

АНТОНЕНКО Л. П., к.х.н. доц.; ІВАШКЕВИЧ О. О., магістрант; ПЛОСКОНОС В. Г., к.т.н. доц.  
 Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ ВМІСТУ АЗОТУ В КРОХМАЛЬНИХ КЛЕЯХ НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ФЛЮТІНГУ

*Встановлено, що із збільшенням вмісту азоту в крохмальному клеї, катіонованому диметиламіном, він краще утримується на волокні, що зменшує вміст крохмалю в підсітковій воді та мутність підсіткових вод і покращує фізико-механічні показники паперу для гофрування щонайменше вдвічі. Доцільно використовувати крохмальний клей, модифікований диметиламіном, із вмістом азоту понад 1,5 %. Найкращі показники мають зразки флотінгу, виготовлені за умови введення крохмального клею, катіонованого диметиламіном, із вмістом азоту 2 %, під час відливання. Одержано математичне узагальнення результатів.*

**Ключові слова:** клей, крохмаль, флотінг, модифікація, макулатура.

© Антоненко Л. П., Івашкевич О. О., Плосконос В. Г., 2013.

**Постановка проблеми.** Для проклеювання паперу та картону з макулатурного волокна з метою покращення фізико-механічних показників продукту та кращого утримування дрібного волокна на сітці машини все частіше використовують модифіковані крохмальні клеї [1].

Диспергований у холодній воді невидозмінений крохмаль швидко осідає через погану розчинність. Крохмальна дисперсія в холодній воді не має зв'язувальної сили. Липкість крохмалю пов'язана з температурою желатинування, що є параметром, який залежить від рослини, з якої отримали крохмаль. Коли крохмальна суспензія розігрівається більше температури желатинування, окремі крохмальні зерна починають набухати, внаслідок чого утворюється колоїдний золь чи крохмальна паста з клейкими й зв'язувальними властивостями. Зі зниженням температури й збільшенням тривалості зберігання збільшується в'язкість суспензії, спостерігається загустіння (ретроградація), якого можна запобігти за допомогою хімічної модифікації.

Застосування природного крохмалю, як зміцнювального агента, ускладнене внаслідок підвищеної в'язкості його розчину й схильності до ретроградації. Тому на практиці переважно використовують модифіковані крохмалі. Під час модифікації відбувається гідроліз (розрив) глікозидних зв'язків, внаслідок чого зменшується молекулярна маса полісахаридів крохмалю і зменшується в'язкість його дисперсій.

Катіонні полісахариди синтезують хімічними методами, зміною електричного заряду із слабонегативного на позитивний. Це відбувається завдяки заміні атомів водню в молекулі крохмалю функціональною групою. Різноманітність катіонних похідних крохмалю обумовлена введенням в їх структуру третинних аміногруп, четвертинних амонійних груп, четвертинного фосфору або третинних сульфонатних груп [2]. Катіонні крохмалі дозволяють підвищити їх утримування на волокні до 80...88 % [3], зберігаючи властивості зміцнювального агента. Їх використовують із ступенем заміщення на ангідроглікозидну ланку 0,1...0,01.

**Метою** статті є встановлення впливу вмісту азоту в крохмальних клеях, модифікованих диметиламіном, на утримування крохмального клею в масі, мутність підсіткових вод та якість зразків паперу з макулатури.

**Експеримент та обговорення результатів.** Модифікацію крохмалю здійснювали диметиламіном.

Одержання диметиламіну у кислому середовищі (HCl):  $(\text{CH}_3)_2\text{-NH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-OH}$ .

