



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 44293

(13) C2

(51) 6 C08B30/12,31/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНОГО КРОХМАЛЮ

1

2

(21) 97063021

(22) 23 08 1997

(24) 15 02 2002

(46) 15 02 2002, Бюл. № 2, 2002 р.

(72) Мінін Геннадій Михайлович, Потапов Олександр Миколайович, Суржко Леонтій Іванович, Бистров Микола Іванович

(73) Відкрите акціонерне товариство "Рубіжанський картонно-тарний комбінат"

(56) SU 1 054 413, 1983

EP 0 704 169, 1998

EP 0 372 184, 1990

WO 96/10586, 1996

WO 96/07106, 1991

Іванов С.Н. «Технология бумаги», изд. «Лесная промышленность», М., 1970, с. 200-205

(57) 1 Способ получения модифицированного крахмала, включающий приготовление крахмальной суспензии, ее нагрев, ферментативный гидролиз амилолитическим ферментным препаратом с последующим окислением, **отличающийся** тем, что нагрев крахмальной суспензии ведут до температуры клейстеризации крахмала, а окисление осуществляют в присутствии ферментного препарата с последующим повышением температуры до 90-95°C

2 Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что окисление ведут персульфатом аммония

3 Способ по п. 1 или 2, **отличающийся** тем, что персульфат аммония вводят в один прием

4 Способ по п. 1 или 2, **отличающийся** тем, что расход персульфата аммония составляет 0,10-0,50 % от массы абсолютно сухого крахмала

Изобретение относится к химической технологии, а именно к способу получения модифицированного крахмала, который может найти применение в целлюлозно-бумажной, текстильной и других отраслях промышленности в качестве упрочняющего средства при обработке волоконсодержащих материалов, а также в качестве связующего

Широко известно применение крахмала для проклейки бумаги и картона, поверхностной обработки различных материалов, а также в качестве связующего в суспензиях. Крахмальный клей, получаемый из природных крахмалов, в зависимости от метода его получения может быть нейтральным или щелочным. Способ получения такого клея заключается в нагревании суспензии крахмала в воде или в растворе щелочи (едкого натра или жидкого отекла). При этом происходит набухание зерен крахмала и его клейстеризация, что приводит к увеличению вязкости раствора. Процесс клейстеризации крахмалов, полученных из разных растений происходит в определенных зонах температуры. Клейстеризация картофельного крахмала начинается при достижении температуры 55 - 65°C, пшеничного - 60 - 80°C, кукурузного - 64 - 70°C. Для улучшения клейстеризации после загус-

тения клейстера его еще некоторое время (5 - 10 мин) нагревают или выдерживают при температуре 85 - 95°C в течение 15-30 мин. Это способствует лучшему разбуханию зерен крахмала и повышению склеивающих свойств клейстера. Готовый клейстер разводят холодной водой до рабочей концентрации 12 - 70 г/л, чаще от 20 до 60 г/л (С.Н. Иванов "Технология бумаги", Изд-во "Лесная промышленность", Москва, 1970, с. 200 - 203).

Крахмальные клеи, получаемые из природных крахмалов, относительно дешевые, но они имеют недостаточно высокие клеящие свойства и обладают невысоким упрочняющим действием на обрабатываемые материалы, из-за чего приходится увеличивать их расход. Растворы таких клеев имеют повышенную вязкость, которая увеличивается со временем и склонны к ретроградации, т.е. образованию осадка при охлаждении и хранении, что затрудняет их использование для поверхностной обработки материалов, а также в качестве связующего.

Для получения крахмального клея, обладающего хорошей клеящей способностью и пониженной вязкостью, а также оказывающего значительное упрочняющее воздействие на

(13) C2

(11) 44293

(19) UA

обрабатываемые материалы и стабильного при хранении, крахмал подвергают модификации различными химическими и биологически активными реагентами. Крахмальные клеи, полученные из модифицированных крахмалов, при меньшей расходе (в сравнении с клеем, полученным из природных крахмалов) в большей степени повышают прочность обрабатываемых материалов, улучшают проклейку канифольным клеем бумаги и картона.

Одним из распространенных способов получения модифицированного крахмала является обработка суспензии крахмала различными окислителями, в качестве которых используют гипохлорит натрия /или кальция/, перекиси, хлорамин, персульфаты, пербораты, перманганат калия и др.

