

**О.С. Михайлова, Е.В. Крякунова, А.В. Канарский, Я.В. Казаков,  
М.А. Холмова**

## **ПРОПИТКА КАРТОНА ВО ВЛАЖНОМ СОСТОЯНИИ БИМОДИФИЦИРОВАННЫМ КРАХМАЛОМ**

*Введение.* На протяжении веков бумага и картон остаются наиболее распространенными упаковочными материалами, находящими применение во всех областях промышленности [Кирван, 2008]. Для придания дополнительной физико-механической прочности и улучшения эксплуатационных качеств бумагу и картон нередко пропитывают специальными веществами или наносят дополнительные слои из натуральных или синтетических материалов [Закирова и др., 2013]. Применяют два способа обработки бумаги и картона: проклейку в массе и поверхностную проклейку. Поверхностная проклейка бумаги является одним из основных процессов современной технологии производства бумаги, предназначенным для придания ей гидрофобных свойств с одновременным повышением физико-механических и печатных показателей [Lu et al., 2009], поскольку наличие гидроксильных групп в молекулах целлюлозы обуславливает высокую гигроскопичность бумаги, т. е. при контакте с водой бумага набухает и становится менее прочной. Поверхностная проклейка бумаги и картона позволяет придать им гидрофобные свойства, а также повысить их физико-механические показатели. Для проклейки используют крахмал, животный клей, карбоксиметилцеллюлозу и др. [Хованский и др., 2013].

Крахмал является одним из старейших и наиболее распространенных вспомогательных веществ, используемых в производстве бумаги и картона [Lu et al., 2009]. Крахмал, как и все связующие вещества, используемые при производстве бумаги, связывает между собой волокна в бумажном листе и тем самым способствует повышению сомкнутости и механической прочности бумаги [Sahai et al., 1996]. Крахмал, имея полярные гидроксилы, образует в бумаге и картоне дополнительные водородные связи между волокнами, вследствие чего сопротивление бумаги и картона разрыву, продавливанию и излому значительно повышается. Наряду с повышением механической прочности бумага и картон приобретают большую жесткость, упругость и звонкость, лучшую белизну и сопротивление истирающему действию. Крахмальную проклейку значительно снижает пылимость бума-

ги и картона при печатании, повышает степень удержания наполнителей и снижает впитывающую способность бумаги и картона [Иванов, 2006].

Однако в настоящее время нативный крахмал в качестве связующего применяется крайне редко, его повсеместно заменили модифицированными крахмалами различного вида, так как нативный крахмал обладает худшими клеящими свойствами по сравнению с модифицированным крахмалом [Легонькова, Сухарева, 2004]. Нативный крахмал дает более вязкие растворы, склонные к ретроградации, что затрудняет его использование для поверхностной проклейки бумаги и картона. Химическая природа нативного крахмала легко изменяется под действием различных физических и химических факторов с получением модифицированных продуктов, которые не имеют недостатков нативного крахмала и приобретают новые, ценные для применения в производстве бумаги свойства. Существует множество амилолитических ферментов, вызывающих энзиматическую модификацию крахмала, к ним относятся амилаза, изоамилаза и пуллулаза [Белых и др., 2014]. В настоящее время применяются следующие разновидности модифицированного крахмала: декстрин, окисленный или хлорированный крахмал, крахмал, катионный крахмал и диальдегидкрахмал [Иванов, 2006].

Поскольку бумажное полотно с сухостью около 50% нередко разрывается между прессовой и сушильной частями бумагоделательной машины, поиск новых видов модифицированных крахмалов для использования их в качестве связующих агентов для укрепления бумажной массы является одной из наиболее актуальных задач.

Цель данного исследования – определение влияния поверхностной пропитки картона с влажностью 50% биомодифицированным крахмалом на физико-механические свойства картона в сухом и влажном состояниях.

Для достижения данной цели ставились следующие задачи:

- 1) определить влияние предварительной обработки крахмала картофельного амилолитическими ферментами амилазой, изоамилазой и пуллулазой на прочностные характеристики картона при 50% сухости;
- 2) определить влияние предварительной обработки крахмала картофельного амилолитическими ферментами амилазой, изоамилазой и пуллулазой на прочностные характеристики картона после кратковременного увлажнения.

*Методика исследования.*

**Характеристика используемых материалов.** Для изготовления отливок образцов картона массой 140 г/м<sup>2</sup> использовалась сульфатная хвойная небеленая целлюлоза, соответствующая ГОСТ 11208–82.

