль.

Постановка проблеми

Для проклеювання паперу й картону все частіше використовують крохмальні клеї. Це дає змогу покращити фізико-механічні показники продукції з макулатурного волокна та втримати його на сітці папероробної машини, а також зменшити забруднення стічних вод. Проте властивості клеїв із модифікованого крохмалю досліджено ще недостатньо.

Метою статті є доведення доцільності використання в целюлозно-паперовій промисловості модифікованого крохмалю як проклеювального агенту.

Виклад основного матеріалу

Нещодавно крохмаль застосовували, не змінюючи будову його молекули. Поширення використання крохмалю пов'язане з модифікуванням, що дозволяє надати йому нових властивостей. Модифікований крохмаль може замінити дорожчі синтетичні каркасні конструкції.

Крохмаль є складним вуглеводом, продуктом полімеризації, що містить у молекулі декілька тисяч моносахаридів. При цьому він не є однорідним, оскільки складається з двох полісахаридів: амілози й амілопектину. Амілоза, що надає синього забарвлення крохмалю під дією йоду, легко агрегується в розчині з випаданням осаду. Амілопектин, що з йодом майже не реагує, утворює гелі [1]. Більшість видів крохмалю містить 15...20 % амілози. Проте існують крохмалі воскоподібних сортів кукурудзи, рису та ячменю, що є чистими амілопектинами [2].

**Таблиця 1 – Температура желатинування
нативних крохмалів [3]**

Рід	Тип	Кюфрлерівська температура желатинування, °С
Кукурудза	зерно	62...72
Картопля	бульба	56...66
Рис	зерно	61...77,5
Пшениця	зерно	52...63

Диспергований у холодній воді невидозмінений крохмаль швидко осаджується через погану розчинність. Крохмальна дисперсія не має зв'язувальної сили. Липкість крохмалю пов'язана з температурою желатинування, що визначається рослиною, з якої його одержали (табл. 1). Якщо суспензію розігріти вище температури желатинування, окремі зерна набухають. Утворюється колоїдний золь чи крохмальна паста з клейкими й зв'язувальними властивостями. Желатинувана за високої температури крохмальна паста є неньютонівською рідиною.

Крохмальна паста, одержана з нативного крохмалю, має порівняно високу в'язкість навіть за малої концентрації твердих частинок. Майже неможливо приготувати суспензію з вмістом нативного крохмалю понад 7 %, маючи можливість контролювати процес.

© Антоненко Л. П., Задніпрянець Ю. М., 2012

Іншим її недоліком є сприйнятливість до механічної зрушувальної сили. Зі зниженням температури й збільшенням тривалості зберігання в'язкість суспензії збільшується, спостерігається загущення (ретроградація). Ретроградації можна запобігти, модифікуючи крохмаль (табл. 2). Для цього деякі ОН-групи молекул крохмалю зв'язують азотом чи азотними зв'язками, завдяки чому вони не можуть притягуватися одна до одної [3]. Під час модифікування відбувається також розрив глікозидних зв'язків, внаслідок чого зменшується молекулярна маса полісахаридів крохмалю й зменшується в'язкість його дисперсії.

Таблиця 2 – Вид оброблення і властивості модифікованих крохмалів [1]

Крохмаль	Вид оброблення	Основні властивості
Декстрин білий палевий	3 год. у присутності мінеральних кислот за температури 125...155 °С	мала в'язкість
Камеді	5...6 год. за температури 180...190 °С	дуже мала в'язкість
Окиснений	1...2 % NaClO за температури 35 °С	дає еластичну плівку
Ацетилований	обробляється ангідридом оцтової кислоти	великий опір розриву
Диальдегідний	окиснення солями періодатної кислоти	надає вологостійкості
Етилований (стерний)	обробляється етиленхлоргідрином	зв'язувальне для суспензій малої концентрації

Для більшості крохмалів найкращим видом модифікування є варіння в баках періодичної дії протягом 10...20 хв. за температури 95...100 °С чи в баках неперервної дії протягом 30...45 хв. за температури 120...140 °С [4]. Поряд із збільшенням механічної міцності катіонний полікомплекс крохмалю дозволяє збільшити стійкість до вищипування [5], а також має властивості флокулянта, що дозволяє краще утримувати дрібні волокна й наповнювачі в паперовій масі [6]. Як зміцнювальну добавку використовують також Rareprodric (PP), що є сумішшю карбоксиметилцелюлози, гуарової камеді й крохмалю [7]. Навіть за відносно невеликої витрати PP позитивно впливає на міцність, зменшує енергоємність розмелювання, сприяє зменшенню витрати проклеювальних реагентів.

