

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;  
Н.В. Черная, д-р техн. наук, проф.;  
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;  
С.А. Дашкевич, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ НА СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Крахмал является одним из самых распространенных природных высокомолекулярных соединений полисахаридов. Промышленным источником получения являются зерна и клубни некоторых растений (картофель, кукуруза, рис, сорго, пшеница и др.). Природные нативные крахмалы отличаются степенью полимеризации и характером связей  $\alpha$ -D-глюкопиранозных единиц. Они делятся на две главные фракции: амилозу – линейный полисахарид со средней молекулярной массой 30–160 тыс. ед., и амилопектин – разветвленный полисахарид со средней молекулярной массой 100 тыс. – 10 млн. ед.

Для улучшения потребительских свойств крахмала проводят его модифицирование различными способами: гидролизом, окислением, химической модификацией.

Наиболее используемой модификацией крахмала в Республике Беларусь являются катионные крахмалы. Потребление катионсодержащих крахмалов в Республике Беларусь приобретает особую актуальность в связи с использованием их в целлюлозно-бумажном производстве, а именно при получении бумаги и картона.

Для катионизации крахмала используют различные реагенты: акриламид, полидиметилдиаллиламмоний хлорид, триметиламмоний хлорид и другие. Наибольшее применение в промышленности находят низкомолекулярные реагенты, содержащие четвертичный атом азота, в частности: 3-хлор-2-гидроксипропилтриметил-аммоний хлорид.

Реакция катионирования протекает в щелочной среде, которая создается оксидом или гидроксидом щелочного или щелочноземельного металла (натрия, калия, кальция).

Элементарные звенья крахмала содержат от 1 (амилопектин) до 3 (амилоза) свободных гидроксильных групп, что определяет его способность вступать в химические реакции и присоединять азотсодержащие соединения.

Реакция катионирования протекает по нижеследующей схеме.

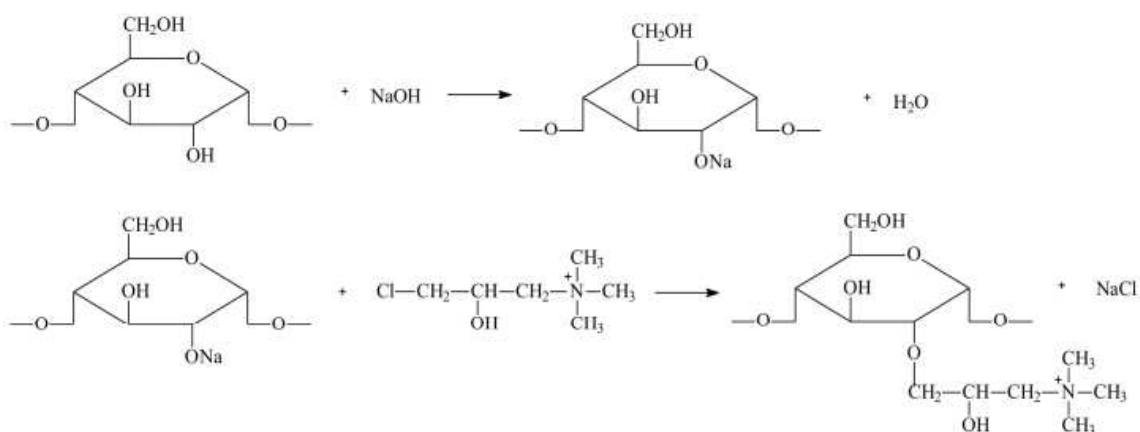


Рисунок – Реакция катионирования крахмала

Максимально возможная степень замещения катионированного крахмала составляет 2,80–3,00. Степень замещения промышленных катионированных крахмалов составляет 0,03–0,07, т.е. на 100 элементарных звеньев приходится 3–7 катионных групп. [1, 2].

Как видно из рисунка, модифицированный крахмал содержит в своем составе следующие функциональные группы: гидроксильные, эфирные, аминные, катионные.