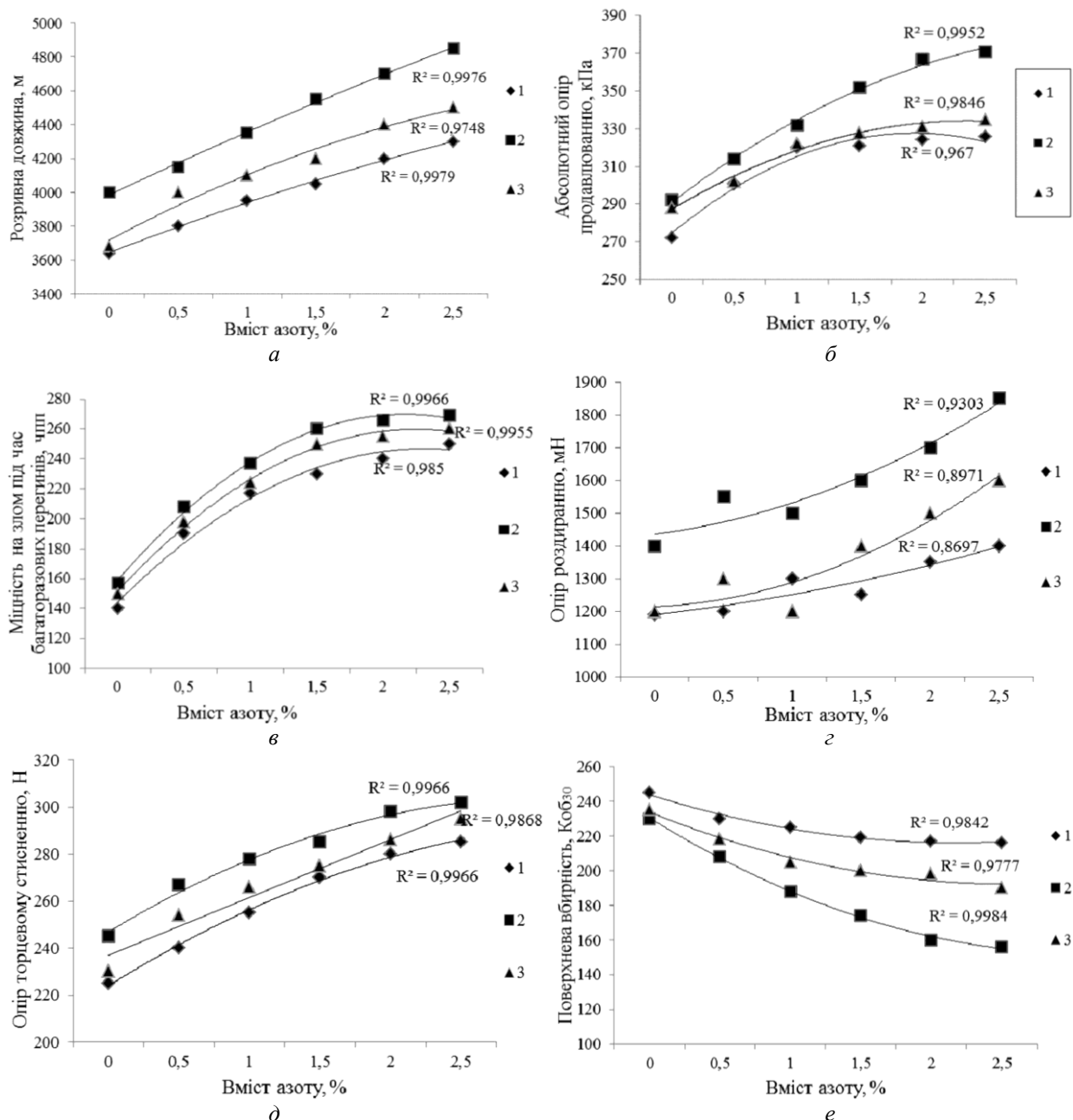
Взаємодія з крохмалем:  $\text{R-OH} + (\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{R-O-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$ .

Модифікатори одержано з вмістом азоту 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 і 2,5 %.

Для проклеювання маси використовували крохмальний клей концентрацією 3 %, який готували загальноприйнятим способом, із тією відмінністю, що разом з крохмалем вводили модифікатор [3].

Відповідно до виконаних раніше досліджень [4, 5], відливки паперу для гофрування виготовляли з витратою приготованого модифікованого крохмального клею 1,5 % та різним вмістом азоту в ньому. Крохмальний клей вводили в паперову масу під час розмелювання; під час відливання; 50 на 50 під час розмелювання і відливання. Під час виготовлення відливок відбирали зразки підсіткової води для її подальшого дослідження на вміст залишкового крохмалю, мутність, змулені речовини та сухий залишок, а виготовлені відливки випробували для встановлення впливу на якість паперу для гофрування місця введення модифікованого крохмального клею та вмісту азоту в ньому.

Із зростанням вмісту азоту в крохмальному клеї фізико-механічні показники паперу для гофрування покращуються в усіх випадках. Розривна довжина флотінгу зі збільшенням вмісту азоту до 2,5 % зростає порівняно з немодифікованим клеєм на 30...40 % (рис. 1, а), абсолютний опір продавлюванню – на 27...39 % (рис. 1, б), міцність на злам під час багаторазових перегинів – на 60...76 % (рис. 1, в), опір роздиранню – на 21...30 % (рис. 1, г), опір торцевому стисненню – на 55...60 % (рис. 1, д).