Окрім наведених в табл. 2 модифікацій, як добавки до паперу, що повинен мати малу проникність до типографських фарб, гладку поверхню, високу еластичність і підвищену міцність на розрив, використовують крохмалєфосфати, зменшуючи витрату крохмалю, покращуючи утримання наповнювачів і дорогих пігментів без втрати якості продукту.

Катіонні полісахариди є дуже своєрідним класом похідних крохмалю. Це пояснюється їхньою спорідненістю з негативно зарядженими субстратами, зокрема целюлозою, деякими синтетичними волокнами, водними суспензіями мінералів і біологічно активними молекулами [2]. Катіонні полісахариди синтезують, змінюючи електричний заряд зі слабого негативного на позитивний шляхом заміни атомів водню в молекулі крохмалю функціональними групами (зокрема, четвертинними амонійними й фосфорними, третинними сульфонатними та аміногрупами) [8].

Катіонні крохмалі використовують як внутрішньо-масні зв'язувальні речовини. Механізм, завдяки якому вони забезпечують зв'язування волокон, повністю не вивчений, але можна припустити, що внаслідок притягування йонів спостерігається тісніший контакт між поверхнею фібрильних ниток і гідроксидом крохмалю, що збільшує кількість водневих зв'язків, які сприяють зростанню міцності паперу.

Катіонні крохмалі збільшують утримання наповнювачів, покращують просвіт паперу й прискорюють зневоднення полотна на стінці, використовуються для зменшення забруднення підсіткових вод дрібнодисперсними компонентами макулатурної маси [8]. Під час перероблення макулатури, проклеєної катіонним крохмалем, його утримання на волокні становить 80...85 %, тоді як природні крохмалі під час перероблення браку й макулатури майже на 85 % переходять у підсіткові води [9].

Використанню крохмалів як зміцнювальних агентів сприяли їхня природа та здатність до повного біорозкладання (до 98 %). Протягом п'яти днів біорозкладання крохмалю досягає 50 %, тоді як карбоксиметилцелюлози – 13, полівінілового спирту – 14 % [10].

Розроблено технології, що дозволяють виробляти продукти з регульованими поперечними зв'язками, щоб протидіяти тягучості крохмального клейстеру, збільшити його термічну стабільність, стійкість до замерзання і відтавання.

Відсікання води клейстером із природного крохмалю (синерезис) – головна незручність його використання як клею. Однією з причин швидкого синерезису є кислотність крохмалю. Якщо лужна реакція підвищує його набухання, то кислота зменшує. Тому нейтралізація кислотності уповільнює синерезис.

Клейстер із модифікованого крохмалю відрізняється стабільністю під час заморожування – відтавання. Крохмальний клейстер, виготовлений за звичайних умов, є неомогенною системою, що складається з набухлих зерен, оточених розчином амілози й низькомолекулярними фракціями амілопектину. Під час заморожування незв'язана вода дифундує до центрів кристалізації. Система зневоднюється, підвищується концентрація розчинених речовин і виникають умови для асоціації молекул полісахаридів. Під час відтавання внаслідок ретроградації одного з крохмальних полісахаридів – амілози змінюється також в'язкість клейстеру [11].

Модифіковані зшиті крохмалі, порівняно з немодифікованими довгокрапельної консистенції, мають більшу прозорість і в'язкість клейстеру, схожого на желатин, рослину камедь, який може утворювати прозорі еластичні плівки. В'язкість клейстеру контролюють, змінюючи витрату крохмалю, рН, температуру й поперечне зв'язування. Можна приготувати клейстер, стійкий до заморожування, що не піддається ретроградації під час зберігання. Їх можна розріджувати солями лужних металів. Завдяки полярним характеристикам, модифіковані крохмалі є емульгаторами. За в'язкістю клейстеру їх поділяють на високо-, середньо- і низьков'язкі з робочою концентрацією 6; 7...12 і понад 15 %.

