

УДК 676.022.04

***Е.В. Новожилов, Д.Г. Чухчин, Е.В. Смирнов, Е.А. Варакин, И.В. Тышкунова***

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Новожилов Евгений Всеволодович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, чл.-кор. РАН, лауреат премии им. М.В. Ломоносова. Имеет около 200 научных трудов в области технологии комплексной переработки сульфитных и сульфатных щелоков, ферментных технологий в химической переработке древесины, технологий очистки сточных вод.

E-mail: noev50@gmail.com



Чухчин Дмитрий Германович родился в 1971 г., окончил в 1993 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 100 научных работ в области химической переработки древесины.

E-mail: dimatsch@mail.ru



Смирнов Евгений Валерьевич родился в 1988 г., окончил в 2010 г. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, аспирант кафедры биотехнологии САФУ. Имеет 5 научных работ в области использования вторичного сырья.

E-mail: biotech@narfu.ru



Варакин Евгений Александрович родился в 1988 г., окончил в 2010 г. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, аспирант кафедры биотехнологии САФУ. Имеет 4 научные работы в области технологий очистки сточных вод.

E-mail: varakin.ev@yandex.ru



Тышкунва Ирина Владимировна окончила в 2012 г. Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, стажер-исследователь кафедры биотехнологии САФУ. Имеет 3 научные работы в области использования ферментов для модификации свойств целлюлозных волокон.

E-mail: biotech@narfu.ru



---

© Новожилов Е.В., Чухчин Д.Г., Смирнов Е.В., Варакин Е.А., Тышкунва И.В., 2013

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ И СОСТОЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ КРАХМАЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ГОФРОКАРТОНЕ\*

Изучено распределение и состояние компонентов отработанного крахмального связующего в структуре гофрокартона.

*Ключевые слова:* гофрокартон, макулатура, крахмал, электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

### *Введение*

В производстве гофротары различные виды крахмала используются для повышения прочности, склейки слоев картона, поверхностной проклейки [1]. Клей на основе алкилдимеркетенов, применяемый для проклейки бумажной массы в нейтральной среде, также содержит в своем составе катионный крахмал [1].

Гофрокартон представляет собой материал, состоящий из нескольких чередующихся слоев гофра и плоского слоя. Отдельные слои склеивают суспензией нативного крахмала, содержащей в своем составе зерна крахмала и крахмальный клейстер [1, 3]. Для некоторых видов картона расход такого крахмального связующего может составлять 20...50 кг/т волокна [6]. В состав крахмального связующего входят нативный крахмал, клейстеризованный крахмал, гидроксид натрия, бура (тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), вода [3]. Крахмальный клейстер обладает высокой клеящей способностью, обеспечивает хорошее соединение слоев благодаря своей способности проникать в структуру бумаги. Основным компонентом связующего являются зерна нативного крахмала (около 80 %), которые обретают способность к клейстеризации и образованию сил сцепления под действием температуры при формировании многослойного гофрокартона. Важно отметить, что применение связующего на основе крахмала позволяет относительно легко вновь разделить гофрокартон на волокна для повторного использования.

Целью работы являлась оценка распределения и состояния компонентов отработанного крахмального связующего в структуре гофрокартона.

### *Методическая часть*

В экспериментах использовали образец гофрокартона толщиной 2,84 мм с гофром типа В (мелкий), изготовленного из макулатуры. Для данного вида картона характерен высокий расход крахмального связующего, поэтому легче

---

\*Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России и финансовой поддержке гранта для молодых ученых компании ОПТЭК.

оценить изменения в его составе и свойствах. Снимки торцевого среза гофрокартона в месте склейки листа картона и вершины гофра получены на электронном микроскопе SIGMA VP (компания «ZEISS»).

От гофрокартона в месте склейки слоев вручную отделяли плоский слой толщиной 0,22 мм. На внутренней стороне этого слоя изучали состояние крахмального связующего в клеевом шве, оставшемся после отрыва гофра. Поверхность образца картона исследовали на атомно-силовом микроскопе MultiMode 8 («Brucker») с использованием кремниевого кантилевера, легированного сурьмой ( $k = 20 \dots 80$  Н/м;  $f_0 = 342 \dots 365$  кГц; TESP, «Veeco Instruments») в режиме PeakForce. Снимки получали на воздухе в термостатируемом помещении при температуре 23 °С. Сканировали участки картона и клеевого шва размером  $1 \times 1$  мкм. Определяли рельеф поверхности, модуль упругости и силы адгезии кантилевера к поверхности картона и крахмального клея. Полученные снимки обрабатывали с помощью программы Nanoscope Analysis.

