

В. В. Горжанов, мл. науч. сотрудник; В. И. Темрук,
ген. директор УП «Бумажная фабрика» Гознака; Т. А. Снопкова, мл. науч. сотрудник

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРМЕНТИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОКЛЕЙКИ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

Are investigated reological properties fermented starches, intended for superficial prokleyki papers for a press. Influence of a kind of a fermental preparation on dynamic viscosity of solutions of starch is investigated at different speeds of shift. Modes of current of solutions of starch depending on a kind and the charge of enzyme, and also from temperature are certain. The index of current decreases with growth of temperature and the charge of enzyme. Influence of concentration of a solution of starch on process of its modifying is investigated. It is established, that modifying of starch by enzymes BAN and Fungamyl allows to receive structures which possess the properties demanded for superficial prokleyki of a paper for a press.

Введение. Большинство способов обработки и переработки бумаги основывается на ее взаимодействии с вязкотекучими системами – расплавами, растворами, дисперсиями полимеров [1]. Одной из важнейших характеристик, влияющих на реологические свойства составов, является их вязкость. Вязкость входит в число главных факторов управления процессом поверхностной проклейки, оказывая существенное влияние на технологический процесс и результаты проклейки. Известно, что реологические свойства проклеивающих составов, напрямую зависящие от вязкости, в значительной степени определяют качество покрытия, его толщину и адгезию к бумаге. Реологические свойства поверхностных составов для проклейки бумаги также определяют их технологичность. Обработка поверхности бумаги с целью улучшения ее печатных свойств производится, как правило, с помощью клеильных прессов, встроенных в сушильную часть бумагоделательной машины. Поэтому важно получить информацию о характере текучести проклеивающих составов.

В настоящее время для поверхностной проклейки бумаги для печати все более широко используют различные крахмалы, особенно картофельный [2].

Крахмал состоит из двух фракций: амилозы и амилопектина, различающихся по физическим и химическим свойствам. Амилоза легко растворяется в воде, образуя маловязкие растворы, имеет молекулярную массу от 32 000 до 160 000, макромолекулы ее имеют линейную структуру. Амилопектин растворяется лишь при нагреве, сильно набухает в воде, повышает вязкость клейстера и усиливает адгезионные свойства, имеет молекулярную массу от 100 000 до 1 000 000, его макромолекулы имеют разветвленную структуру. Амилозы в картофельном крахмале содержится от 15 до 25%, а амилопектина – от 75 до 85% [3].

Крахмал, как жесткоцепной полимер, способен в концентрированных водных системах

образовывать надмолекулярные структуры, что вызывает осложнение характеристик течения крахмальных растворов. Наблюдается зависимость их вязкости от концентрации, температуры, градиента скорости. При модификации крахмала, направленной на использование его для поверхностной проклейки бумаги, стремятся снизить влияние перечисленных факторов на вязкость концентрированных крахмальных растворов. В результате улучшается стабильность процесса обработки бумаги, снижаются требования к режиму хранения составов [4].

Основная часть. Модифицированные крахмалы в настоящее время не производятся отечественными предприятиями, а импортируются. В связи с этим задачей работы явилась оценка возможности использования доступных методов модифицирования крахмалов на уже существующем на предприятиях Беларуси оборудовании. Было также предпринято исследование реологических характеристик полученных составов с целью определения их пригодности для поверхностной обработки бумаги. Наиболее приемлемым способом модифицирования крахмала является ферментирование, так как при этом используется уже существующее оборудование, процесс модификации не усиливает коррозию оборудования и возможно контролировать процесс модификации до получения состава нужной концентрации и вязкости. В ходе настоящей работы было использовано модифицирование картофельного крахмала ферментными препаратами, доступными в современных условиях: с фирменными названиями БАН и Фунгамил.

Препараты представляют собой альфа-амилазы, которые способны гидролизовать α -1,4-глюкозидные связи в амилозе и амилопектине. При pH = 7 ферментный препарат БАН имеет рабочую температуру 65–75°C, температуру инактивации 90–95°C, рабочая температура препарата Фунгамил – 60–70°C, а температура инактивации – 75–80°C.

При приготовлении проклеивающих растворов методом ферментативного гидролиза суспензию крахмала в присутствии ферментного препарата нагревали до температуры, на 5–10°C превышающей температуру клейстеризации крахмала, т. е. до 70–75°C, выдерживали 5–10 мин для интенсивного каталитического гидролиза. Затем продолжали нагрев до температуры инактивации фермента и выдерживали 10 мин для завершения инактивации. Расход фермента выбирали таким, чтобы можно было обеспечить снижение вязкости до заданного уровня – 14–18 с по ВЗ-4.