Волокнистая масса перед отливом размалывалась в лабораторном роле до степени помола 32 °ШР (длина волокна 95 дг). Отливки картона изготовливались на листоотливном аппарате. После отлива образцы прессовались при давлении 1,5 кгс/см<sup>2</sup> и затем подсушивались до сухости 50% при температуре 105–115 °С.

Полученные образцы размером 20×20 см влажностью 50%, пропитывались крахмалом картофельным (пленкообразующим агентом), предварительно обработанным ферментами: амилазой, изоамилазой *Pseudomonas amyloclavata* и пуллулазой *Bacillus licheniformis* (Optimax L-1000). После поверхностной пропитки образцы бумаги высушивались контактным способом до конечной влажности 6%.

**Ферментативная обработка крахмала.** Суспензию крахмала с содержанием сухих веществ (СВ) 0,5% клейстеризовали, остужали и вносили один из ферментов в расчете 200 ед. активности на 1 г СВ. После этого крахмальный клейстер с внесенными ферментами выдерживали в течение 3 ч при температуре 50 °С и постоянном перемешивании. По окончании инкубации измеряли вязкость образцов на вибровискозиметре SV-1А при температуре 42 °С.

**Физико-механические испытания материалов.** Испытание материалов на растяжение проводили согласно ГОСТ 13525.1–79 на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину ТС 101–0,5 (г. Иваново) и ПЭВМ со скоростью (10±1) мм/мин. Испытывались образцы шириной 15 мм при расстоянии между зажимами 50 мм. Определение деформационных свойств материалов проводили по методикам, разработанным на кафедре технологии ЦБП САФУ, с получением графика зависимости «напряжение–деформация». Математическую обработку результатов проводили по методике Комарова–Казакова [Комаров, Казаков, 2000].

*Результаты исследования.* Крахмал представляет собой смесь линейного (амилозы) и разветвленного (амилопектина) полисахаридов. Амилоза построена, главным образом, из остатков α-D-глюкопиранозы с α-1,4-связями. Молекулы амилопектина сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (около 20 моносахаридных остатков), связанных между собой α-1,6-гликозидными связями [Степаненко, 1978].

Фермент α-амилаза гидролизует α-1,4-гликозидные связи в крахмале [Jung et al., 2017]. Фермент имеет выраженное сродство к гликозидным связям, удаленным от конца молекулы [Agrawal et al., 2005; Benavent-Gil, Rosell, 2017]. Ферменты изоамилаза и пуллулаза катализируют гидролиз в разветвленных α-1,6-гликозидных связях амилопектина в составе крахмала, что ведет к появлению линейных олигосахаридов, содержащих α-1,4-гликозидные связи

[Aoki, Sakano, 1997]. Пуллулаза способна гидролизовать  $\alpha$ -1,6-гликозидные связи в пуллулане, амилопектине и других разветвленных полисахаридах. Однако если между двумя  $\alpha$ -1,6-гликозидными связями расположено более трех остатков глюкозы, процесс расщепления идет значительно медленнее. Изоамилаза также гидролизует  $\alpha$ -1,6-гликозидные связи в ветвящихся полисахаридах. Однако в отличие от пуллулазы, изоамилаза подвергает гидролизу все боковые связи амилопектина [Hizukuri et al., 1998].

Деформационные свойства материала характеризуют кривые «нагрузка–удлинение», получаемые при испытании образцов материала при растяжении (рис. *а, б*).

Анализ диаграмм позволяет сделать вывод о том, что пропитка картона крахмалом изменяет характер его деформирования. Предварительная обработка крахмала картофельного амилолитическими ферментами влияет на характер связей, образующихся между крахмалом и волокнами целлюлозы, от чего напрямую зависит, какое количество крахмала проникнет между волокнами целлюлозы, а сколько останется на поверхности в виде пленки. От этого соотношения зависит, насколько сильно изменится способность получаемого композитного материала сопротивляться прилагаемой нагрузке.