Из плоского слоя картона вырезали квадраты размером  $3 \times 3$  см, помещали в чашку Петри и заливали дистиллированной водой в расчете на концентрацию волокна 3 %. Пробы выдерживали при температуре 20 °С в течение 1,5 ч. Ферментативную деструкцию клеевого слоя проводили с использованием препарата  $\alpha$ -амилазы Aquazym 120 L («Novozymes A/S», Дания). Активность фермента по данным компании – 120 КНУ/г, оптимум для действия  $\alpha$ -амилазы: pH 5,5 ... 6,5, температура 65 ... 75 °С. Образец обрабатывали при pH 6,0 с расходом фермента 3 кг/т волокна в тех же условиях, что и в опыте с водой. Образцы картона после взаимодействия с водой и ферментом высушивали в лиофильной сушилке Labconco и исследовали с применением микроскопа SIGMA VP.

#### Обсуждение результатов

На торцевом срезе гофрокартона видно распределение крахмального связующего в месте склейки плоского слоя и гофра (рис. 1). Часть связующего хотя и участвует в образовании клеевого шва между слоями картона, но с волокнами непосредственно не контактирует.

После механического отделения плоского слоя на нем отчетливо проступали полосы от крахмального связующего в местах приклеивания гофра, представлявшие собой застывший слой клейстера. При рассмотрении в оптический микроскоп на сухих волокнах, механически отделенных от плоского слоя, после добавления раствора йода были видны окрашенные фрагменты крахмала.

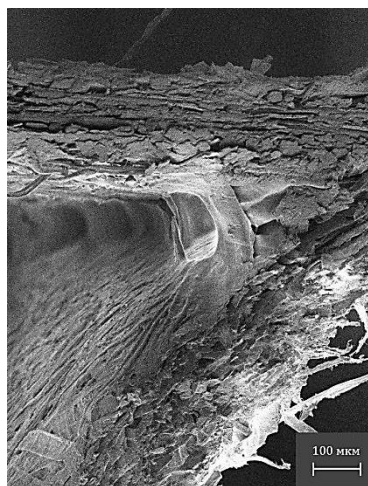


Рис. 1. Торцевой срез гофрокартона

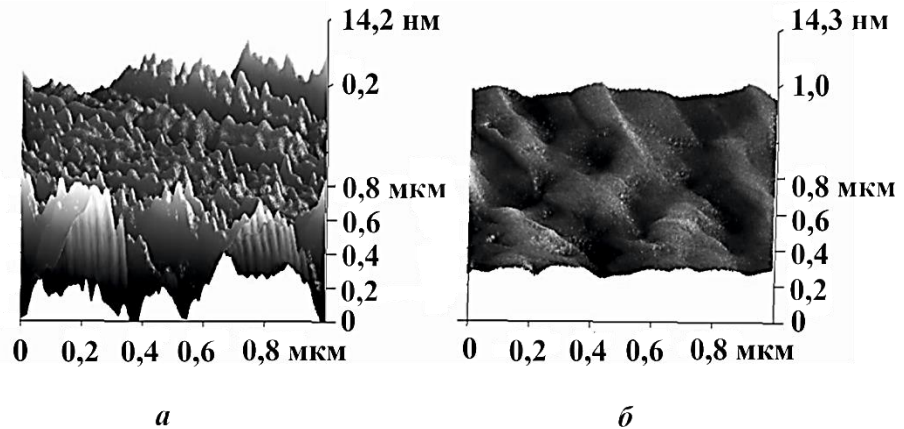


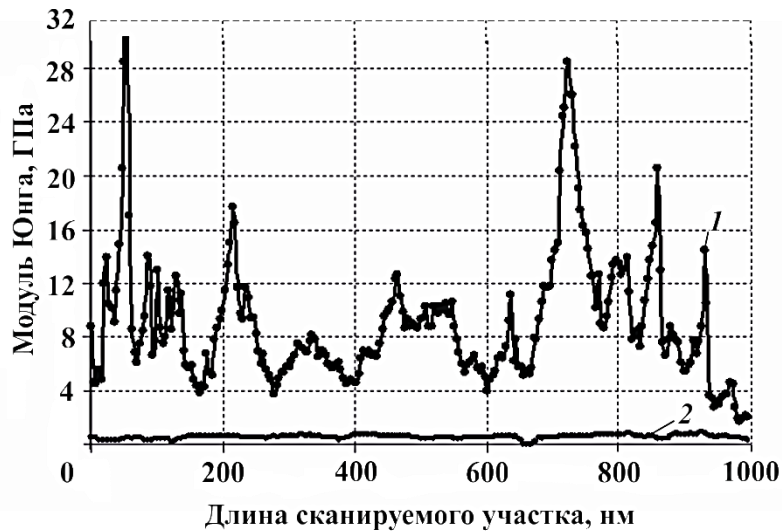
Рис. 2. Фотография трехмерного изображения участков поверхности слоя картона (*а*) и клеевого шва (*б*)