Целью данной работы является изучение влияния стабилизирующего действия модифицированных крахмалов на свойства дисперсных систем.

Для исследования был выбран крахмал катионный модифицированный МК-1 производства ООО «Ютанол» (г. Могилев) по ТУ ВУ812000247.007–2013 в виде 2-х образцов: № 07-21 и № 10-21, отличающихся массовой долей связанного азота, степенью замещения катионных групп и рН водных растворов.

Для сравнения был выбран традиционно используемый катионный крахмал марки Hi-Cat («Rouquette», Франция).

В качестве дисперсных систем были выбраны канифольная и латексная эмульсии. Канифольная эмульсия (КЭ) приготовлена на основе модифицированной эфирами высших жирных спиртов и малеинового ангидрида талловой канифоли с последующей частичной или полной нейтрализацией смоляных кислот канифоли [3].

Для приготовления латексной эмульсии (ЛЭ) был использован бутадиен-стирольный латекс Sturonal D 809 («BASF», Германия).

Рабочая концентрация приготовленных канифольной и латексной эмульсий составляла 1%.

Модифицированные крахмалы были приготовлены также в рабочей концентрации 1%, однако учитывалась их дозировка: 7,5 масс. ч. стабилизатора на 100 масс. ч. эмульсии, что соответствует расходу стабилизатора 6 кг на тонну бумаги; 15 масс. ч. на 100 масс. ч. эмульсии, что соответствует расходу стабилизатора 12 кг/т.

Итак, были приготовлены следующие дисперсные системы на основе канифольной эмульсии:

- Образец 1 – КЭ;
- Образец 2 – КЭ + крахмал № 07-21 (6 кг/т);
- Образец 3 – КЭ + крахмал № 07-21 (12 кг/т);
- Образец 4 – КЭ + крахмал № 10-21 (6 кг/т);
- Образец 5 – КЭ + крахмал № 10-21 (12 кг/т);
- Образец 6 – КЭ + крахмал Hi-Cat (6 кг/т);
- Образец 7 – КЭ + крахмал Hi-Cat (12 кг/т).

Дисперсные системы на основе латексной эмульсии:

- Образец 1 – ЛЭ – образец №1;
- Образец 2 – ЛЭ + крахмал № 07-21 (6 кг/т);
- Образец 3 – ЛЭ + крахмал № 07-21 (12 кг/т);
- Образец 4 – ЛЭ + крахмал № 10-21 (6 кг/т);
- Образец 5 – ЛЭ + крахмал № 10-21 (12 кг/т);
- Образец 6 – ЛЭ + крахмал Hi-Cat (6 кг/т);
- Образец 7 – ЛЭ + крахмал Hi-Cat (12 кг/т).

Агрегативную устойчивость приготовленных канифольных и латексных эмульсий изучали визуально путем изучения их стабильности на протяжении 5 суток. Признаком нестабильности дисперсной системы является появление границы раздела фаз или коагуляция дисперсных частиц, приводящая к их слипанию и образованию осадка.

Было установлено, что агрегативная устойчивость исследуемых канифольных эмульсий уменьшается в ряду: образец 6 > образец 4 ≥ образец 2 > образец 7 > образец 5 > образец 3 > образец 1.

Стабильность исследуемых латексных эмульсий можно расположить в следующий ряд: образец 6<sup>a</sup> > образец 7<sup>a</sup> > образец 4<sup>a</sup> > образец 5<sup>a</sup> > образец 2<sup>a</sup> > образец 3<sup>a</sup> > образец 1<sup>a</sup>.

Следует отметить, что наибольшее стабилизирующее действие в канифольных и латексных дисперсных системах проявляет модифицированный крахмал Hi-Cat в концентрации 7,5 мас. ч. стабилизатора на 100 мас. ч. эмульсии. Из отечественных стабилизаторов лучшим является образец № 10-21 в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. эмульсии. По нашим наблюдениям наибольшую эффективность, как дисперсная система, проявляет латексная эмульсия. Это может быть связано с большой степенью диспергируемости бутадиен-стирольных латексов (Sturonal D 809) в сравнении с канифольными эмульсиями.

