

УДК 676.014:676.017

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФОРМЫ КРАХМАЛА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Муллина Э.Р., Чупрова Л.В.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru

В работе представлены результаты исследования влияния проклеивающих компонентов различной природы, на влагопрочность и впитывающую способность бумаги-основы. Рассмотрено влияние состава по волокну и природы вводимого гидрофобизирующего компонента на прочностные и сорбционные свойства бумаги-основы. Представлен анализ сорбционной способности катионных и анионных проклеивающих материалов волокнами целлюлозы. Рассмотрено влияние природы, способа обработки и состояния поверхности волокна на эффективность проклейки бумаги-основы. Проанализирована зависимость между показателями проклейки и впитывающей способности бумаги-основы. Установлена взаимосвязь между показателями впитываемости и адгезионными свойствами бумаги-основы при различных способах ее обработки. Рассмотрено влияние прочностных, влагопрочностных и адгезионных свойств исходного волокнистого сырья на качество готовой продукции. Дан анализ эффективности процессов проклейки бумаги-основы при различных способах ее переработки. Рассмотрен механизм взаимодействия крахмала с волокнами целлюлозы. Предложены способы химической модификации бумаги-основы с целью улучшения эксплуатационных свойств бумажной упаковки.

Ключевые слова: бумага-основа, сорбционные свойства, проклейка, проклеивающие материалы, адгезия, качество, бумажная упаковка

MODIFIED FORMS OF STARCH USED TO IMPROVE THE PERFORMANCE PROPERTIES OF CELLULOSE COMPOSITE MATERIALS

Mullina E.R., Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru

The paper presents the results of a study of the influence of sizing of components of different nature, for wet strength and the absorbency of the paper base. The influence of fiber composition and nature of the hydrophobe effect of ion component input on the strength and sorption properties of base paper. Presents an analysis of the sorption capacity of the cationic and anionic sizing materials with cellulose fibers. The influence of the nature, method of treatment and condition of the fiber surface on the efficiency of sizing of base paper. The dependence between the indicators of the sizing and the absorbency of the paper base. The interrelation between the indices of absorption and adhesive properties of base paper with different methods of treatment. The influence of strength, vegaprocessing and adhesive properties of the original fibrous raw materials into quality finished products. The analysis of the efficiency of the sizing of base paper at different methods of its processing. The mechanism of interaction of starch with the cellulose fibers. The proposed methods of chemical modification of base paper to improve the performance properties of paper packaging.

Keywords: base paper, sorption properties, sizing, sizing materials, adhesion, quality, paper packing

Бумага-основа выполняет функции носителя покрытия или пропиточного состава и должна проходить без обрывов стадии нанесения покрытия или пропитки, сушки и отделки. Свойства волокнистой основы оказывают большое влияние на качество готовой продукции. Требования, предъявляемые к бумаге-основе, обусловлены назначением готовой продукции, методом и параметрами процесса обработки и переработки, типом используемого оборудования и способом нанесения печати. К числу важнейших свойств основы относятся: механическая прочность, капиллярно-пористая структура, содержание влаги, белизна, непрозрачность, ровность поверхности, деформационная устойчивость.

Одним из основных вспомогательных веществ в ЦБП является крахмал. Это связано как с его уникальными функциональными свойствами, так и с низкой ценой, возобновляемостью сырьевых ресурсов

и экологической чистотой. При этом в производстве бумаги и картона все больший удельный вес занимают модифицированные крахмалы. Это связано с наличием положительно и отрицательно заряженных групп в макромолекулах этих крахмалов, что позволяет обеспечить значительные экономические и экологические преимущества процессам ЦБП, использующих эти крахмалы.

Крахмал – один из основных связующих материалов, применяемых в бумажном производстве, и притом наиболее дешевый по сравнению с другими связующими. Он является одним из старейших и наиболее распространенных вспомогательных веществ, используемых в производстве бумаги и картона [1, 2, 5].

Добавка крахмала в массу снижает пылимость бумаги, повышает удержание наполнителей, улучшает и стабилизирует канифольную проклейку. Одновременно

повышаются практически все прочностные свойства бумаги: сопротивление разрыву, продавливанию, излому, истиранию. Усиливается жесткость, упругость, звонкость и белизна бумаги.