Жесткость непропитанного картона (рис. 1, *а, б*, кривая 1) обеспечивается межволоконными силами связи и жесткостью фиксации волокон в структуре. Пропитка картона крахмалом после обработки амилолитическими ферментами амилазой, изоамилазой и пуллулазой приводит к увеличению количества водородных связей между волокнами целлюлозы и гидроксильными группами крахмала, что обеспечивает повышенную жесткость при растяжении уже на начальном участке деформирования (рис. 1, *а, б*, кривые 2–5). Также на жесткость полученных композиционных материалов влияет крахмальная пленка, образующаяся на поверхности картона, разрушение которой выражается в снижении угла наклона кривых деформирования. Модификация крахмала ферментами изоамилазой (рис. 1, *а, б*, кривая 4) и пуллулазой (рис. 1, *а, б*, кривая 5) как в подсушенном, так и в увлажненном состоянии приводит не только к сохранению начальной жесткости структуры, но и к увеличению жесткости в области замедленно-упругих деформаций и в зоне предразрушения, но сопровождается снижением растяжимости, а, следовательно, и динамической прочности. Однако при модификации крахмала ферментом амилазой (рис. 1, *а*, кривая 3) для подсушенных образцов не наблюдается значимого увеличения жесткости структуры при общем снижении растяжимости. Но в случае увлажнения образца, пропитанного крахмалом после обработки ферментом амилазой (рис. 1, *б*, кривая 3) наблюдается

значительное увеличение динамической прочности на фоне некоторого снижения жесткости в области замедленно-упругих деформаций и в зоне предразрушения при сохранении средней начальной жесткости структуры.

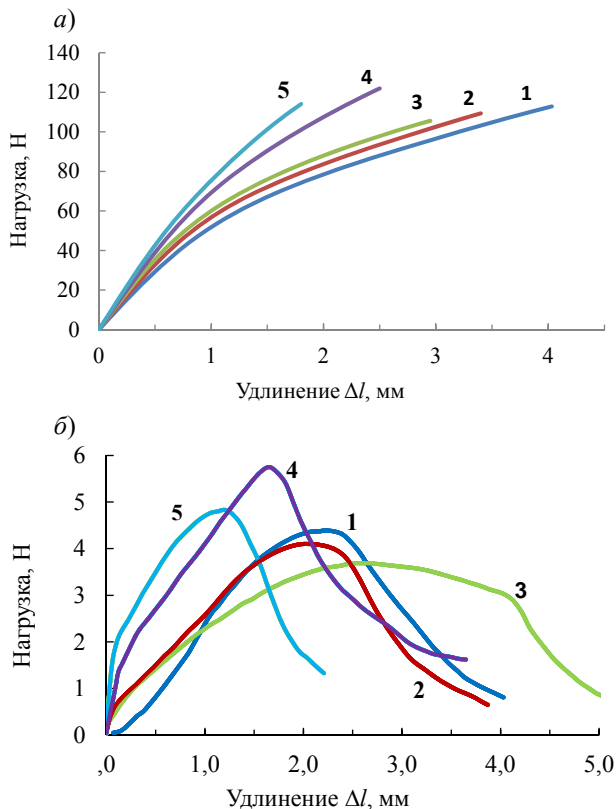


Рис. 1. Зависимости «нагрузка-удлинение» для картона, пропитанного крахмалом при сухости 50%: *a* – в сухом состоянии; *б* – во влажном состоянии  
 1 – картон непропитанный; 2 – пропитанный нативным крахмалом;  
 3 – пропитанный крахмалом после обработки ферментом амилазой;  
 4 – пропитанный крахмалом после обработки ферментом изоамилазой;  
 5 – пропитанный крахмалом после обработки ферментом пуллулазазой

Fig. 1. «Load-elongation» dependencies for cardboard, impregnated with starch at a dryness of 50%: *a* – in a dry state; *б* – in the wet state, where 1 – non-impregnated cardboard; 2 – cardboard, impregnated with native starch; 3 – cardboard, impregnated with starch after treatment with the amylase enzyme; 4 – cardboard, impregnated with starch after treatment with the isoamylase enzyme; 5 – cardboard, impregnated with starch after treatment with the pullulanase enzyme

В свою очередь, пропитка картона немодифицированным крахмалом дает незначительное увеличение жесткости структуры на фоне снижения динамической прочности для подсушенных образцов (рис. 1, а, кривая 2), и некоторое снижение общей жесткости при средней начальной жесткости структуры с сохранением динамической прочности для увлажненных образцов (рис. 1, б, кривая 2). Остальные физико-механические параметры картона, пропитанного энзиматически модифицированным крахмалом с содержанием сухих веществ в суспензии 0,5%, представлены в таблице, а относительные значения основных прочностных показателей – на рис. 2.