*а* – розривна довжина; *б* – абсолютний опір продавлюванню; *в* – міцність на злом під час багаторазових перегинів; *г* – опір роздиранню; *д* – опір торцевому стисненню; *е* – поверхнева вбирність; 1 – введення клею під час розмелювання; 2 – введення клею під час відливання; 3 – введення 50 % клею під час розмелювання і 50 % під час відливання

**Рис. 1 – Вплив вмісту азоту в крохмальному клеї та місця його введення на якість флюїтінгу**

Уведення модифікатора в крохмальний клей позитивно впливає на розривну довжину, особливо у випадку введення під час відливання (див. рис. 1, *а*). Використання модифікованого крохмального клею сприяє покращенню показників абсолютного опору продавлюванню. Навіть вміст азоту 0,5 % дає змогу отримати опори продавлюванню та торцевому стисненню, що відповідають вимогам ГОСТ 7377–85 (275 кПа та 135 Н відповідно). Міцність на злом під час багаторазових перегинів також покращується, особливо у разі введення клею під час відливання. Підвищення якості паперу для гофрування можна пояснити кращим утримуванням дрібного волокна і збільшенням кількості водневих зв'язків із підвищенням вмісту азоту в крохмальному клеї, модифікованому диметиламіном. Гірші результати механічної міцності зразків флюїтінгу, виготовлених із введенням крохмального клею під час розмелювання, порівняно зі зразками, виготовленими із введенням клею під час відливання, можна пояснити тим, що під час розмелювання руйнується структура крохмалу. Натомість поверхнева вбирність зразків паперу для гофрування зростає зі збільшенням вмісту азоту в крохмальному клеї, що також пояснюється кращим утримуванням дрібного волокна і збільшенням кількості водневих зв'язків, завдяки наявності модифікованого крохмального клею.

Одночасно були виготовлені зразки паперу для гофрування без використання крохмального клею з такими показниками: абсолютний опір продавлюванню – 240 кПа; міцність на злам під час багаторазових перегинів – 80 ч.п.п.; опір роздиранню – 1200 мН; опір торцевому стисненню – 200 Н; поверхнева вбирність – 255 Коб<sub>30</sub>. Аналіз цих даних свідчить, що такий флютінг має значно гіршу якість, оскільки з кожним циклом розмелювання – сушіння рослинні волокна втрачають здатність утворювати водневі зв'язки.

Визначення вмісту крохмалю у підсітковій воді здійснювали за відомою методикою, яку було пристосовано до аналізу підсіткової води [6]. Визначення мутності здійснювали за методикою, наведеною в праці [7].

Із збільшенням вмісту азоту в клеї вміст крохмалю в підсітковій воді зменшується (табл. 1). Це пояснюється тим, що останній краще утримується на волокні.

**Таблиця 1 – Вплив вмісту азоту в крохмальному клеї та місця його введення на стан підсіткової води після виготовлення флютінгу**

Показник	Без клею	Значення за вмісту азоту, %					
		0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Введення клею під час розмелювання							
Вміст крохмалю в підсітковій воді, $\times 10^2$ , %	0,39	0,49	0,43	0,33	0,46	0,43	0,29
Мутність підсіткової води, мг/дм <sup>3</sup>	160	296	276	263	235	210	200
Вміст змулених речовин, мг/дм <sup>3</sup>	58	72	70	70	69	59	55
Вміст прожарених змулених речовин, мг/дм <sup>3</sup>	33	68	67	67	65	56	53
Вміст сухого залишку, мг/дм <sup>3</sup>	260	263	263	224	169	149	148
Вміст прожареного сухого залишку, мг/дм <sup>3</sup>	157	189	189	174	154	98	94
Введення 50 % клею під час розмелювання та 50 % під час відливання							
Вміст крохмалю в підсітковій воді, $\times 10^2$ , %	0,39	0,47	0,25	0,24	0,18	0,14	0,09
Мутність підсіткової води, мг/дм <sup>3</sup>	160	284	235	205	190	188	174
Вміст змулених речовин, мг/дм <sup>3</sup>	58	54	48	39	32	26	19
Вміст прожарених змулених речовин, мг/дм <sup>3</sup>	33	44	39	31	28	21	14
Вміст сухого залишку, мг/дм <sup>3</sup>	260	322	322	319	316	266	243
Вміст прожареного сухого залишку, мг/дм <sup>3</sup>	157	170	170	169	164	130	129
Введення клею під час відливання							
Вміст крохмалю в підсітковій воді, $\times 10^2$ , %	0,39	0,41	0,18	0,15	0,12	0,11	0,05
Мутність підсіткової води, мг/дм <sup>3</sup>	160	179	172	133	144	129	125
Вміст змулених речовин, мг/дм <sup>3</sup>	59	59	39	28	20	17	15
Вміст прожарених змулених речовин, мг/дм <sup>3</sup>	33	40	37	26	18	16	14
Вміст сухого залишку, мг/дм <sup>3</sup>	260	365	282	227	219	219	211
Вміст прожареного сухого залишку, мг/дм <sup>3</sup>	157	184	185	179	168	139	140