При проведении исследований изменяли концентрацию крахмала от 4 до 6% и температуру полученных растворов от 25 до 70°C при различной дозировке ферментативного препарата. Для оценки реологического поведения растворов ферментированных крахмалов использовали ротационный вискозиметр «Реотест-2» [5].

Известно [6], что классической структурной характеристикой растворов высокомолекулярных соединений является динамическая вязкость, рассчитываемая из напряжений сдвига, возникающих при вращении цилиндра с различными скоростями в тонком слое раствора (как в вискозиметре «Реотест-2»). При таких условиях воздействия на раствор крахмала величина вязкости определяется в первую очередь степенью структурирования раствора.

При малых скоростях вращения сдвиговые напряжения в растворе невелики и структурные образования изменяются мало. По мере увеличения скорости вращения возрастают сдвиговые напряжения, что приводит к разрушению структурных единиц и уменьшению вязкости раствора. Поэтому зависимость динамической вязкости от напряжения сдвига представляет собой для структурированных жидкостей ниспадающую вдоль оси абсцисс кривую.

Исходя из полученных данных, были построены кривые зависимости динамической вязкости от напряжения сдвига для приготовленных растворов (рис. 1–2).

Из рис. 1–2 видно, что ферментирование резко уменьшает динамическую вязкость раствора крахмала: кривые, ее характеризующие, располагаются существенно ниже, чем для исходных растворов неферментированного крахмала, причем для 6%-ного раствора крахмала уменьшение вязкости выражено сильнее, чем для 4%-ного. Кривая динамической вязкости располагается тем ниже, чем выше расход фермента, что, вероятнее всего, является следствием изменения степени структурированности, отражающейся на ходе кривых.

Растворы ферментированного крахмала характеризуются неньютоновским режимом те-

чения, поэтому нами было использовано уравнение Оствальда де Вилла [6]:

$$P = k \gamma^n,$$

где P – напряжение сдвига; k – коэффициент, характеризующий вязкость жидкости; γ – скорость сдвига; n – индекс течения, характеризующий степень неньютоновского поведения жидкости.

Используя уравнение Оствальда де Вилла, определяли индекс течения n :

$$n = \frac{\Delta \lg P}{\Delta \lg \gamma}.$$

Показатель n характеризует изменение степени структурирования системы при течении. Если $n > 1$, структурирование уменьшается. Это характерно для псевдопластического течения. Если $n < 1$, то структурирование возрастает и преобладающим становится дилатантное течение. Величина $n = 1$ соответствует ньютоновскому течению.

Исходя из данных, полученных на ротационном вискозиметре «Реотест-2», в логарифмических координатах были построены кривые течения растворов ферментированных крахмалов, из которых найдены значения индекса течения.

В таблице представлены значения индекса течения проклеивающих составов на основе ферментированных крахмалов.

Из таблицы видно, что при одинаковых расходах фермента БАН с увеличением температуры индекс течения для 4%-ного раствора снижается быстрее, чем для 6%-ного. С увеличением расхода фермента для 4%-ного раствора наблюдается снижение индекса течения при одинаковых значениях температуры. Для 6%-ного раствора индекс течения практически не зависит от расхода фермента и снижается только с ростом температуры. При использовании фермента Фунгамил наблюдаются те же зависимости, что и для фермента БАН, однако для 6%-ного раствора индекс течения снижается с увеличением расхода фермента и ростом температуры. Анализ данных таблицы позволяет сделать вывод о том, что при модифицировании энзимами растворы крахмала сохраняют свойства структурированных жидкостей, однако при этом происходит значительное снижение их динамической вязкости, причем степень структурирования уменьшается с сохранением псевдопластического режима течения. Это позволяет использовать модифицированные энзимами растворы крахмала как при высоких, так и при низких скоростях бумагоделательной машины. В узле нанесения проклеивающего состава уже при низких скоростях транспортировки бумажного полотна создаются скорости сдвига, обеспечивающие переход к минимальной вязкости. Необходимо отметить, что для работы клеильного пресса наиболее приемлемым является псевдопластическое течение состава.