Основное направление применения крахмала – это повышение прочности бумаги (в особенности поверхностной прочности). Применение модифицированных крахмалов дает дополнительный эффект, связанный с повышением удержания ими мелкого волокна, наполнителя, оптически отбеливающих и проклеивающих веществ [6, 7]. Этот эффект выражается в снижении неравномерности свойств бумаги по сторонам листа, что особенно важно для тех видов продукции, у которых рабочими являются обе стороны, например, у бумаги для письма и печати. Добавка крахмала в массу снижает пылимость бумаги, повышает удержание наполнителей, улучшает и стабилизирует канифольную проклейку.

При нагревании крахмала в воде происходит его желатинизация (клейстеризация). Клейстеризация картофельного крахмала начинается при достижении температуры 60–65°C, а кукурузного 64–70°C. При продолжительном нагревании крахмальной суспензии зерна крахмала сильно набухают, увеличиваясь в размерах в 30 раз и более, частично лопаются, и образуется крахмальный клейстер, который и применяется для поверхностной проклейки бумаги и для проклейки в массе [1, 8, 9]. Благодаря наличию свободных гидроксильных групп в молекулах крахмала в клейстере может происходить молекулярная ассоциация с образованием водородных связей между линейными молекулами, что приводит к образованию осадка при охлаждении и хранении клейстера, а при высокой концентрации образуется гель. При введении в бумажную массу в качестве связующего предпочтение отдается крахмалу из картофеля и других клубневых культур по следующим причинам: меньшая температура клейстеризации, более высокая степень полимеризации амилозы до 3000, при 800 у зерновых, более высокая растворимость с образованием прозрачных растворов, улучшая удерживаемость на волокнах. Частично растворенный и нерастворенный крахмал вообще не повышает прочность.

Природный или нативный крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов: линейного – амилозы и разветвленного – амилопектина, общая эмпирическая формула которых – $(C_6H_{10}O_5)_n$. В зависимости от исходного сырья содержание амилозы составляет от 10 до 30%.

Амилозная фракция обладает большой силой связи при добавках в массу, но оказывает

более слабое диспергирующее действие на пигменты в меловальных пастах и в большей степени повышает вязкость при стоянии [8, 9].

Природный или нативный крахмал представляет собой белый порошок, состоящий из мелких гранул (зерен) с размером частиц от 2 до 100 мкм. Размер, форма и фракционный состав гранул определяются природой исходного сырья. Крахмал получают из клубневых: картофеля, тапиоки, а также зерновых культур – пшеницы, риса, кукурузы и др. [7, 8].

Крахмал нерастворим в холодной воде, спирте и эфире. При нагревании в воде зерна крахмала разрушаются с образованием клейстера. Это достаточно сложный процесс, идущий в три стадии по мере повышения температуры воды:

- обратимое набухание с небольшим присоединением воды;
- необратимое сильное набухание с увеличением объема в сотни раз и повышением вязкости раствора;
- растворимые полисахариды извлекаются водой, зерна теряют форму, превращаясь в мешочки, суспензированные в растворе.

Модифицированные крахмалы нашли широкое применение в бумажной промышленности. Применяется катионный крахмал (замещенный крахмал, содержащий группы, способные придавать ему положительный заряд в водной среде), анионный крахмал (замещенный крахмал, содержащий группы, способные придавать ему отрицательный заряд в водной среде) и их различные комбинации. Наилучшим образом зарекомендовали себя катионные крахмалы. Традиционно в мокрой части бумагоделательного процесса в качестве агентов, повышающих прочность бумаги в сухом состоянии, применяются катионные крахмалы. Благодаря присутствию анионных групп на целлюлозных волокнах и наполнителях, катионный крахмал связывается с волокнами и наполнителями. Катионный крахмал служит как средство удержания компонентов бумажной массы, преимущественно, анионного характера. Применение модифицированного крахмала увеличивает удержание в бумаге для печати мелких волокон и частиц наполнителя, повысит прочность бумаг на разрыв, сопротивление продавливанию и улучшит её печатные свойства. В последнее время в патентной и технической литературе появилась информация об использовании комбинаций катионных и анионных крахмалов, что позволяет достичь определённого синергетического эффекта, и дополнительно увеличить механическую прочность бумаги, экономить химикаты, повысить удержание.

Катионный крахмал – замещенный крахмал, содержащий группы, способные прида-

вать ему положительный заряд в водной среде при соответствующем значении pH. Чаще всего в целлюлозно-бумажной промышленности в качестве положительно заряженных групп катионных крахмалов используются четвертичные аммониевые группы (NH_4^+). Положительно заряженная функциональная группа может дать слабую ионную связь с отрицательно заряженной целлюлозой.