За вмісту азоту 2,5 % вміст крохмалю в підсітковій воді зменшується на 25...85 % порівняно з підсітковою водою після виготовлення флютінгу без використання клею і залежно від місця введення клею. Найкращі результати отримані у разі введення клею під час відливання, що можна пояснити тим, що у цьому разі найменше руйнується структура крохмалю. Показники мутності води також зменшуються, що також можна пояснити кращим утриманням дрібного волокна і самого клею в папері. Цю ж картину спостерігали за показниками змулених речовин та сухого залишку.

У змулених речовинах вміст органічної складової є значно меншим, ніж мінеральної. Це пояснюється тим, що дрібні волокна краще утримуються в паперовому полотні. Аналогічна картина спостерігається і з сухим залишком. Мінеральна складова становить приблизно 60 % від сухого залишку і зі збільшенням вмісту азоту дещо зростає. Це свідчить про те, що модифікований крохмальний клей не лише утримує дрібні волокна, але й сам краще утримується в паперовому полотні, отже підсіткова вода менше забруднюється, що дуже важливо для захисту довкілля.

**Метою** наступної фази досліджень було встановлення математичних залежностей, що описують вплив вмісту азоту в модифікованих крохмальних клеях на характеристики флютінгу і стан підсіткових вод.

До матриці експерименту було включено такі фактори:  $X_1 = 0...2,5$  – вміст азоту в модифікованому крохмалі, %;  $X_2 = 0; 1$  – додавання клею під час розмелювання;  $X_3 = 0; 1$  – додавання клею під час відливання;  $X_4 = 116...127$  – маса відливки площею 1 м<sup>2</sup>, г.

На першому етапі досліджень параметрами оптимізації вибрано:  $Y_1$  – абсолютний опір продавлюванню, кПа;  $Y_2$  – міцність на злам під час багаторазових перегинів, ч.п.п.;  $Y_3$  – опір роздиранню, мН;  $Y_4$  – розривну довжину, м;  $Y_5$  – опір торцевому стисненню, Н;  $Y_6$  – поверхневу вбирність, Коб<sub>30</sub>.

Для складання матриці експериментальних досліджень використано характеристики відливок (див. рис. 1).

Одержано такі математичні описи:

$$Y_1 = 369,97 - 131\cos X_2 \cos X_3 + 0,11X_1 X_4 + 6,9\cos X_1 \sin X_4 + 4,62\cos X_1 \cos X_4;$$

$$Y_2 = 237,7 - 62,8\cos X_1 \cos X_2 + 49,3X_3 \cos X_4 - 15\sin^2 X_1 - 12,5\sin X_1 \cos X_4;$$

$$Y_3 = 1276,30 - 115X_1 \cos X_1 \cos X_2 - 74,8X_1 \cos X_4 + 98,9\sin^2 X_4 - 200\cos X_2 \cos X_3 - 38,2X_1 \cos X_2;$$

$$Y_4 = 4729,15 + 141X_1^2 - 1540\cos X_2\cos X_3 - 117X_1X_3 + 127\cos X_1\sin X_4;$$

$$Y_5 = 258,1 + 0,158X_1X_4 + 106X_3\cos X_1\cos X_2\cos X_4 - 21X_1\sin X_1\cos X_2\sin X_4 + 58,4\sin^2 X_1\cos^2 X_1 - 10,1X_1\cos^2 X_1\cos X_4;$$

$$Y_6 = 240,33 + 22,7\sin^2 X_3 - 8,11X_1\cos X_2 - 25X_2\cos X_3 - 56,4X_2\sin X_4 + 5,014\sin X_4\cos X_4.$$

Максимальна відносна похибка описів становить 3,8 %.