Для изучения поверхности целлюлозных волокон с адсорбированным катионным крахмалом ранее применялся метод атомно-силовой микроскопии, который позволял оценить структуру и некоторые свойства слоя крахмала [6]. Этот же метод был использован нами для характеристики крахмального связующего в месте склейки слоев гофрокартона. Рельеф поверхности листа картона и клеевого шва очень неоднороден, перепад высот между выступами и впадинами значителен, что затрудняет определение профиля с помощью атомно-силовой микроскопии. На выбранных для измерения участках определена топография поверхности волокон картона и слоя клейстера (рис. 2). Наблюдается очевидное внешнее различие в строении поверхности крахмального клейстера и волокон макулатурной массы. Структура засохшего слоя клейстера более однородная и гладкая, с плавными переходами от вершин к впадинам, размеры которых на изученных участках по высоте сопоставимы с неровностями на поверхности волокна.

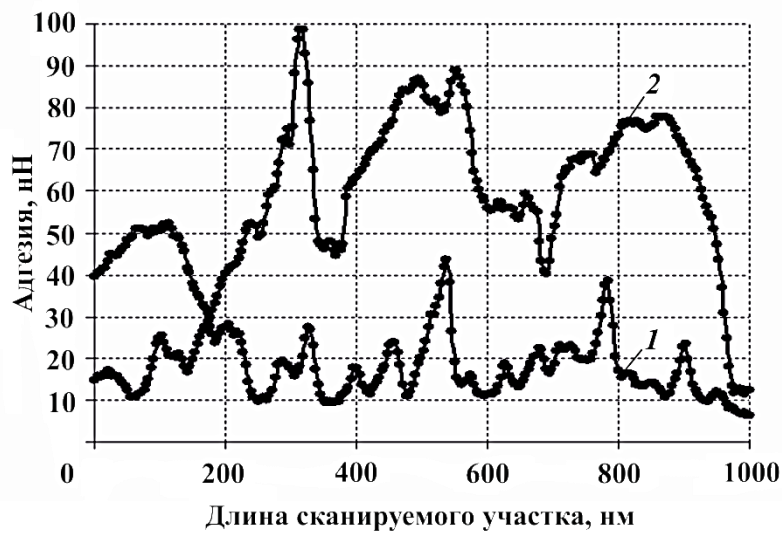
Крахмальное связующее, кроме выполнения основной функции, связанной со склеиванием слоев картона, способствует усилению жесткости как самих волокон, так и в целом структуры гофрокартона, что имеет большое значение для таких показателей прочности готовой продукции, как сопротивление торцевому и плоскостному сжатию.

Модуль Юнга отдельных участков клеевого шва находился в пределах от 0,3 до 0,7 ГПа (рис. 3, *а*). Этот же показатель, измеренный с наружной и внутренней сторон плоского слоя картона, изменялся очень значительно, но в основном находился в пределах от 3,0 до 12,0 ГПа, что примерно в 10 раз выше, чем у слоя клейстера.

Была оценена сила адгезии кремниевого кантилевера к поверхности исследуемых образцов. На отдельных участках картона она широко варьирует: в некоторых местах составляет 40 ... 45 нН (рис. 3, *б*), а в области клеевого шва достигает 100 нН, т. е. примерно в 2 раза выше.



*a*



*б*

Рис. 3. Профиль поверхности слоев картона и клеевого шва (клейстера) на исследуемом участке; *a* – модуль Юнга, *б* – сила адгезии; 1 – картон; 2 – клей

Технологически важным свойством крахмального связующего является гидрофобность, которая достигается добавлением буры и высушиванием

компонентов клея при высокой температуре в процессе изготовления гофрокартона. Для оценки этой характеристики образец плоского слоя картона выдерживали в воде при температуре 20 °С в течение 1,5 ч, затем лиофильно сушили, чтобы сохранить структуру компонентов крахмального связующего. На фотографии, в месте склейки плоского слоя гофрокартона с флютингом, просматривается структура клеевого шва, которая имеет вид застывшей пены, образовавшейся после отверждения клейстера (рис. 4, *a*).

Видимой деструкции, трещин, разрывов слоя клейстера после выдерживания в воде не отмечено. Это означает, что крахмальное связующее обладает достаточно высокой гидрофобностью. Если набухание клеевого слоя в воде и имеет место, то оно выражено крайне слабо. Уже отмечалось [4], что при разволокнении макулатуры в холодной воде отработанный крахмал набухает медленно, основная часть крахмалопродуктов остается связанной с волокном.