**Влияние поверхностной пропитки ферментированным крахмалом картофельным на прочностные характеристики картона (сухой/влажный)**

**The effect of surface impregnation of fermented potato starch on the strength characteristics of cardboard in dry / wet condition**

Параметры	Исходный картон	Картон, пропитанный			
		крахмалом нативным	крахмалом, ферментированным		
			амилазой	изоамилазой	пуллуланазой
Толщина, мкм	300±10	285±10	280±10	275±10	275±10
Масса образца, г/м <sup>2</sup>	132±1,0	134±1,5	137±1,5	134±2,5	135±1,5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,44±0,03	0,47±0,03	0,49±0,03	0,48±0,02	0,49±0,02
Максимальная нагрузка, Н	112,8±9,3	109,3±4,1	105,6±1,4	121,9±9,9	114,0±15,0
Деформация при максимальной нагрузке, %	4,39±0,08	4,01±0,57	3,63±0,53	5,70±0,69	4,83±0,36
Максимальное напряжение, МПа	4,05±0,45	3,24±0,42	3,01±0,05	2,74±0,14	2,18±0,07
Модуль упругости в точке разрушения, МПа	4,03±0,45	3,89±0,28	5,00±0,34	3,67±0,91	2,22±0,38
Работа разрушения, мДж	26,2±2,6 / 1,46±0,02	26,2±0,6 / 1,33±0,12	26,7±0,4 / 1,21±0,18	30,0±2,3 / 1,90±0,23	28,6±4,7 / 2,15±0,16
Влагопрочность при кратковременном смачивании, %	359,0±30,5 / 51,4±4,4	431,0±31,0 / 47,1±3,3	426,5±29,5 / 42,8±8,1	596,5±28,5 / 89,7±12,7	743,5±114,5 / 134,7±39,2
SCT, кН/м	282,1±53,3 / 5,42±0,82	222,6±37,4 / 4,93±0,83	199,9±6,4 / 5,93±1,76	201,7±22,7 / 7,82±2,22	143,9±23,1 / 7,12±0,50
Разрушающее удлинение, мм	3,83±0,14	3,24±0,24	3,69±0,39	3,72±0,06	4,23±0,68
Жесткость при растяжении, кН/мм	2,79±0,33	2,97±0,34	3,26±0,18	3,08±0,02	3,04±0,12
	4,26±0,16	3,40±0,43 / 2,01±0,30	2,90±0,24 / 2,49±0,18	2,74±0,43 / 1,78±0,45	2,14±0,13 / 2,23±0,38
	412,0±15,0	484,4±22,5	499,3±8,1	555,2±16,1	534,7±60,2
	/ –	/ –	/ –	/ –	/ –

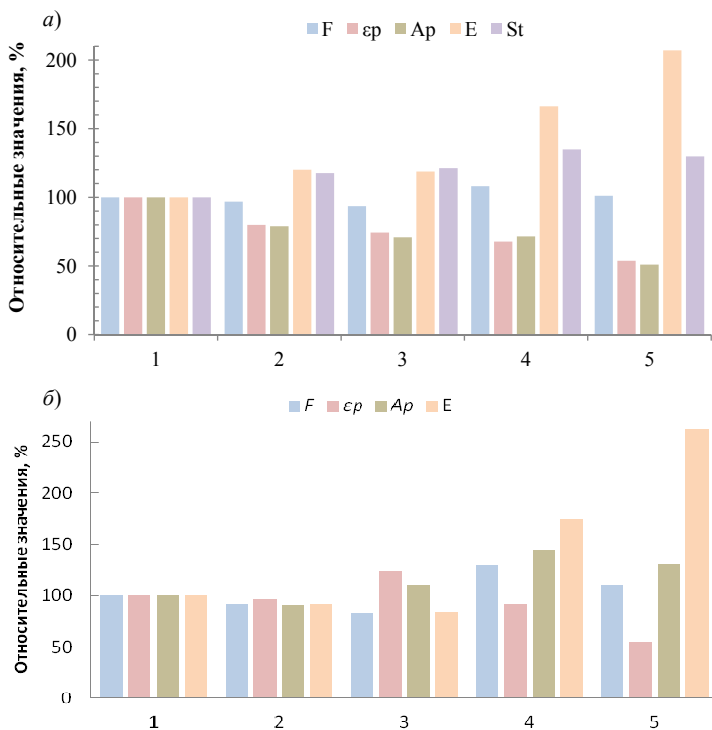


Рис. 2. Влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на деформационные и прочностные свойства образцов картона (*a* – в сухом состоянии; *б* – во влажном состоянии) после пропитки, % от контроля

1 – картон непропитанный; 2 – пропитка нативным крахмалом; 3 – пропитка крахмалом, обработанным амилазой; 4 – пропитка крахмалом, обработанным изоамилазой; 5 – пропитка крахмалом, обработанным пуллулазой