Для клейстеризації за атмосферного тиску придатні будь-які крохмалі. Проте, більшого поширення набуває неперервне варіння, що вимагає зшивання крохмалю. Якщо його здійснювати в плівкових теплообмінниках, у в'язкому клейстері виникає значна механічна напруга й відбувається руйнування зерен, а також спостерігається розрив деяких первинних зв'язків. За одне проходження крізь теплообмінник за температури 110 °С, характеристична в'язкість товарного кукурудзяного крохмалю зменшується з 1,4 до 1,2 с, а поперечно зшитого модифікованого – не змінюється.

Ще одним способом модифікації є струменеве варіння з інжекцією пари в потік крохмальної суспензії. Завдяки низькій вартості обладнання й швидкому приготуванню однорідного клейстеру, цей спосіб набув великого поширення, хоч за нього відбувається деструкція крохмалю. Дослідження свідчать, що крохмальні зерна руйнуються під час впуску пари і в разі тривалого витримування, але найбільше зерен руйнується на виході з установки. Таке варіння може витримати дуже незначна частка зерен, не підсилених зшиванням.

Попри вищу порівняно з нативними вартість модифікованих крохмалів, їх доцільно застосовувати завдяки меншій витраті, а також можливості прискорити зневоднення, покращити утримування, збільшити зольність і використовувати дешеве волокно із збереженням якості продукції. Ефективність проклеювання, порівняно низька вартість, можливість легкого отримання у великих кількостях, а також простота відтворення рослинної сировини, зумовили використання крохмалю як основного проклеювального матеріалу в целюлозно-паперовій промисловості. При цьому майже весь використовуваний за кордоном крохмаль є модифікованим.

Залежно від виду крохмалю й заводських умов для проклеювання в масі додають 0,5...5,0 % а. с. с. модифікованого крохмалю. До нього висувають такі вимоги: порівняно високий вміст твердої речовини в клейстері за його низької в'язкості; якомога менша температура набухання, що дозволяє зменшити енерговитрати завдяки меншій температурі нагрівання та скороченню тривалості варіння; стійкість до ретроградації, що уможливує регулювання інтервалу між приготуванням і використанням клейстеру, а також підвищує міцність поверхні.

Поверхнєве проклеювання застосовують для покращення зовнішнього вигляду паперу, збільшення його опору до стирання й проникнення фарб, створення твердої поверхні для письма та друку, підвищення міцності. Воно дозволяє збільшити опір продавлюванню в 1,3...3,0 раза, розривну довжину – на 30...40 %, міцність на злам за багаторазових перегинів – у 2...5 раза, за збереження опору роздиранню. Це надає можливість збільшити вміст волокнистих напівфабрикатів (деревної маси, листяної целюлози, макулатурних волокон), підвищити зольність паперу, зменшити ступінь помелу паперової маси і, як наслідок, збільшити непрозорість паперу, зменшити скручуваність і деформування під час зволоження [12].

Кращу здатність утворювати плівку мають модифіковані крохмалі з найменшою ретроградацією. У разі поверхневого проклеювання, якість плівки залежатиме від молекулярної маси крохмалю й концентрації клейстеру. У разі використання сильно зшитих крохмалів, що дозволяють використовувати клейстери більшої концентрації, одержують більш неперервні та однорідні покриття. Велика молекулярна маса цих крохмалів зменшує пористість і покращує суцільність покриття.

Найбільший відносний приріст показників міцності спостерігається для паперу-основи з великим вмістом наповнювача і малим ступенем помелу целюлози. Проклеюванням поверхні модифікованими крохмалю можна компенсувати втрату міцності, що спостерігається у разі збільшення зольності, зме-

ншення ступеня помелу целюлози, а також введення в композицію паперової маси листяної целюлози і макулатурних волокон.

Основою крохмальних клеїв для склеювання шарів гофрокартону є суспензія набухлих, але неклеїстеризованих зерен у в'язкому середовищі клейстеризованого крохмалю, що перешкоджає їхньому осадженню і має потрібну в'язкість для використання в гофрувальній машині. В'язкість є основною характеристикою такого клею. Іншою важливою характеристикою є температура клейстеризації, за якої відбувається його твердіння.

