



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.73

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.5.181

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ВЛАГОПРОЧНОСТИ КАРТОНА ОБРАБОТКОЙ
БИОМОДИФИЦИРОВАННЫМ ГЛЮТЕНОМ***И.В. Захаров¹, асп.**Н.Л. Захарова¹, асп.**А.В. Канарский¹, д-р техн. наук, проф.**А.Н. Романова², асп.**Я.В. Казаков², д-р техн. наук, доц.**Д.А. Дулькин², д-р техн. наук*

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Россия, 420015; e-mail: zaharvv1991@mail.ru, alb46@mail.ru, nlzaharova@mail.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: j.kazakov@narfu.ru

В технологии производства бумаги и картона для придания им прочности во влажном состоянии применяют синтетические связующие вещества, далеко не безвредные для человека и окружающей среды. В связи с этим весьма актуален поиск биологически безопасных связующих, в частности биополимеров, для придания влагопрочности бумаге и картону. Цель наших исследований – повышение влагопрочности картона обработкой биомодифицированным глютенем. В соответствии с поставленной целью показано влияние биокаталитически обработанного глютенена на деформационные свойства картона. Глютен пшеничный обрабатывался ферментными препаратами: гидролазой, трансферазой и липазой. При обработке картона в глютен вносили L-цистеин. Применение биомодифицированного глютенена позволяет получать биоразлагаемые волокнистые материалы с наименьшими энергозатратами из возобновляемых источников сырья. Практическая значимость работы обусловлена заменой формальдегидных смол и/или синтетических полимеров, используемых для придания прочности во влажном состоянии бумаге и картону, на биомодифицированные растительные полимеры. Показано увеличение (по отношению к контрольному образцу) прочностных характеристик картона: пропитанного биомодифицированным глютенем (трансглутаминазой) – удлинение до 19 % для продольного и поперечного направлений в сухом и влажном состояниях; пропитанного липопаном – удлинение до 28 % для продольного и поперечного направлений во влажном состоянии. Полученные результаты показывают потенциальную возможность применения биокаталитически обработанного глютенена для повышения влагопрочности бумаги и картона. Кроме того, получаемые материалы являются биоразлагаемыми.

Для цитирования: Захаров И.В., Захарова Н.Л., Канарский А.В., Романова А.Н., Казаков Я.В., Дулькин Д.А. Регулирование влагопрочности картона обработкой биомодифицированным глютенем // Лесн. журн. 2018. № 5. С.181–190. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.5.181

Ключевые слова: глютен, ферментативная обработка глютена, картон, липопан, трансглутаминаза, L-цистеин, влагопрочность.

Введение

Картон является отличным упаковочным материалом ввиду относительной легкости, хороших физико-механических свойств и возможности переработки. Однако его применение сдерживается высокой гидрофильностью и слабыми физико-механическими характеристиками во влажном состоянии [4].

Увеличение влагопрочности картона главным образом связано с применением покрытий на основе дешевых и доступных синтетических полимеров: полиолефинов (полиэтилена), сополимера этилена и винилового спирта (EVOH), мочевино- и меламиноформальдегидных смол и т. д. Тем не менее, из-за ограниченности запасов углеводородных ископаемых и сложности рециклинга увеличился интерес к биополимерным покрытиям.

Обладающие биоразлагаемостью, биосовместимостью и нетоксичностью биополимеры в качестве барьерных покрытий для бумажной продукции могут заменить существующие синтетические материалы [5, 7].

Для картона изучены такие биополимерные покрытия, как полисахариды (крахмал, производные целлюлозы, хитозан, альгинаты), протеины (казеин, сыворотка, коллаген, соя, пшеничный глютен [1]), липиды (пчелиный и карнаубский воск), высшие жирные кислоты и полиэфиры (полигидроксиполканоаты и полимолочная кислота) [3, 6]. Физико-механические и деформационные характеристики биополимерных покрытий зависят от влажности окружающей среды, поэтому для увеличения прочности во влажном состоянии они должны быть биомодифицированы.