*F* – максимальная нагрузка;  $\epsilon_p$  – деформация при максимальной нагрузке;

$A_p$  – работа разрушения; *E* – модуль упругости в точке разрушения;

$S_t$  – жесткость при растяжении

Fig. 2. Effect of enzymatic treatment of potato starch on the deformation and strength properties of cardboard samples (*a* – in the dry state; *b* – in the wet state) after impregnation with, % of control

1 – non-impregnated cardboard; 2 – impregnation with native starch; 3 – impregnation with amylase-treated starch; 4 – impregnation with isoamylase-treated starch; 5 – impregnation with pullulanase-treated starch

*F* – the maximum load;  $\epsilon_p$  – deformation at maximum load;  $A_p$  – the work of destruction; *E* – the modulus of elasticity at the point of destruction;  $S_t$  – rigidity at stretching.

Из данных, представленных в таблице и на рис. 1, 2, видно, что поверхностная пропитка картона влажностью 50% нативным крахмалом не оказала значимого упрочняющего эффекта, более того, наблюдается снижение ряда прочностных характеристик. Аналогичные результаты получены и для образцов картона, пропитанных крахмалом картофельным после обработки ферментом амилазой.

Пропитка картона крахмалом картофельным, предварительно обработанным ферментами изоамилазой и пуллулазой, привела к повышению модуля упругости образцов на фоне общего снижения остальных физико-механических показателей. Известно, что модуль упругости – это величина, характеризующая упругие свойства материала и являющаяся коэффициентом пропорциональности между упругим напряжением и соответствующей деформацией. Поэтому модуль упругости является показателем качества материала при небольших деформациях, характеризует структурную жесткость бумаги и картона, а также жесткость при изгибе этих материалов [Комаров, Казаков, 2000].

Однако все образцы в увлажненном состоянии, пропитанные биомодифицированным крахмалом независимо от природы модифицирующего агента (амилазы, изоамилазы или пуллулазы), демонстрируют заметное улучшение прочностных характеристик, особенно по модулю упругости как относительно непропитанного картона, так и после пропитки немодифицированным крахмалом. Наиболее значимое увеличение прочности наблюдается для образцов, пропитанных крахмалом после обработки ферментами изоамилазой и пуллулазой, а наибольшую упругость и влагопрочность картону придала пропитка крахмалом, обработанным пуллулазой.

#### *Выводы.*

1. Поверхностная пропитка картона крахмалом, предварительно обработанным амилазными ферментами – амилазой, изоамилазой и пуллулазой, не оказывает значимого положительного эффекта на прочностные характеристики картона при сухости 50%.

2. Поверхностная пропитка картона при влажности 50% крахмалом, биомодифицированным амилазными ферментами – амилазой, изоамилазой или пуллулазой, приводит к значимому увеличению упругости картона после кратковременного увлажнения.

#### **Библиографический список**

*Белых Е.В., Кокшаров А.В., Сивкова М.А., Кузьмина Н.А., Новожилов Е.В.* Определение влияния ферментных препаратов на вязкость крахмального клея // Биотехнологии в химико-лесном комплексе: матер. Междунар. науч. конф. Архангельск: ИДСАФУ, 2014. С. 78–80.



ГОСТ 11208-82. Целлюлоза древесная (хвойная) сульфатная небеленая. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов. 4 с.

ГОСТ 13525.1–79. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении. М.: Стандартинформ. 4 с.

*Закирова А.Ш., Манахова Т.Н., Канарский А.В., Канарская З.А.* Влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на физико-механические свойства биопленок // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 6. С. 117–120.

*Иванов С.Н.* Технология бумаги. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.

*Кирван М.Дж.* (ред.) Упаковка на основе бумаги и картона / пер. с англ. В. Ашкинази). СПб.: Профессия, 2008, 488 с.

*Комаров В. И., Казаков Я. В.* Анализ механического поведения целлюлозно-бумажных материалов при приложении растягивающей нагрузки // Лесной вестник МГУЛ. 2000. № 3 (12). С. 52–62.

*Легонькова О.А., Сухарева Л.А.* Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. М.: РадиоСофт, 2004. 272 с.

*Степаненко Б.Н.* Химия и биохимия углеводов (полисахариды). Ч. 2. М.: Высш. шк., 1978. 256 с.

*Хованский В.В., Дубовый В.К., Кейзер П.М.* Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: Изд-во СПбГТУРП, 2013. 150 с.