Висновки

Встановлено, що у виробництві паперу й картону все більше використовують модифіковані крохмалі, наявність позитивно й негативно заряджених груп в макромолекулах яких дозволяє забезпечити значні економічні та екологічні переваги. Заміна найближчими роками модифікованих крохмалів іншими зміцнювальними речовинами є малоймовірною, оскільки крохмаль є поновлюваним продуктом однорічних рослин, його утилізація не порушує існуючих трофічних ланцюгів, а модифікування вимагає витрат реагентів, вироблених із непоновлюваної сировини, у кількості не більше 5...10 % від маси крохмалю.

Основний напрям використання крохмалю – це підвищення міцності паперу (особливо поверхневої міцності). Застосування модифікованих крохмалів додатково підвищує утримування дрібного волокна, наповнювача, оптично-вибіркових і прокльовальних речовин. Цей ефект виявляється в зменшенні нерівномірності властивостей паперу з обох боків аркуша, що важливо, наприклад, для письма і друку.

Список використаної літератури

1. *Применение* крахмального клея в производстве тарного картона [Текст] // Целлюлоза, бумага и картон : обзорн. инф. ; ВНИПИЭИлеспром. – 1985. – № 10. – 36 с.
2. *Серенсон, У.* Препаративные методы химических полимеров [Текст] / У. Серенсон, Т. Кембел ; пер. с англ. – М. : Изд-во ин. лит., 1993. – 400 с.
3. *Хапнус, К.* Крахмалы производства «Райсинг Техтант» для бумажной промышленности [Текст] / Кай Хапнус. – М. : Райсинг Техтант, 1982. – 24 с.
4. *Lindstrom, T.* Mikropartikeihaltige Retentions mittelsysteme auf Basis von Aluminium lidrouid [Text] / T. Lindstrom, H. Hallgren, F. Hedborg // Wochenbl. Papierfafr. – 1990. – 118. – № 16. – Р. 717-721.
5. *Чуасер, М. Г.* Использование катионного поликомплекса крахмала в производстве бумаги [Текст] / М. Г. Чуасер, Т. В. Самсонова, В. В. Ланин // Бумажн. пром-ть. – 1990. – № 3. – С. 12-13.
6. *Горбачев, Е. А.* Исследование новых флокулянтов для водоподготовки [Текст] / Е. А. Горбачев, В. С. Васильева // Изв. вузов ; Строительство. – 1997. – № 8. – С. 87-89.
7. *Крупин, В. И.* Reproprodic – новая эффективная упрочняющая добавка / В. И. Крупин, А. С. Смолин, И. С. Блинова и др. // VI Междунар. науч.-техн. конф. «ПАП – ФОР 2000» (11-12 сен. 2000, г. Санкт-Петербург) : сб. матер. – СПб. : ВНИИБ, 2000. – С. 50-52.
8. *Уистлер, Р. Л.* Химия и технология крахмала [Текст] / Рой Л. Уистлер, Эжен Ф. Пашаль ; пер. с англ. – М. : Пищ. пром-ть, 1985. – 360 с.
9. *Спосіб* отримання катіонних крохмалів [Текст] : пат. 57860 Україна : МПК С 08 G 73/06 / Гомеля М. Д., Антоненко Л. П., Білан А. Д., Білан А. О. – Опубл. 10.03.2011, Бюл. № 5.
10. *Полевая, В. И.* Катионные крахмалы для бумажной промышленности [Текст] / В. И. Полевая, А. Д. Мильситейн, В. П. Свительский и др. // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 1993. – С. 14-17.
11. *Bergh, N. O.* Grundlage der starhetechnologie [Text] / N. O. Bergh, J.- L. Hemmes // Wochenblatt bur papierfafrication. – 1991. – № 4. – S. 111-121.
12. *Кулешов, А. В.* Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон [Текст] / А. В. Кулешов, А. С. Смолин // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 109-112.

Review information about different types of starch adhesives, their advantages and disadvantages is provided. It is shown that on one of the main auxiliary substances in the pulp and paper industry is a modified starch.

Keywords: glue, starch, modification, waste paper.

Надійшла до редакції 15.03.2012