Цель исследования – улучшение физико-механических свойств картона во влажном состоянии путем поверхностной обработки его глютеном, модифицированным ферментами.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования является картон крафт-лайнера (плотностью 130 г/м² и толщиной 200 мкм), пропитанный глютеном пшеничным (ГОСТ Р 53511–2009), который обрабатывали ферментами: трансферазой – трансглутаминазой, липазой – липопаном Xtra БГ (пентопан 500 БГ), L-цистеином.

Биокаталически обработанный глютен наносили на волокнистый материал, варьируя расход от 4,0 до 4,5 % по отношению к абсолютно сухой массе картона. Расход был выбран исходя из [1]. Исследованы следующие образцы картона, пропитанного в щелочной среде глютеном, биокаталически обработанным по различным вариантам:

- 1 – L-цистеином (расход – 4,5 %);
- 2 – липопаном Xtra БГ (расход – 4,5 %);
- 3 – трансглутаминазой (расход – 4,0 %);
- 4 – смесью трансглутаминазы, пентопана 500 БГ и L-цистеина в равных частях (расход – 4,5 %).

В качестве контрольного образца использован картон крафт-лайнер без пропитки.

При модификации глютен обрабатывали ферментными препаратами в течение 24 ч при температуре 50 °С и постоянном перемешивании во встряхивателе с водяной баней. Картон в виде прямоугольника 5×10 см пропитывали погружением одной стороны в приготовленный раствор, при этом одна часть глютена проникала в структуру, другая – формировала на поверхности картона пленку. После пропитки картон сушили контактным способом.

Для оценки физико-механических и деформационных свойств волокнистых материалов использовали стандартные методы. Толщину (δ , мкм) определяли микрометром в нескольких точках, за результат принимали среднее значение (ГОСТ 27015–86). Жесткость при растяжении (S , кН/м), разрушающее напряжение (σ , МПа), удлинение при разрыве (Δl , мм), энергию, поглощаемую при растяжении (ТЕА, Дж/м²), находили по индикаторным диаграммам нагрузка–удлинение, полученным на разрывной машине «Тестсистема 101» (по ГОСТ Р ИСО 1924-2–96) и обработанным по методике Комарова–Казакова [2]. Свойства картона во влажном состоянии при кратковременном смачивании оценивали по методике ГОСТ 13525.7–68.

Все испытания проводили на образцах картона шириной 15 мм, вырезанных в продольном (MD) и поперечном (CD) направлениях. При испытаниях на растяжение рабочая длина образцов – 50 мм, скорость растяжения – 20 мм/мин.

ИК-спектры записывали методом нарушенного полного внутреннего отражения (ATR) на спектрометре Nicolet iS5 FTIR (производитель Thermo Scientific). Обработку данных с последующим построением графиков осуществляли с использованием программного обеспечения OMNIC.

Результаты исследования и их обсуждение

ГОСТ 13525.7–68 определяет влагопрочность как относительную величину прочности на растяжение образцов бумаги после кратковременного смачивания по отношению к прочности на растяжение сухого образца. Аналогично вычисляли относительные величины деформационных и прочностных характеристик картона при растяжении (прочности, разрушающей нагрузки, жесткости, относительного удлинения и энергии), и их принимали за влагопрочность (ВП). Результаты испытаний сухих и влажных образцов картона представлены в таблице.

Все проанализированные характеристики картона можно разделить на те, которые оценивают разрывное усилие как характеристику образца и разрушающее напряжение как характеристику материала, поскольку в результате обработки изменяется толщина образца; жесткость при растяжении определяется как тангенс угла наклона кривой напряжение – деформация; растяжимость – удлинение до разрыва; динамическая прочность ТЕА – интегральную оценку прочности и растяжимости, определяемую как площадь под кривой нагрузка–удлинение.