*Agrawal M., Pradeep S., Chandraraj K., Gummadi S.N.* Hydrolysis of starch by amylase from *Bacillus* sp. KCA102: a statistical approach // Process Biochemistry. 2005. No. 40. P. 2499–2507.

*Aoki H., Sakano Y.* A classification of dextran-hydrolysing enzymes based on amino-acid-sequence similarities // Biochemical Journal. 1997. Vol. 323, no. 3. P. 859–861.

*Benavent-Gil Y., Rosell C.M.* Morphological and physicochemical characterization of porous starches obtained from different botanical sources and amylolytic enzymes // Int. J. Biol. Macromol. 2017. Vol. 10. P. 587–595.

*Danilenko A.N.* Effect of the polymerization degree, moisture content, and temperature on kinetics of hydrolysis of corn starch by alpha-amylase // Starch/Stärke. 1993. Vol. 46 (2). 63 p.

*Hizukuri S., Kozuma T., Yshida H.* Properties of *Flavobacterium odoratum* KV isomylase. // Int. Sugar J. 1997–1998. No. 1186. 517 p.

*Jung Y.-S., Lee B.-H., Yoo S.-H.* Physical structure and absorption properties of tailor-made porous starch granules produced by selected amylolytic enzymes // PLoS One. 2017. Vol. 12, no. 7. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0181372>

*Lu D.R., Xiao C.M., Xu S.J.* Starch-based completely biodegradable polymer materials // Express Polymer Letters. 2009. No. 6. P. 366–375.

Maurer H.W. Surface sizing of paper. In: Maurer HW (ed) Starch and starch products in surface sizing and paper coating // Tappi Press, GA, USA, 2001. 83 p.

Pratima Bajpai Enzymatic Modification of Starch for Surface Sizing // Biotechnology for Pulp and Paper Processing, 2018. P. 431–442.

Sahai D., Jackson D. S. Structure and chemical properties of native corn starch granules // Starch / Starke. 1996. Vol. 48. P. 249–255.

## References

Belykh E.V., Koksharov A.V., Sivkova M.A., Kuz'mina N.A., Novozhilov E.V. Opredelenie vliyaniya fermentnykh preparatov na vyazkost' krakhal'nogo kleya [The determination of enzyme preparations effect on the viscosity of starch glue]. *Biotehnologii v khimiko-lesnom komplekse: materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii [Biotechnology in the chemical-forest complex: proceedings of the international scientific conference]*. Arkhangel'sk: ID SAFU, 2014, pp. 78–80. (In Russ.)

GOST 11208–82. Celljuloza drevesnaja (hvojnaja) sul'fatnaja nebelenaja. Tehnicheskie uslovija [GOST 11208–82. Sulphate unbleached wood (coniferous) cellulose. Technical specifications]. M.: Standards Publishing House. 4 p. (In Russ.)

GOST 13525.1–79. Polufabrikaty voloknistye, bumaga i karton. Metody opredelenija prochnosti na razryv i udlinenija pri rastjazhenii [GOST 13525.1–79. Fibrous semifinished items, paper and cardboard. Methods for determining tensile strength and elongation at tension]. M.: Standartinform. 4 p. (In Russ.)

Zakirova A.Sh., Manahova T.N., Kanarskii A.V., Kanarskaja Z.A. Vlijanie fermentativnoj obrabotki krahmala kartofel'nogo na fiziko-mehaniicheskie svoystva bioplenok [The influence of potato starch enzymatic treatment on physico-mechanical properties of biofilms]. *Herald of Kazan Technological University*, 2013, vol. 16, no. 6, pp. 117–120. (In Russ.)

Ivanov S. N. Tehnologija bumagi [Paper Technology]. M.: Shkola bumagi [Piper school], 2006. 696 p. (In Russ.)

Kirvan M.J. (ed.) Upakovka na osnove bumagi i kartona (per. s angl. V. Ashkinazi) [Packages based on paper and cardboard (translated from English by V. Ashkinazi)]. St. Petersburg: Professija [Profession], 2008. 488 p. (In Russ.)

Komarov V.I., Kazakov Ya.V. Analiz mekhanicheskogo povedeniya tsellyulozno-bumazhnykh materialov pri prilozhenii rastyagivayushhey nagruzki [Analysis of mechanical behavior of pulp and paper materials under tensile load]. *Lesnoy vestnik MGUL [Forest Bulletin of the MSFU]*, 2000, no. 3 (12), pp. 52–62. (In Russ.)