На другому етапі досліджень параметрами оптимізації вибрано:  $Y_7$  – вміст крохмалю в підсітковій воді, %;  $Y_8$  – мутність підсіткової води, мг/дм<sup>3</sup>;  $Y_9$  – вміст змулених речовин в підсітковій воді, мг/дм<sup>3</sup>;  $Y_{10}$  – вміст прожарених змулених речовин в підсітковій воді, мг/дм<sup>3</sup>;  $Y_{11}$  – вміст сухого залишку в підсітковій воді, мг/дм<sup>3</sup>;  $Y_{12}$  – вміст прожареного сухого залишку в підсітковій воді, мг/дм<sup>3</sup>.

Для складання матриці експериментальних досліджень використано характеристики відливок (див. рис. 1).

Одержано такі математичні описи:

$$Y_7 = 0,8653 + 0,0035X_1X_4 - 0,421\cos X_1 - 0,0481\cos X_2\cos X_4 - 0,00182X_1 - 0,0372\sin X_1;$$

$$Y_8 = 243,87 + 48,2\cos X_1\cos X_3 - 45,9X_3\sin X_1 - 10,4\sin X_4\cos X_4;$$

$$Y_9 = 69,75 - 0,157X_1X_4 - 11X_3\cos X_4 - 14,4\sin X_1 + 10,3\sin^2 X_4 - 5,56\cos X_1\cos X_3;$$

$$Y_{10} = 36,10 + 0,097X_1X_4 - 9,46X_3\sin X_4 + 16,9\cos X_2\cos X_3;$$

$$Y_{11} = 154,85 + 27,8\cos X_1 - 0,0711X_3X_4 + 11,7\sin X_1\cos X_1 - 8,99\sin X_4\cos X_2 + 5,44\cos X_2;$$

$$Y_{12} = 333,77 - 70,7X_3\sin X_4 - 27,2X_1 - 28,3\sin X_1\cos X_4.$$

Максимальна відносна похибка описів становить 4,1 %.

**Висновки.** Із збільшенням вмісту азоту в крохмальних клеях, катіонованих диметиламіном, якість паперу для гофрування (флутінгу) покращується. Доцільно використовувати крохмальний клей, модифікований диметиламіном, із вмістом азоту понад 1,5 %. Фізико-механічні показники одержаного паперу для гофрування задовольняють вимогам ГОСТ 7377-85 для марки Б-2.

Використання модифікованого крохмального клею сприяє зменшенню вмісту змулених речовин в підсіткових водах, а збільшення вмісту азоту сприяє кращому утримуванию клею в паперовій масі.

Математичні залежності, одержані за методом самоорганізації складних систем на базі групового врахування аргументів, адекватно описують досліджувані процеси.

#### Список використаної літератури

1. *Марцева Т.* Восстановленная бумага: проблемы и пути решения / Т. Марцева // Макулатура. – 2009. – № 2. – С. 12–19.
2. *Примаков С. П.* Технологія паперу і картону / С. П. Примаков, В. А. Барбаш. – К. : ЕКМО, 2008. – 425 с.
3. Применение крахмального клея в производстве тарного картона. Целлюлоза, бумага и картон : обзорн. инф. – М. : ВНИИПИЭИлеспром, 1985. – № 10. – С. 36–45.
4. *Антоненко Л. П.* Катіонування крохмалів для виготовлення паперу та картону / Л. П. Антоненко, А. Д. Білан // Упаковка. – 2009. – № 5. – С. 20–22.
5. *Антоненко Л. П.* Использование катионированных крахмалов при производстве картонно-бумажной продукции / Л. П. Антоненко, А. Д. Білан, Т. А. Бутмарчук, Д. Н. Складанный // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 1. – С. 24–29.
6. *Плюдек-Фабини Р.* Органический анализ / Р. Плюдек-Фабини, Т. Бейрих ; пер. с нем. – Л. : Химия, 1981. – 624 с.
7. Основи біогеохімії : метод. вказівки до виконання лабор. робіт / укл. Т. О. Шаблій, А. Д. Крисенко, Т. В. Крисенко, Р. В. Сербіна. – Ч. 1. Визначення характеристик якості природних вод. – К. : Політехніка, 2003. – 44 с.

Надійшла до редакції 15.03.2013.