Характеристики влагопрочности картона при обработке биомодифицированным глютенем

Характеристика δ , мкм	Состояние образца	Контроль (205)	Вариант обработки			
			1 (217)	2 (223)	3 (220)	4 (225)
<i>Машинное направление MD</i>						
F , Н	Сухое	271	244	261	284	246
	Влажное	89	65	84	66	47
	ВП, %	33,0	26,7	32,1	23,3	19,2
σ , МПа	Сухое	88	75	78	86	73
	Влажное	29	20	25	20	14
	ВП, %	33,0	26,7	32,1	23,3	19,2
S_t , кН/м	Сухое	750	715	740	750	660
	Влажное	330	220	250	280	220
	ВП, %	44,0	30,8	33,8	37,3	33,3
Δl , мм	Сухое	1,68	1,53	1,53	1,97	1,44
	Влажное	1,01	1,12	1,29	0,90	0,75
	ВП, %	60,1	73,2	84,3	45,7	52,1
ТЕА, Дж/м ²	Сухое	340	265	300	445	250
	Влажное	60	55	75	40	25
	ВП, %	17,6	20,8	25,0	9,0	10,0
<i>Поперечное направление CD</i>						
F , Н	Сухое	76,9	74,5	76,3	77,6	77,6
	Влажное	21,3	21,1	24,2	22,0	20,3
	ВП, %	27,8	28,3	31,7	28,4	26,2
σ , МПа	Сухое	25,0	22,9	22,8	23,5	23,0
	Влажное	6,9	6,5	7,2	6,7	6,0
	ВП, %	27,8	28,3	31,7	28,4	26,2
S_t , кН/м	Сухое	295	285	235	280	255
	Влажное	40	35	42	35	30
	ВП, %	13,6	12,3	14,9	12,5	11,8
Δl , мм	Сухое	2,66	2,93	2,53	3,16	3,12
	Влажное	2,21	2,05	2,84	2,63	2,27
	ВП, %	83,1	70,0	112,3	83,2	72,8
ТЕА, Дж/м ²	Сухое	190	210	180	235	230
	Влажное	30	30	45	40	30
	ВП, %	15,8	14,3	25,0	17,0	13,0

Примечание. В скобках – толщина образцов δ , мкм.

Влияние пропитки глютенем на разные свойства картона выражается по-разному. Пропитка картона глютенем и повторная сушка приводят к увеличению толщины образца на 12...20 мкм. При этом возрастание разрывной нагрузки происходит в машинном направлении для сухого картона с 3-м вариантом обработки и в поперечном направлении для влажного со 2-м и 3-м вариантами обработки. Однако при пересчете нагрузки в единицы напряжения за счет увеличения толщины снижается разрушающее напряжение пропитанных образцов.

На рис. 1 и 2 представлены относительные изменения деформационных, прочностных характеристик и влагопрочности для различных образцов картона.