Legon'kova O.A., Suhareva L.A. Tysjacha i odin polimer ot biostojkih do biorazlagaemyh [One thousand and one polymer from biostable to biodegradable]. M.: RadioSoft, 2004. 272 p. (In Russ.)

Stepanenko B.N. Himija i biohimija uglevodov (polisaharidy): uchebnoe posobie, Ch.2. [Chemistry and biochemistry of carbohydrates (polysaccharides), Part 2]. М.: Vysshaja shkola [High School], 1978. 256 p. (In Russ.)

Hovanskij V.V., Dubovij V.K., Kejzer P.M. Primenenie himicheskikh vspomogatel'nyh veshhestv v proizvodstve bumagi i kartona [The using of chemical additives in the manufacture of paper and cardboard]. St. Petersburg: publishing house of Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers, 2013. 150 p. (In Russ.)

Agrawal M., Pradeep S., Chandraraj K., Gummadi S.N. Hydrolysis of starch by amylase from *Bacillus* sp. KCA102: a statistical approach. *Process Biochemistry*, 2005, no. 40, pp. 2499–2507.

Aoki H., Sakano Y. A classification of dextran-hydrolysing enzymes based on amino-acid-sequence similarities. *Biochemical Journal*, 1997, vol. 323, no. 3, pp. 859–861.

Benavent-Gil Y., Rosell C.M. Morphological and physicochemical characterization of porous starches obtained from different botanical sources and amylolytic enzymes. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, vol. 10, pp. 587–595.

Danilienko A.N. Effect of the polymerization degree, moisture content, and temperature on kinetics of hydrolysis of corn starch by alpha-amylase. *Starch/Starke*, 1993, vol. 46 (2). 63 p.

Hizukuri S., Kozuma T., Yshida H. Properties of *Flavobacterium odoratum* KV isomylase. *Int. Sugar J.*, 1997–1998, no. 1186. 517 p.

Jung Y.-S., Lee B.-H., Yoo S.-H. Physical structure and absorption properties of tailor-made porous starch granules produced by selected amylolytic enzymes. *PLoS One*, 2017, vol. 12, no. 7. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0181372>

Lu D.R., Xiao C.M., Xu S.J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 2009, no. 6, pp. 366–375.

Maurer H.W. Surface sizing of paper. In: Maurer HW (ed) Starch and starch products in surface sizing and paper coating. *Tappi Press*, GA, USA, 2001. 83 p.

Pratima Bajpai Enzymatic Modification of Starch for Surface Sizing. *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*, 2018, pp. 431–442.

Sahai D., Jackson D. S. Structure and chemical properties of native corn starch granules. *Starch / Starke*, 1996, vol. 48, pp. 249–255.

Материал поступил в редакцию 03.06.2019

---

**Михайлова О.С., Крякунова Е.В., Канарский А.В., Казаков Я.В., Холмова М.А.** Пропитка картона во влажном состоянии биомодифицированным крахмалом // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 230. С. 239–252. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.230.239-252

Поверхностная проклейка бумаги придает ей гидрофобные свойства с одновременным повышением физико-механических и печатных показателей.

Крахмал является одним из старейших и наиболее распространенных связующих веществ, используемых в производстве бумаги и картона. Однако в настоящее время вместо нативного крахмала в качестве связующего чаще используются модифицированные крахмалы различного вида. Такие амилолитические ферменты, как амилаза, изоамилаза и пуллулаза, вызывают энзиматическую модификацию крахмала. Показано, что обработка амилолитическими ферментами крахмала перед поверхностной пропиткой картона заметно улучшает его упругие и деформационные характеристики, поскольку ферментативная модификация крахмала влияет на характер связей, образующихся между крахмалом и волокнами целлюлозы, от чего зависит, какое количество крахмала проникнет между волокнами целлюлозы, а сколько останется на поверхности в виде пленки. От этого соотношения зависит, насколько сильно изменится способность получаемого композитного материала сопротивляться прилагаемой нагрузке. Пропитка картона биомодифицированным крахмалом приводит к увеличению количества водородных связей между волокнами целлюлозы и гидроксильными группами крахмала, что обеспечивает повышенную жесткость при растяжении уже на начальном участке деформирования. При этом повышение физико-механических показателей зависит от вида ферментного препарата и, соответственно, от механизма гидролиза связей в крахмале. Установлено, что обработка картона при 50 % сухости амилолитическими ферментами – амилазой, изоамилазой или пуллулазой приводит к значимому увеличению упругости картона после кратковременного увлажнения, но не оказывает значимого положительного эффекта на прочностные характеристики картона при сухости 50 %.