Преимущества катионных крахмалов:

- меньшая двусторонность, благодаря равномерному удержанию компонентов по всему объему;

- снижение массоемкости (материалоемкости) посредством увеличения зольности бумаги и картона;

- возможность увеличения в композиции дешевых волокнистых полуфабрикатов (вторичных материалов, полуфабрикатов высокого выхода, полуцеллюлозы);

- повышение белизны за счет лучшего удержания пигментов и мелкой фракции;

- улучшение печатных свойств, поскольку снижается пыление бумаги и повышается стойкость поверхности к выщипыванию на печатном прессе;

- повышение стойкости к выщипыванию, обусловленное увеличением плотности поверхности бумаги и картона;

- увеличение производительности БДМ за счет увеличения скорости обезвоживания.

Считается, что удерживание неионного (природного) крахмала происходит путем адсорбции на волокнах и установления дополнительных водородных связей.

Анионный крахмал – замещенный крахмал, содержащий группы, способные придавать ему отрицательный заряд в водной среде при заданном значении pH. Удерживание анионного крахмала на волокнах – за счет комплексообразования с алюминием обычно в слабокислой среде [3]. Катионный крахмал – вначале оседает и удерживается на волокнах за счет электростатического взаимодействия с отрицательно заряженной целлюлозой.

Предполагают, что взаимодействие крахмала с целлюлозными волокнами протекает по механизму мозаичного сцепления: полимерные цепи положительно заряженного крахмала оседают подобно элементам мозаики на волокнах и частицах наполнителя, тем самым перезаряжая лишь отдельные области. Взаимодействие участков с противоположным зарядом приводит к мозаичному сцеплению частиц с образованием макрофлокул, относительно устойчивых к воздействию сил сдвига.

В настоящее время нативный крахмал в качестве связующего применяется крайне редко из-за присущих ему недостатков, отмеченных выше. Его повсеместно заменили модифицированными крахмалами различного вида.

Исследованиями доказано, что и на основе крахмала можно создать полиэлектролитные флокулянты, если ввести в макромолекулы амилозы и амилопектина ионизируемые группы. Одновременно было установлено, что обработка крахмала окислителями, ферментами, прививка карбоксиметильных и оксипропильных групп могут существенно улучшить функциональные свойства нативного крахмала при склеивании, использовании для поверхностной проклейки и в качестве связующего в меловальных пастах [4,5–7]. Так возникло целое направление промышленности – создание и производство высокоэффективных, отвечающих экологическим требованиям модифицированных крахмалопродуктов, предназначенных для целлюлозно-бумажного производства.

Таким образом, крахмал различного природного происхождения и его многочисленные модифицированные продукты был и остается самым востребованным химическим средством для упрочнения бумаги и картона. Модифицированные формы крахмала позволяют создавать новые высокоэффективные композиции бумажной массы и являются наиболее актуальным и перспективным проклеивающими материалами, используемыми в современном бумажном и упаковочном производстве.

Список литературы

1. Иванов, С.Н. Технология бумаги / С.Н. Иванов. – М.: Лесная промышленность, 1970. – 700 с.
2. Леман Х., Рихтер Л. Материалы для переработки бумаги / Пер. с нем. С.В. Бабурина. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 248 с.
3. Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Чупрова Л.В. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона pH // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.
4. Мишурина О.А., Тагаева К.А. Исследование влияния композиционного состава по волокну на влагопрочностные свойства исходного сырья при производстве картонных втулок // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1; № 71. – С. 286–289.
5. Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Ершова О.В. Влияние химической природы проклеивающих компонентов на гидрофильные и гидрофобные свойства целлюлозных материалов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 250.
6. Mishurina O.A., Mullina E.R., Chuprova L.V., Ershova O.V., Chernyshova E.P., Permyakov M.B., Krishan A.L. Chemical aspects of hydrophobization technology for secondary cellulose fibers at the obtaining of packaging papers and cardboards // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – Т. 10. № 24. – С. 44812–44814.
7. Михайлова О.С., Крякунова Е.В., Казаков Я.В., Дулькин Д.А., Канарский А.В. Влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на физико-механические свойства бумаги // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18; № 4. – С. 203–207.
8. Производство модифицированных крахмалов [Электронный ресурс]: Основные направления применения модифицированных крахмалов – Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/06_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5371.
9. Пузырев С.А. Технология обработки и переработки бумаги / С.А. Пузырев, Т.С. Бурова, С.П. Кречетов, П.Т. Рыжов: Учебник для техникумов. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 312 с.