На основе исследуемых эмульсий (образцы № 1–7 и № 1<sup>a</sup>–7<sup>a</sup>) были приготовлены образцы бумаги, полученные из волокнистых суспензий, проклеенных в нейтральной среде. Образцы бумаги получали по известной методике на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (Германия). Основные показатели качества образцов бумаги определяли на соответствующем оборудовании по стандартным методикам [4]. Результаты эксперимента представлены в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1 – Основные показатели качества образцов бумаги, полученных из стабилизированных модифицированными крахмалами канифольных эмульсий**

№ образца	Масса 1 м <sup>2</sup> /г	Впитываемость, г/м <sup>2</sup>	Р <sub>сух</sub>		Разрывная длина, м	Р <sub>вл</sub>		Влагопрочность, %	Удлинение, %	
			кгс	Н		кгс	Н		в сухом состоянии	во влажном состоянии
1	82,1	99,4	4,8	47,3	4010	0,04	0,4	0,70	2,8	2,0
2	85,1	97,8	3,5	34,8	2820	0,02	0,2	0,57	2,0	2,0
3	84,3	100,2	3,5	34,3	3090	0,02	0,2	0,54	2,0	2,0
4	78,7	89,5	4,8	43,7	3660	0,02	0,2	0,46	2,8	2,0
5	77,6	91,6	3,9	38,3	3860	0,02	0,2	0,52	2,5	2,0
6	85,1	89,3	5,3	51,5	4000	0,05	0,5	0,85	2,8	2,8
7	85,2	97,9	5,6	55,2	4320	0,05	0,5	0,94	3,1	2,3

Из полученных данных таблицы 1 видно, что физико-механические свойства бумаги зависят от природы и концентрации стабилизатора. Так, показатели впитываемости при одностороннем смачивании уменьшаются на 1,5, 10,1 % (образцы 7, 6) соответственно и на 5,0 и 7,8% (образцы №№ 4, 5) по отношению к образцу без стабилизатора (образец 1), что свидетельствует о повышении гидрофобности указанных образцов.

Как было отмечено выше, катионные модифицированные крахмалы, несущие положительный катионный заряд, имеют в своей структуре аминные и эфирные группы. Поэтому увеличение количества функциональных эфирных групп, уже имеющих в структуре модифицированных смоляных кислот, дает положительный эффект, приводящий к возрастанию гидрофобных свойств бумаги, так как эфирные группы придают бумаге гидрофобность [2].

Введение модифицированных крахмалов в качестве стабилизирующих веществ сказывается на эксплуатационных свойствах полученных образцов бумаги. Так, разрушающее усилие (КГС) в сухом состоянии (Р<sub>сух</sub>) возрастает на 16% (образец 7) и 10,4% (образец 6), разрушающее усилие во влажном состоянии (Р<sub>вл</sub>) возрастает на 20% (образцы 6 и 7) в сравнении с данными, полученными без стабилизирующих добавок.

Стоит отметить, что введение модифицированных крахмалов (образцы 6 и 7) в качестве стабилизирующих добавок в процессе изготовления бумаги приводит к возрастанию показателей разрывной длины на 7,8% (образец 7), влагопрочности в 1,34 раза (образец 7)

и в 1,21 раза (образец 6). Модифицированные крахмалы образцы 2–5 в качестве стабилизирующих добавок не оказывают заметного влияния на физико-механические показатели образцов бумаги.