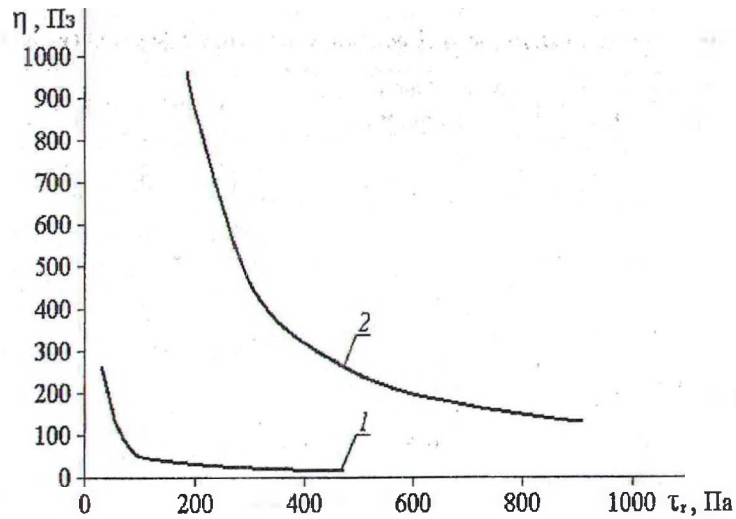


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (η) от напряжения сдвига (τ_r) для крахмальных клейстеров без введения ферментов: 1 – концентрация клейстера 4%; 2 – концентрация клейстера 6%