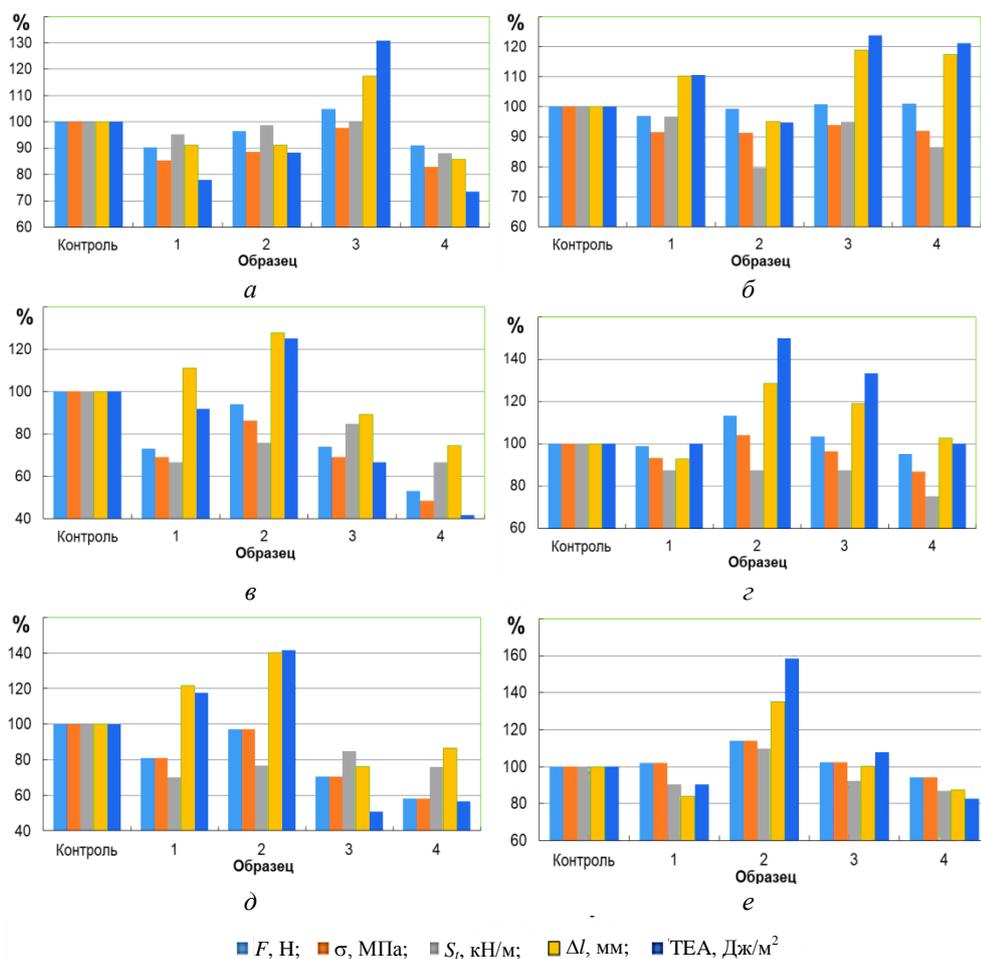


Рис. 1. Влияние пропитки биомодифицированным глютенем на относительное изменение деформационных и прочностных характеристик картона в MD (*a*, *в*, *д*) и CD (*б*, *г*, *е*) направлениях: *a*, *б* – сухие образцы; *в*, *г* – влажные образцы; *д*, *е* – влагопрочность

Fig. 1. The effect of impregnation with biомодифицированным глютенем on the relative change in deformation and strength parameters of cardboard in MD (*a*, *в*, *д*) and CD (*б*, *г*, *е*) directions: *a*, *б* – dry samples; *в*, *г* – wet samples; *д*, *е* – wet strength

Пропитка картона биомодифицированным глютенем не повышает жесткость образцов при растяжении, а во влажном состоянии снижает ее.

Деформационные характеристики, оценивающие растяжимость и влагопрочность, наоборот, увеличиваются при пропитке, особенно в поперечном направлении. Сравнивая значения этих показателей можно сделать вывод, что использование биомодифицированного глютена улучшает деформационные характеристики картона.

Пропитка картона модифицированным глютенем приводит к увеличению показателей картона:

в сухом состоянии:

энергии при растяжении на 10,5 % и удлинения на 10 % – при обработке L-цистеином (испытания в поперечном направлении, рис. 1, *б*);