При окислении крахмала снижается его молекулярная масса за счет разрыва глюкозидных связей, увеличивается концентрация карбонильных и карбоксильных групп, которые обуславливают упрочняющее действие крахмала. При этом изменяются структурно-реологические характеристики крахмального клея, понижается его текучесть и снижается вязкость. На практике однако окисленный крахмал чаще всего получают путем обработки исходного крахмала гипохлоритом натрия или кальция. Способ получения такого крахмала включает приготовление водной суспензии крахмала концентрацией 25 – 35%, обработку ее в течение 1 - 4 час раствором гипохлорита натрия (кальция) при расходе активного хлора 6 – 9% от массы крахмала и температуре 40 - 50°C нейтрализацию (введение антихлора) или промывку (С.Н. Иванов "Технология бумаги" Изд-во "Лесная промышленность", Москва, 1970г, с 203-204).

Окисленные крахмалы имеют хорошую клеящую способность, они дают более жидкие клейстеры при той же концентрации, что и природные. Степень окисления крахмала зависит от вида окислителя, его расхода, продолжительности обработки крахмала, температуры, pH и других факторов. В промышленности, в зависимости от требуемого результата применяют окисленные крахмальные клеи с низкой, средней и высокой вязкостью и с различной концентрацией сухих веществ. Высоковязкие крахмальные клеи низкой степени окисления применяют, например, когда от бумаги требуется высокое сопротивление истиранию и устранение пыльности, при этом на поверхности обрабатываемого материала клеи образуют твердую прочную пленку. Клеи средней и низкой вязкости используются для пропитки волокнистых материалов. Для поверхностной обработки бумаги используются крахмалы высоковязкостные (высокомолекулярные) для улучшения качественных характеристик поверхности (прочность к выщипыванию, печатные свойства), а также для повышения внутримолекулярных характеристик материала, в т.ч. жесткости. Низкая вязкость окисленных крахмальных клеев обуславливает повышенную проникающую способность, поэтому они глубоко проникают в поры бумаги и картона, лучше склеивают волокна и поэтому в большей степени повышают прочность обрабатываемых материалов по сравнению с обычными крахмальными клеями.

Химическая обработка крахмала окислителя-

ми, как указано выше, приводит к уменьшению вязкости крахмала, что делает их пригодными для обработки волокнистых материалов, благодаря хорошей проникающей способности, однако такая обработка в то же время снижает несколько силу связи крахмала с волокнами материала, что является причиной недостаточного повышения их (материалов) прочности при использовании окисленных крахмалов (А.П. Петров "Поверхностная проклейка бумаги и картона", Изд-во "Лесная промышленность", Москва, 1968 г, с 14). Кроме того, расход химических реагентов на окисление достаточно высок, многие из них дорогостоящие и вредны для здоровья человека. Применение окисленных крахмалов может привести также к ускоренному старению обрабатываемых материалов. Так, например, для получения окисленного крахмала с вязкостью 11 – 12с, применяемого для поверхностной обработки офсетной бумаги, расход персульфата аммония составляет 1,5% от массы абсолютно сухого крахмала.

Известен способ модификации крахмала путем ферментативного гидролиза энзимами. При действии их на крахмал происходит его разжижение и уменьшение вязкости. Энзиматическая модификация крахмала имеет такие преимущества перед другими модификациями, как низкая стоимость, невысокий расход фермента, многообразие применяемых ферментов и хорошие клеящие свойства полученного крахмала, которые находятся на уровне окисленных гипохлоритами крахмалов. Указанные свойства достигаются при этом без применения химических веществ.

Способ получения модифицированного крахмала путем ферментативного гидролиза включает приготовление водной крахмальной суспензии (20 – 25%), введение энзимов в количестве 0,01 - 0,06% от массы крахмала, нагрев суспензии до оптимальной температуры, которая определяется условиями дальнейшей переработки крахмала. При ведении процесса гидролиза на заводе-изготовителе нагрев ведут до температуры, исключающей процесс кластеризации крахмала и после выдерживая в течение 0,5 - 2,0 часа суспензию крахмала фильтруют, осадок промывают водой и высушивают. При получении модифицированного крахмала путем ферментативного гидролиза инактивацию энзимов проводят путем повышения температуры до 90 - 95°C или путем введения химических реагентов (С.Н. Иванов "Технология бумаги", И-во "Лесная промышленность", Москва, 1970 г, с 205).

Режим нагрева крахмальной суспензии, pH среды и продолжительность обработки крахмала энзимами зависят от вида применяемого энзима и желаемой степени конверсии крахмала. Свойства полученного крахмала зависят от вида крахмала, энзимов и условий обработки, ферментативная обработка крахмала и получение клейстера могут вестись одновременно. Активность энзимов в свою очередь зависит от их вида, времени обработки ими крахмала и температуры.