Ранее было показано [4, 5], что селективное удаление крахмала с поверхности волокон возможно при действии амилолитических ферментов. Для деструкции крахмального связующего образцы плоского слоя были обработаны  $\alpha$ -амилазой при температуре 20 °С. Оказалось, что высокая гидрофобность сшитого бурой крахмала не препятствовала действию фермента. Даже при низкой температуре  $\alpha$ -амилаза легко разрушала слой клейстера, в результате ранее видимые невооруженным глазом следы крахмального клея на поверхности плоского слоя стали практически незаметными. После ферментативного удаления клейстера оказались доступными для наблюдений расположенные среди волокон деструктированные зерна нативного крахмала (рис. 4, *б*). Потеря зернами крахмала правильной овальной формы свидетельствует о начале процесса их клейстеризации, в результате они становятся активным компонентом связующего и усиливают склеивание слоев гофрокартона.

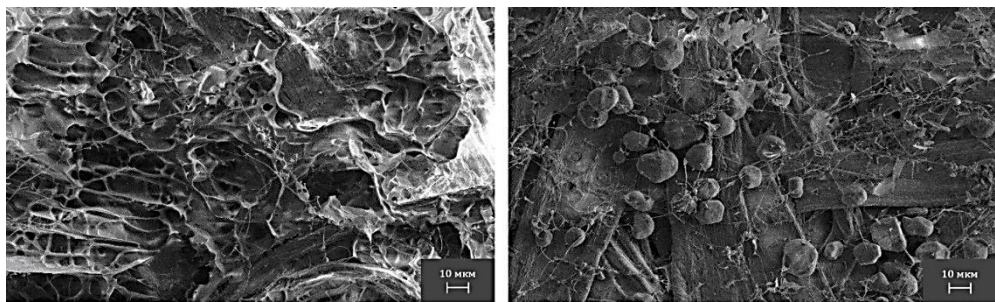
*a**б*

Рис. 4. Образец плоского слоя гофрокартона после выдерживания в воде (*a*) и обработки  $\alpha$ -амилазой (*б*)

Можно предположить, что при разволокнении гофротары в первую очередь перейдет в оборотную воду та часть крахмала, которая расположена между слоями картона, но прямо с волокнами не связана. Частично разрушенные зерна крахмала, слабо связанные с волокнами, при механическом воздействии в процессе роспуска и размола, скорее всего, будут удалены в водную среду. Компоненты отработанного крахмала, оказавшиеся в оборотной воде, постепенно набухают, разрушаются до более мелких фрагментов, участвуют в образовании анионных загрязнений, что приводит к серьезным затруднениям в производстве картонно-бумажной продукции на основе макулатурной массы из гофротары [1, 2].

#### *Выводы*

1. В месте склейки слоев часть крахмального связующего непосредственно с волокнами не связана.
2. Клеевой шов между слоями гофрокартона образован крахмальным клейстером, частично разрушенные зерна крахмала распределены среди волокон.
3. Слой клейстера образует структуру типа пены, обладает высокой гидрофобностью, частично сохраняет способность к адгезии, легко подвергается ферментативной деструкции  $\alpha$ -амилазой, имеет меньшую прочность, чем склеенные им слои гофрокартона.

#### 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. Лапин, В.В., Смоляков А.И., Кудрина Н.Д. Загрязнения в бумажной массе из 100 % макулатуры: влияние на степень помола и прочность бумаги и картона // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2001. № 7-8. С. 32–34.
3. О технологии приготовления клея для гофрокартона / А.М. Идиатуллин [и др.] // Технология переработки макулатуры: науч. тр. 6-й Междунар. науч.-техн. конф. Караваево–Правда, 2005. С. 37–40.
4. Проблема переработки макулатуры, содержащей катионные и анионные виды крахмалов / Н.И. Яблочкин, Н.И. Ковернинский, М.Д. Овчинников, Д.А. Дулькин // Технология переработки макулатуры: научн. тр. 6-й Междунар. науч.-техн. конф. Караваево–Правда, 2005. С. 19–21.
5. Ферментативная модификация фракций макулатурной массы из гофротары / Е.В. Новожилов, А.В. Кондаков, Д.Н. Пошина, В.П. Чертовская // Лесн. журн. 2010. № 4. С. 106–115. (Изв. высш. учеб. заведений).
6. Характеристика макулатурного волокна после ферментативного удаления крахмала / А.В. Кулешов, А.С. Смолин, Е.В. Новожилов, А.В. Кондаков // Лесн. журн. 2009. № 5. С. 115–120. (Изв. высш. учеб. заведений).

Поступила 04.03.13

*E.V. Novozhilov, D.G. Chukhchin, E.V. Smirnov,  
E.A. Varakin, I.V. Tyshkunova*

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov

**Localization and Component Status of Starch Binder in Test Liner**

Distribution and component status of outgoing starch binder in the structure of test liner were studied.

*Keywords:* test liner, waste paper, starch, electron microscopy, atomic force microscopy.

---