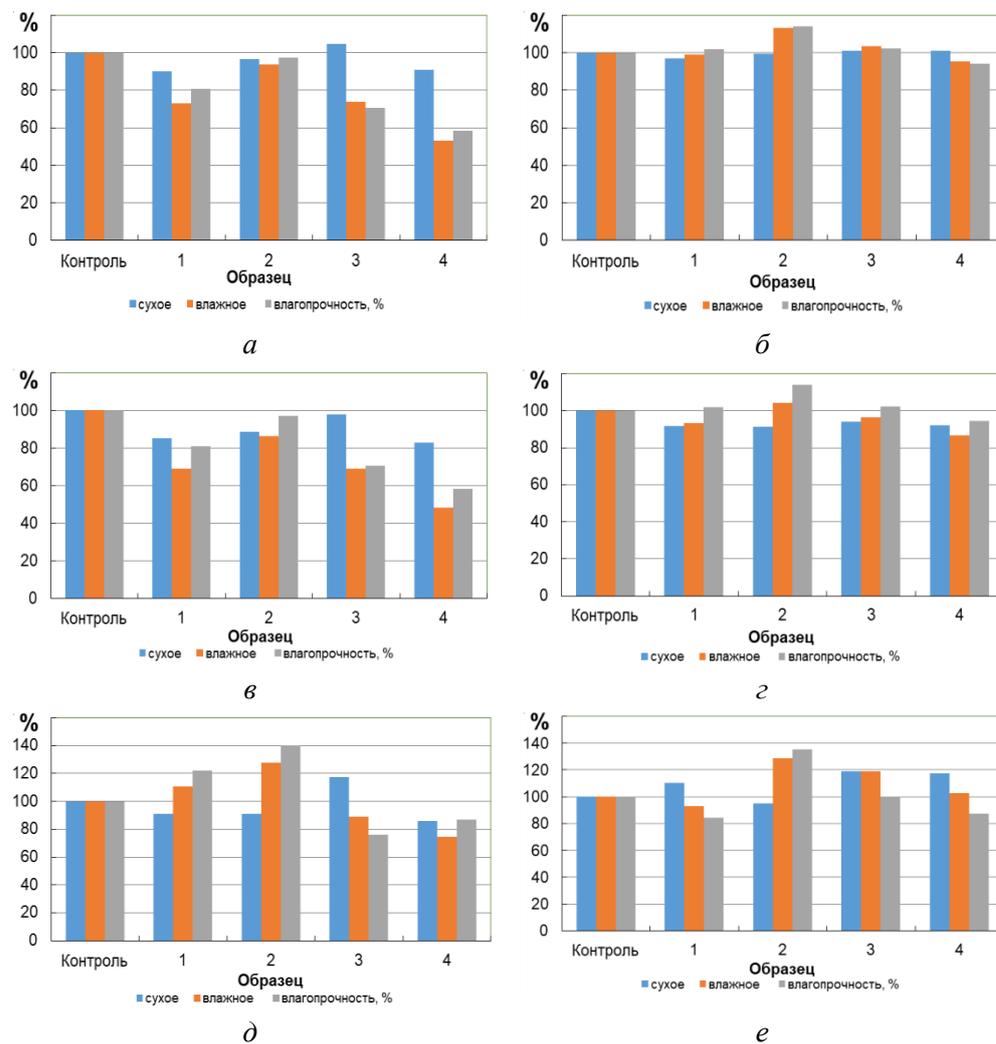


Рис. 2. Влияние пропитки биомодифицированным глютенем на относительное изменение характеристик влагопрочности картона в MD (а, в, д) и CD (б, г, е) направлениях: а, б – разрушающая нагрузка; в, г – жесткость при растяжении; д, е – удлинение при разрыве

Fig. 2. The effect of impregnation with biomodified gluten on the relative change in wet strength parameters of cardboard in MD (a, в, д) and CD (б, г, е) directions: а, б – destructive load; в, г – tension stiffness; д, е – elongation at break

энергии при растяжении на 30,4 и 24,7 % и удлинения на 17,3 и 18,8 % – при обработке транслугутиназой (соответственно в машинном и поперечном направлениях, рис. 1, а, б);

энергии при растяжении на 21,1 % и удлинения на 17,3 % – при обработке смесью L-цистеина, транслугутиназы и пентопана 500 БГ (в поперечном направлении, рис. 1, б);

разрушающей нагрузки при растяжении на 4,8 % – при обработке транслугутиназой (в машинном направлении, рис. 1, а, рис. 2, а);

удлинения при растяжении на 17,3 % – при обработке транглутаминазой (в машинном направлении, рис. 1, а, рис. 2, д);

удлинения при растяжении на 10,2 % при обработке L-цистеином, на 18,8 % – транглутаминазой, на 17,3 % – смесью транглутаминазы, пентопана 500 и L-цистеина (в поперечном направлении, рис. 1, з, рис. 2, е);

во влажном состоянии:

удлинения при растяжении на 10,9 % – при обработке L-цистеином (в машинном направлении, рис. 1, в) и на 27,7 % – при обработке липопаном (в машинном направлении, рис. 2, д);

энергии при растяжении на 25,0 и 28,5 % и удлинения на 27,7 и 28,5 % – при обработке липопаном (соответственно в машинном и поперечном направлениях, рис. 1, в, з);

энергии при растяжении на 33,3 % и удлинения на 19,0 % – при обработке транглутаминазой (в поперечном направлении, рис. 1, з, рис. 2, е);

разрушающей нагрузки при растяжении на 13,6 % – при обработке липопаном, на 4,8 % – транглутаминазой (в поперечном направлении, рис. 1, з, рис. 2, б);

жесткости при растяжении на 5 % – при обработке липопаном (в поперечном направлении, рис. 1, з, рис. 2, з);

удлинения при растяжении на 28,5 % – при обработке липопаном, на 19 % – транглутаминазой, на 27 % – смесью транглутаминазы, пентопана 500 БГ и L-цистеина (в поперечном направлении, рис. 1, з, рис. 2, е).