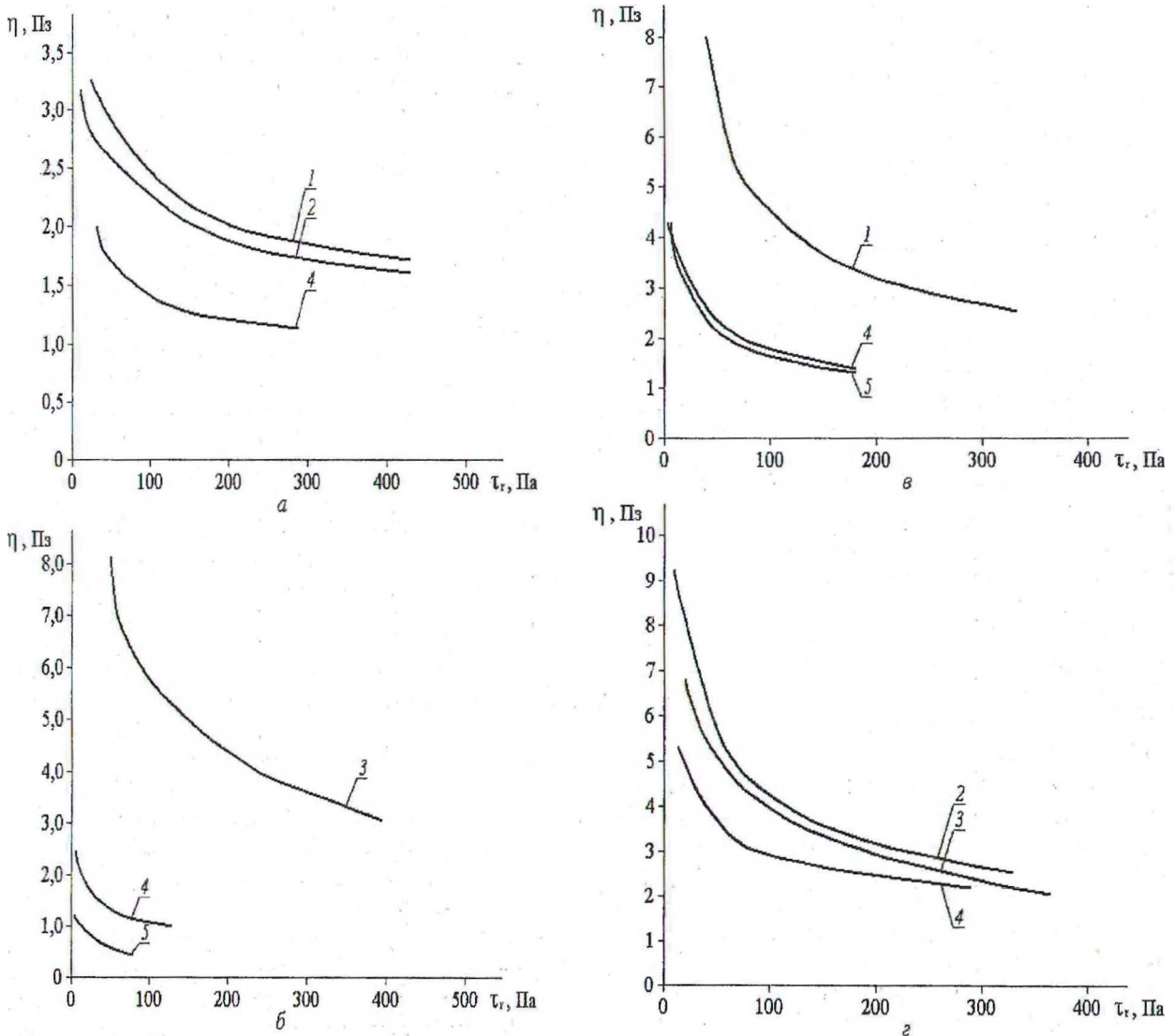


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости (η) от напряжения сдвига (τ_r) для крахмальных клейстеров концентрацией 4% (а) и 6% (б) при дозировках фермента БАН (% от а. с. крахмала): 1 – 0,0031; 2 – 0,0063; 3 – 0,0083; 4 – 0,0125; 5 – 0,0167 и концентрацией 4% (в) и 6% (г) при дозировках фермента Фунгамил (% от а. с. крахмала): 1 – 0,0250; 2 – 0,0417; 3 – 0,0542; 4 – 0,0625; 5 – 0,0938

Индекс течения проклеивающих составов на основе ферментированных крахмалов

Концентрация клейстера, %	Наименование фермента	Расход фермента к а. с. крахмалу, %	Температура, °С	Индекс течения <i>n</i>
4	-	-	25	2,50
			40	2,38
			55	2,31
			70	2,26
6	-	-	25	2,63
			40	2,56
			55	2,38
			70	2,27
4	БАН	0,003	25	1,56
			40	1,53
			55	1,53
			70	1,49
		0,006	25	1,36
			40	1,35
			55	1,26
			70	1,22
		0,012	25	1,30
			40	1,29
			55	1,29
			70	1,19
6	БАН	0,008	25	1,26
			40	1,26
			55	1,23
			70	1,21
		0,012	25	1,28
			40	1,26
			55	1,27
			70	1,25
		0,016	25	1,26
			40	1,26
			55	1,25
			70	1,22
4	Фунгамил	0,03	25	1,72
			40	1,66
			55	1,54
			70	1,49
		0,06	25	1,51
			40	1,41
			55	1,39
			70	1,37
		0,09	25	1,42
			40	1,39
			55	1,39
			70	1,37
6	Фунгамил	0,04	25	1,47
			40	1,43
			55	1,43
			70	1,39
		0,05	25	1,45
			40	1,39
			55	1,37
			70	1,39
		0,06	25	1,41
			40	1,35
			55	1,33
			70	1,26

Это обусловлено тем, что на границе с бумагой крахмальный состав загущается из-за впитывания жидкой фазы, разрыв слоя происходит вблизи вала, поскольку именно в этой зоне состав сохраняет максимальную текучесть. При ньютоновском и дилатантном характере течения в составах нет зоны минимальной вязкости и слой рвется в любом месте, что сопровождается образованием неравномерной по толщине пленки либо нарушением сплошности покрытия, которое при этом имеет шероховатую с низкой гладкостью поверхность.

Заключение. На основании полученных данных можно констатировать, что модифицирование крахмала энзимами позволяет получать составы для поверхностной проклейки, обладающие технологической вязкостью и пониженной степенью структурирования, что позволяет использовать их в широком диапазоне скоростей бумагоделательной машины с формированием качественного покрытия на поверхности бумаги.

Литература

1. Идиатулин, А. М. Поверхностная обработка бумаги модифицированным крахмалом. Современные проблемы химии и химической промышленности / А. М. Идиатулин, Ю. А. Крылатов. – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – Вып. 7 (109). – 426 с. – (Обзорная информация).
2. Бондарев, А. И. Производство бумаги и картона с покрытием: учеб. пособие для профтехучилищ / А. И. Бондарев. – М.: Лесная пром-сть, 1985. – 192 с.
3. Крылатов, Ю. А. Проклейка бумаги / Ю. А. Крылатов, И. Н. Ковернинский. – М.: Лесная пром-сть, 1987. – 288 с.
4. Петров, А. П. Поверхностная проклейка бумаги и картона / А. П. Петров. – М.: Лесная пром-сть, 1968. – 83 с.
5. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 214 с.
6. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – М.: Химия, 1988. – 321 с.