**Ключевые слова:** амилолитические ферменты, биомодифицированный крахмал, поверхностная пропитка картона, прочностные характеристики.

**Mihailova O.S., Kryakunova E.V., Kanarskii A.V., Kazakov Ya.V., Holmova M.A.** The surface treatment of the cardboard in the wet condition by biomodified starch. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2020, is. 230, pp. 239–252 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.230.239-252

Paper surface impregnation imparts it hydrophobic properties with a simultaneous increasing in physical-mechanical and printed properties. Starch is one of the oldest and most accepted binders used in the production of paper and cardboard. However, at present time various kinds of modified starch are more often used as a binders instead of native starch. Such amylolytic enzymes as amylase, isoamylase and pullulanase cause enzymatic modification of starch. It has been shown that treated with amylolytic enzymes starch before surface impregnation significantly improves elastic and deformation characteristics of cardboard, since the enzymatic modification of starch affects the nature of the bonds formed between starch and fibers and determines which part of starch penetrates between the cellulose fibers and which part of starch remains

on the surface in the form of a film. It depends the ability of the resulting composite material to resist the applied load. Cardboard impregnation with biomodified starch leads to an increasing in the number of hydrogen bonds between the cellulose fibers and the hydroxyl groups of starch, which provides increased rigidity in tension already at the initial part of the deformation. At the same time, an increasing in physic-mechanical parameters depends on the type of enzyme and, accordingly, on the mechanism of hydrolysis of bonds in starch. It has been established that impregnation of cardboard with 50% dryness with amylolytic enzymes amylase, isoamylase or pullulanase leads to a significant increasing in the elasticity of the cardboard after a short-term wetting, but does not have a significant positive effect on the strength characteristics of cardboard with 50% dryness.

**Keywords:** amylolytic enzymes, biomodified starch, cardboard surface treatment, cardboard strength characteristics

---

**МИХАЙЛОВА Ольга Сергеевна** – аспирант кафедры пищевой инженерии малых предприятий Казанского национального исследовательского технологического университета.

420015, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Республика Татарстан, Россия. E-mail: olga1.83@mail.ru.

**MIHAILOVA Olga S.** – PhD student of Department of food engineering at small enterprises, Kazan National Research Technological University.

420015. 68 Karl Marx str. Kazan. Republic of Tatarstan. Russia. E-mail: olga1.83@mail.ru.

**КРЯКУНОВА Елена Вячеславовна** – доцент кафедры пищевой инженерии малых предприятий Казанского национального исследовательского технологического университета. SPIN-код:1321-1832.

420015, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Республика Татарстан, Россия. E-mail: Oscillatoria@rambler.ru.

**KRYAKUNOVA Elena V.** – associate professor of Department of food engineering at small enterprises, Kazan National Research Technological University. SPIN-code: 1321-1832.

420015. 68 Karl Marx str. Kazan. Republic of Tatarstan. Russia. E-mail:Oscillatoria@rambler.ru.

**КАНАРСКИЙ Альберт Владимирович** – профессор кафедры пищевой инженерии малых предприятий Казанского национального исследовательского технологического университета. SPIN-код:2196-2000.

420015, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Республика Татарстан, Россия. E-mail: alb46@mail.ru.

**KANARSKII Al'bert V.** – full professor of Department of food engineering at small enterprises, Kazan National Research Technological University. SPIN-code: 2196-2000.

420015. 68 Karl Marx str. Kazan. Republic of Tatarstan. Russia. E-mail: alb46@mail.ru.

**КАЗАКОВ Яков Владимирович** – заведующий кафедрой целлюлозно-бумажных и лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. SPIN-код: 6354-3702.

163002, набережная Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия. E-mail: j.kazakov@narfu.ru.

**KAZAKOV Yakov V.** – head of department of technology of pulp and paper production, Northern (Arctic) Federal University. SPIN-code:6354-3702.

163002. 17 Severnaya Dvina Emb. Arkhangelsk. Russia. E-mail: j.kazakov@narfu.ru.

**ХОЛМОВА Марина Анатольевна** – доцент кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

163002, набережная Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия. E-mail: M.Holmova@narfu.ru.

**HOLMOVA Marina A.** – associate professor department of technology of pulp and paper production, Northern (Arctic) Federal University.

163002. Severnaya Dvina Emb. 17. Arkhangelsk. Russia. E-mail: M.Holmova@narfu.ru.