На рис. 3 можно увидеть снижение интенсивности полос ИК-спектра поглощения в области целлюлозы и увеличение – в области поглощения белка при обработке картона биомодифицированным глютенем.

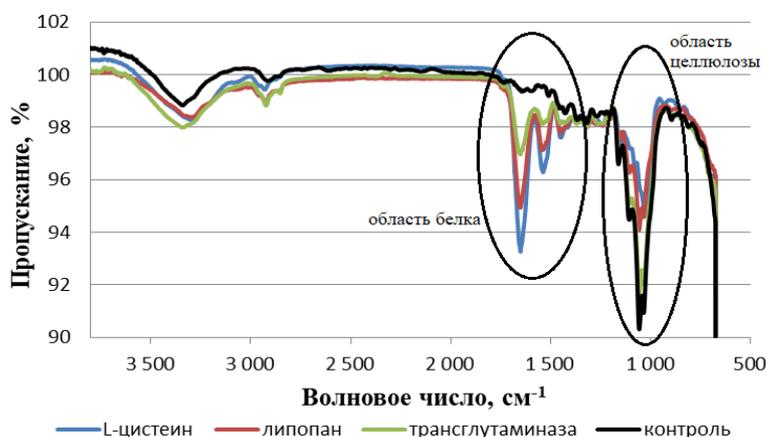


Рис. 3. ИК-спектры исходного и обработанных глютенем образцов картона

Fig. 3. IR-spectra of the initial and gluten treated cardboard samples

По-видимому, биомодифицированный глютен образует с целлюлозой в сухом состоянии менее прочные связи, чем водородные в целлюлозных волокнах, но действие их сохраняется во влажном состоянии. Именно поэтому

обработка белками вызывает уменьшение прочности картона в сухом состоянии. Проникая в структуру картона, белок, обладающий гидрофобностью, во влажном состоянии препятствует разрушению водородных связей. Этим можно объяснить увеличение влагопрочности картона, оцениваемой по растяжимости материала.

Заключение

Обработка картона биомодифицированным глютенем приводит к разнонаправленному изменению прочностных и деформационных свойств. При пропитке картона глютенем, биомодифицированным липопаном и трансглутаминазой, происходит увеличение характеристик растяжимости во влажном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров И.В., Захарова Н.Л., Канарский А.В., Окулова Е.О., Казаков Я.В., Дулькин Д.А. Физико-механические свойства картона, обработанного биомодифицированным глютенем // Лесн. журн. 2017. № 6. С. 135–144. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2017.6.135.
2. Комаров В.И., Казаков Я.В. Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Вестн. МГУЛ–Лесн. вестн. 2000. № 3. С. 52–62.
3. Andersson C. New Ways to Enhance the Functionality of Paperboard by Surface Treatment – a Review // Packaging Technology and Science. 2008. Vol. 21, iss. 6. Pp. 339–373.
4. Bellussi G., Bohnet M., Bus J., Drauz K., Greim H., Jäckel K.-P., Karst U., Klee-mann A., Kreysa G., Laird T., et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 32. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000. Pp. 145–167.
5. Khwaldia K., Arab-Tehrany E., Desobry S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2010. Vol. 9, iss. 1. Pp. 82–91.
6. Renirie J.G., Van Der Meijden J.A.A., Plijter J.J., Van Soest J. Flour-Based Product, Its Preparation and Use, the United States of America, Pat. No. US 8,329,989 B2, 2012.
7. Tang X.Z., Kumar P., Alavi S., Sandeep K.P. Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2012. Vol. 52, iss. 5. Pp. 426–442.