Полученный известным способом модифицированный крахмал не обладает стабильными свойствами, его вязкость трудно воспроизводить и контролировать при повышенных концентрациях

сухих веществ, действие энзимов является гетерогенным и, если полученный продукт не очень сильно конвертирован, наблюдается заметная структурная вязкость. Качество полученного крахмала зависит от многих факторов - времени конверсии, температуры, pH среды, наличия буферных солей и ионов тяжелых металлов, в некоторых случаях возникает трудности с инактивированием энзимов и задержкой модификации крахмала в конце цикла конверсии. Растворы крахмала, получаемого модификацией энзимами, характеризуются плохой степенью дисперсности и тенденцией к старению. Кроме того, при этой модификации образуется большое количество низкомолекулярного материала (Обзорная информация "Целлюлоза, бумага, картон" Выпуск 1 Поверхностная проклейка бумаги и картона на клеильных прессах, 1980 г., Москва, с. 15 - 16).

Высокая степень гидролиза крахмала ферментами, как и его высокая степень окисления, ведет к снижению его упрочняющего действия.

Известен способ получения модифицированного крахмала из зернового крахмала, защищенный авт. св. СССР № 1054413 кл. МКИС 131/1/08, оп. 15.11.83г., в котором модификацию крахмала осуществляют путем ферментативного гидролиза с последующим окислением. Способ предусматривает приготовление 35 - 40%-ной подкисленной суспензии исходного крахмала, ее нагрев до 45 - 50°C, добавление в суспензию амилолитического или протеолитического ферментного препарата соответственно в количестве 5000 - 10000 ЕА и 500000 - 800000 ЕА/1кг крахмала, после чего суспензию выдерживают 1,5 - 2,0 часа. Затем крахмал отделяют от раствора с ферментом, промывают и вновь готовят 35 - 40%-ную суспензию крахмала, в которую вводят порциями окислитель, в качестве которого используют перманганат калия при его расходе 0,8 - 1% от массы абсолютно сухого крахмала. После выдержки суспензию центрифугируют, и полученный продукт сушат. Полученный таким способом модифицированный крахмал обладает желирующими свойствами и может быть использован в качестве студнеобразователя при производстве различных пищевых продуктов.

Известный способ получения модифицированного крахмала взят нами в качестве прототипа, как наиболее близкий к заявляемому.

В основу изобретения поставлена задача путем изменения условий проведения ферментативного гидролиза и окисления обеспечить получение модифицированного крахмала, обладающего низкой вязкостью при высоких концентрациях крахмального клея и высоким упрочняющим воздействием на обрабатываемые волокносодержащие материалы и стабильного при хранении при снижении расхода окислителя.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе получения модифицированного крахмала, включающего приготовление крахмальной суспензии, ее нагрев, ферментативный гидролиз амилолитическим ферментным препаратом с последующим окислением, в соответствии с предлагаемым изобретением нагрев крахмальной суспензии ведут до температуры кластеризации

крахмала, а окисление осуществляют в присутствии ферментного препарата с последующим повышением температуры до 90 - 95°C. При этом в качестве окислителя используют персульфат аммония при расходе его 0,10 - 0,50% от массы абсолютно сухого крахмала, и вводят персульфат в один прием.

Предлагаемый способ получения модифицированного крахмала основан на сочетании двух методов гидролитического расщепления ферментами и окисления. Условия проведения ферментативного гидролиза в гомогенной среде, которой является клейотеризованный крахмал, обеспечивают большую однородность крахмала по молекулярной массе, а последующее его окисление при небольшом расходе окислителя ведется в условиях, при которых деструкция крахмала не происходит или происходит незначительно, вследствие чего концентрация меомолекулярных связей в крахмальном клее будет ниже, чем по прототипу, но при этом концентраций окисленных групп достаточно для упрочняющего воздействия на волокнистые материалы. Стабильность такого крахмала выше, вследствие снижения склонности к студнеобразованию.

В известном способе получения модифицированного крахмала ферментативный гидролиз проводят в гетерогенной среде при pH 4,9 - 5,1, что приводит к высокой полидисперсности крахмала по молекулярной массе, а последующее окисление крахмала при достаточно высоком (0,8 - 1,0%) расходе окислителя в кислой среде усиливает деструкцию крахмала при увеличении концентрации окисленных групп. Рост концентрации меомолекулярных связей при получении клея из такого крахмала придает ему повышенную способность к студнеобразованию, увеличивая прочность студня. Крахмал, получаемый по известному способу (по прототипу), из-за высокой склонности к студнеобразованию непригоден для обработки волокносодержащих материалов.

Заявляемое изобретение иллюстрируется следующими примерами.