Введение исследуемых модифицированных крахмалов в латексную эмульсию позволило получить следующие показатели, которые представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Физико-механические показатели образцов бумаги, полученных при введении модифицированных крахмалов в латексную эмульсию в качестве стабилизирующего вещества**

№ образца	Масса 1 м <sup>2</sup> /г	Впитываемость, г/м <sup>2</sup>	Р <sub>сух</sub>		Разрывная длина, м	Р <sub>вл</sub>		Влагопрочность, %	Удлинение, %	
			кгс	Н		кгс	Н		в сухом состоянии	во влажном состоянии
1 <sup>а</sup>	84,6	79,5	5,7	55,6	4300	0,03	0,3	0,55	2,0	2,0
2 <sup>а</sup>	80,6	72,3	5,7	55,4	4790	0,02	0,2	0,36	3,0	2,1
3 <sup>а</sup>	81,8	74,6	6,5	63,5	4815	0,03	0,3	0,45	3,0	2,1
4 <sup>а</sup>	85,4	77,6	6,1	59,6	4560	0,02	0,22	0,38	2,0	2,0
5 <sup>а</sup>	84,9	80,7	6,3	61,6	4590	0,05	0,47	0,76	3,0	1,5
6 <sup>а</sup>	83,9	76,9	7,6	74,6	5685	0,07	0,7	0,9	4,0	1,8
7 <sup>а</sup>	85,5	68,2	8,4	82,4	6225	0,07	0,7	0,9	3,0	2,3

Как видно из полученных данных таблицы 2, введенные модифицированные катионные крахмалы в латексную эмульсию, которая являлась проклеивающим веществом при изготовлении образцов бумаги, влияют на физико-механические характеристики бумаги. Так, гидрофобные свойства повышаются почти у всех исследуемых образцов. Наибольшее повышение гидрофобности отмечается у образцов 7<sup>а</sup> (на 14,21%) и 2<sup>а</sup> (на 9,0%) в сравнении с исходной латексной эмульсией.

Введение всех исследуемых крахмалов в латексную эмульсию приводит к возрастанию показателей разрывной длины и разрушающего усиления в сухом состоянии. Наилучшие показатели отмечены у образца 7<sup>а</sup>: разрушающее усилие в сухом состоянии возрастает в 1,5 раза, разрывная длина в 1,4 раза. Превышение показателей влагопрочности и разрушающего усилия во влажном состоянии в сравнении с исходным образцом наблюдается у образцов 5<sup>а</sup>–7<sup>а</sup>.

На основании проведенных исследований стоит отметить, что почти все исследуемые модификаторы, введенные в латексную эмульсию, улучшают эксплуатационные свойства бумаги. Лучшую стабилизирующую активность показали крахмалы Hi-Cat (образцы 6<sup>а</sup> и 7<sup>а</sup>) и крахмал № 10-21 в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. латексной эмульсии.

Таким образом, на основании результатов исследований следует отметить, что катионные модифицированные крахмалы проявляют стабилизирующий эффект как в катионных так и в латексных эмульсиях. Лучший эффект стабилизации наблюдается в латексных дисперсных системах. Стабилизирующее действие модифицированных крахмалов приводит к улучшению гидрофобности образцов канифольных эмульсий (образцы 4–7) и всех образцов латексных эмульсий. Введение стабилизирующего вещества избирательно способствует улучшению физико-механических свойств образцов бумаги, полученных как из латексных, так и из канифольных эмульсий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шишаков Е. Б., Коваль В. В., Черная Н. В., Флейшер В.Л. Получение и применение катионированных полимеров в технологии бумаги / Е.П. Шишаков, В.В. Коваль, Н.В. Черная, В.Л. Флейшер // Химия и химическая технология переработки растительного сырья : материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск: БГТУ, 2018. – С. 146–150.

2. Литвяк В. В. Технология получения катионного крахмалов / В.В. Литвяк // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск: БГТУ, 2018. – С. 172–177.

3. Ламоткин А. И., Черная Н. В. Получение и внедрение новых клеевых композиций в производстве бумаги и картона / А.И. Ламоткин, Н.В. Черная // Химия и технология органических веществ. Труды БГТУ. – Минск : БГТУ, 2000. – С. 185–192.

4. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология бумаги и картона: метод. указания к лабораторным работам/ Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович. – Мн.: БГТУ, 2006. – 56 с.