Поступила 01.03.18

UDC 676.73

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.5.181

Regulation of Cardboard Wet Strength by Biomodified Gluten Treatment*I.V. Zakharov¹, Postgraduate Student**N.L. Zakharova¹, Postgraduate Student**A.V. Kanarskiy¹, Doctor of Engineering Sciences, Professor**A.N. Romanova², Postgraduate Student**Ya.V. Kazakov², Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor**D.A. Dul'kin², Doctor of Engineering Sciences*

¹Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa, 68, Kazan, 420015, Russian Federation; e-mail: zaharvv1991@mail.ru, nlzakarova@mail.ru, alb46@mail.ru

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: j.kazakov@narfu.ru

Synthetic binders are used in technology of paper and cardboard production in order to enhance final product strength in wet state. These substances are far from being harmless beings to humans and the environment. Therefore it is very important to find biologically safe substance for wet-strengthening of paper and cardboard, for instance, biopolymers. The purpose of the research is the increasing of wet strength of cardboard by biomodified gluten treatment. The effect of biocatalytically treated gluten on the deformation properties of cardboard is shown in accordance with the purpose of the research. Wheat gluten was treated by enzymatic preparations: hydrolase, transferase and lipase. Amino acid L-cysteine was added to gluten for cardboard treatment. The use of biomodified gluten as a biopolymer allows obtaining biodegradable fibrous materials with the lowest energy costs from renewable sources. Practical significance of the research is determined by replacement of formaldehyde resins and/or synthesized polymers, which are used to enhance the strength of paper and cardboard in wet state, to biomodified plant polymers. The increase (in relation to the blank sample) of the strength properties of cardboard: impregnated with biomodified gluten (transglutaminase) showed elongation up to 19%, for length and width directions in dry and wet states; impregnated with lipopan showed elongation up to 28%, for length and width directions in wet state. The obtained results show the potential application of biocatalytically treated gluten for increasing the wet strength of cardboard. The obtained materials are biodegradable.

Keywords: gluten, enzymatic treatment of gluten, cardboard, lipopan, transglutaminase, L-cysteine, wet strength.

REFERENCES

1. Zakharov I.V., Zakharova N.L., Kanarskiy A.V., Okulova E.O., Kazakov Ya.V., Dul'kin D.A. Fiziko-mekhanicheskiye svoystva kartona, obrabotannogo biomodifitsirovannym glyutenom [Physical and Mechanical Properties of Cardboard Treated with Biomodified Gluten]. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2017, no. 6, pp. 135–144.
2. Komarov V.I., Kazakov Ya.V. Analiz mekhanicheskogo povedeniya tsellyulozno-bumazhnykh materialov pri prilozhenii rastyagivayushchey nagruzki [Analysis of Mechan-

For citation: Zakharov I.V., Zakharova N.L., Kanarskiy A.V., Romanova A.N., Kazakov Ya.V., Dul'kin D.A. Regulation of Cardboard Wet Strength by Biomodified Gluten Treatment. *Lesnoy Zhurnal* [Forestry Journal], 2018, no. 5, pp. 181–190. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.5.181

ics of Pulp and Paper Materials when Applying a Tensile Load]. *Lesnoy Vestnik* [Forestry Bulletin], 2000, no. 3, pp. 52–62.

3. Andersson C. New Ways to Enhance the Functionality of Paperboard by Surface Treatment – a Review. *Packaging Technology and Science*, 2008, vol. 21, iss. 6, pp. 339–373.

4. Bellussi G., Bohnet M., Bus J., Drauz K., Greim H., Jäckel K.-P., Karst U., Klee-
mann A., Kreysa G., Laird T., et al. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wein-
heim, Germany, Wiley-VCH, 2000, vol. 32, pp. 145–167.

5. Khwaldia K., Arab-Tehrany E., Desobry S. Biopolymer Coatings on Paper Pack-
aging Materials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, vol. 9,
iss. 1, pp. 82–91.

6. Renirie J.G., Van Der Meijden J.A.A., Plijter J.J., Van Soest J. *Flour-Based Prod-
uct, Its Preparation and Use*, the United States of America, Pat. No. US 8,329,989 B2,
2012.

7. Tang X.Z., Kumar P., Alavi S., Sandeep K.P. Recent Advances in Biopolymers
and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials. *Critical Reviews in
Food Science and Nutrition*, 2012, vol. 52, iss. 5, pp. 426–442.

Received on March 01, 2018