#### Пример 1

В термостатируемый реактор, снабженный мешалкой, заливают 200мл воды температурой 20°C, загружают 22,6г кукурузного крахмала и включают подогрев. После термостатирования содержимого реактора при температуре 68°C в течение 10 - 15 мин, в результате чего крахмал клейстеризуется, в реактор вводят 0,4мл раствора амилосубтилина концентрацией 10г/дм<sup>3</sup>, а затем поднимают температуру до 80°C. После термостатирования при этой температуре в течение 30 мин в клейстер вводят 3мл окислителя - персульфата аммония - концентрацией 10г/дм<sup>3</sup> и поднимают температуру до 90°C. Время выдержки при температуре инактивации фермента - 15 мин, после чего полученный продукт разбавляют водой до концентрации 60г/дм<sup>3</sup>. В полученном крахмальном клее определяют вязкость на приборе ВЗ-4 при температуре 30°C, которая составляет 14,2с.

#### Пример 2

Крахмальный клейстер готовят так, как описано в примере 1, а затем в него вводят 2мл амилосубтилина. После термостатирования при 80°C в

течение 30мин клейстер разбавляют водой до концентрации 60г/дм<sup>3</sup> Вязкость готового клейстера при 30°C составляла 18с

#### Пример 3

Приготовление крахмального клейстера осуществляют так, как описано в примере 1 В приготовленный клейстер вводят 30мл персульфата аммония и после термостатирования при температуре 80°C в течение 40мин его разбавляют водой до концентрации 60г/дм<sup>3</sup> Вязкость полученного клейстера составляет при 30°C 14,5с

#### Пример 4

Аналогично примеру 1 готовят крахмальный клейстер в который вводят персульфат в количестве 3мл После термостатирования в течение 40мин при температуре 80°C полученный клейстер разбавляют водой до концентрации 60 г/дм<sup>3</sup> и 20 г/дм<sup>3</sup> Вязкость готового клейстера при температуре 30°C и концентрации 60 г/дм<sup>3</sup> составляет 150с, а при концентрации 20 г/дм<sup>3</sup> - 17с

#### Пример 5 (в промышленных условиях)

В снабженный мешалкой реактор емкостью 6м<sup>3</sup> набирают 4м<sup>3</sup> воды с температурой 30°C и загружают 550кг кукурузного крахмала, затем подают пар в рубашку реактора и при непрерывном перемешивании нагревают крахмальную суспензию до температуры 70°C В приготовленный крахмальный клейстер вводят 48г амилосубтилина, затем поднимают температуру до 80°C и за-

держивают содержимое реактора в течении 40мин, после чего вводят 840г персульфата аммония, и поднимают температуру до 90°C После выдержка в течение 10 - 15мин добавляют воду Готовый крахмальный клейстер разбавляют до концентрации 60г/дм<sup>3</sup>, его вязкость при этом составляет 13с

Полученный по примерах 1 - 4 модифицированный клей наносили в лабораторных условиях на поверхность образцов бумаги, полученных из 100% макулатуры Крахмал, полученный по примеру 5, наносили на бумагу для гофрирования на клейном прессе картоноделательной машины в промышленных условиях

Параметры получения модифицированного крахмала, его вязкость и физико-механические показатели бумаги, обработанной полученным клеем, сведены в таблицу

Предлагаемый способ получения модифицированного крахмала (примеры 1,5) позволяет получить крахмальный клей с низкой вязкостью при относительно высоком содержании сухих веществ, что определяет высокую проникающую способность его во внутреннюю структуру обрабатываемых волокнистых материалов При этом реологические свойства (стабильность) крахмального клея практически не изменяются в течение 1 - 3 суток

Таблица

№ примеров	Расход модификатора		Вязкость крахмального клея при концентрации, г/дм <sup>3</sup>			Физико-механические показатели обработанной бумаги			
	Амилосубтилин	Персульфат аммония	60		20	Масса г/м <sup>2</sup>	Удельное сопротивление разрыву, кН/м	Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа	Сопротивление плоскостному сжатию, Н
			после приготовления	через сутки					
1	0,02	0,15	14,2	14,5		135	9,8	396	228
2	0,1	-	18,0	25,0		134	8,25	364	173
3	-	1,5	14,5	16,0		136	8,3	380	195
4	-	0,15	150	нечеткая	17	132	7,5	280	160
5	-	0,15	13,0	13 - 14		128	9,2	324	326

Гидролитическое расщепление крахмала ферментами (пример 2) недостаточно упрочняет обрабатываемый материал из-за относительно низкой концентрации активных групп по отношению к волокну

При низких расходах окислителя полученный клей имел высокую (150с) вязкость и недостаток

ную проникающую способность (пример 4), а при больших расходах (пример 3) клей имел низкую (14,5с) вязкость, однако повышенные расходы окислителя при получении модифицированного крахмала создают экологические затруднения и вызывают ускоренное старение обрабатываемых материалов