

**ПРОИЗВОДСТВО И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
КИСЛОТНОМОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА***П. ШИЛДНЕК И К. Е. СМИТ*

---

**I. ВВЕДЕНИЕ****1. Определение**

а) **Кислотномодифицированный крахмал.** Рассматриваемый в данной книге кислотномодифицированный крахмал представляет собой вещество в виде гранул, внешне не измененных. Получают его путем воздействия кислоты на крахмал в водной суспензии при температуре, близкой началу клейстеризации. Кислотномодифицированный крахмал отличается от исходного крахмала следующим: а) меньшей вязкостью горячего клейстера [1—8], б) более высоким щелочным числом [9, 10], в) более высоким соотношением вязкости холодного и горячего клейстера [1, 3, 4].

Определение «кислотномодифицированный крахмал» распространяется на ограниченную часть продуктов и включает кислотномодифицированные неклеястеризованные производные крахмала, декстрины, катализированные кислотой, и обезвоженные клейстеры кислотномодифицированных крахмалов. Два последних продукта, с точки зрения свойств клейстера и конечного использования, совершенно аналогичны продуктам рассматриваемой группы.

б) **Крахмал.** Если не имеется дополнительного обозначения к крахмалу, то под термином «крахмал» подразумеваются зерна, находящиеся в природе, т. е. зерна, извлеченные из растительного сырья без сопутствующего или с незначительным модифицированием.

**2. Сравнение кислотномодифицированного крахмала с исходным крахмалом**

Кроме особенностей, отмеченных выше, кислотномодифицированный крахмал отличается от исходного крахмала и во многих других отношениях. Известными отличиями (для кукурузного крахмала, если нет других обозначений) являются: а) уменьшение сродства к йоду [9, 10]; б) величина характеристической вязкости меньше [9, 10]; в) более высокое осмотическое давление, что отвечает более низкому значению сред-

ней молекулярной массы [11] (картофельный крахмал); г) зерна хуже набухают при клейстеризации в горячей воде [5, 12] (крахмал кукурузный, тапиока, картофельный, сладкого картофеля, пшеницы, риса, саго, конопля); д) повышенная растворимость в теплой воде ниже температуры клейстеризации [13]; е) температура клейстеризации выше [7, 14]; ж) более высокая предельная величина абсорбции гидроокиси натрия [14]; з) значение скорости растворения в холодном безводном диметилсульфоксиде меньше [14], содержание осаждаемой пентазольной фракции, за исключением весьма модифицированных продуктов, выше [15].

С другой стороны, кислотномодифицированный крахмал похож на исходный крахмал в некоторых отношениях. Модифицированный продукт имеет ту же самую физическую форму [16], так же, по существу, не растворим в холодной воде [16] и имеет аналогичное двойное лучепреломление [17, 18].

### 3. История вопроса

Линтнер [19] первым (1886) описал приготовление и свойства материала, отвечающего вышеприведенным определениям кислотномодифицированного крахмала. Картофельный крахмал, смешанный с 7,5%-ным водным раствором соляной или 15%-ным раствором серной кислоты, оставляли на несколько дней при комнатной температуре, затем отмывали от кислоты водой и высушивали. Найгели [20], еще раньше изучавший действие холодного водного раствора кислоты на крахмал (1874), по-видимому должен был получить аналогичный продукт на ранних стадиях кислотной обработки, но конечный продукт (амилодекстрин) состоял уже из весьма раздробленных зерен.

В 1897 г. Беллмас [21] получил патент на метод, отличающийся от метода Линтнера тем, что обработка проводилась разбавленной кислотой при более высокой температуре и в течение меньшего промежутка времени. Дюрье [22] независимо открыл метод, почти одинаковый с вариантом Линтнера. Описание первоначальных методов приготовления так называемых растворимых крахмалов, включая рассматриваемые кислотномодифицированные крахмалы, приводится в более поздних публикациях [23—26].

Современный метод производства кислотномодифицированного крахмала в больших масштабах для промышленного использования, по существу, является тем же методом, который описан Беллмасом и Дюрье. Растворимый крахмал, применяемый в качестве субстрата при испытаниях фермента и в качестве индикатора для йодометрических титрований, производят в настоящее время по методу Линтнера в сравнительно малых количествах.

## II. ПРОИЗВОДСТВО

### 1. Промышленный продукт

Подробности производственных методов для промышленных кислотномодифицированных крахмалов не опубликованы. Информация о методах, которые, по-видимому, в настоящее время используются для получения кислотномодифицированных крахмалов в широком масштабе, содержится в работах [5—8, 10, 21, 22].

По Беллмасу [21], довольно концентрированную суспензию крахмала в 1—3%-ном растворе минеральной кислоты перемешивают при температуре 50—55,5°С до получения необходимого изменения вязкости. Время реакции 12—14 ч. Затем суспензию нейтрализуют и после фильтрации, промывания и высушивания получают кислотномодифицированный крахмал.

Дюрье [22] использовал менее концентрированную кислоту (0,5—2%), более высокую температуру (55—60°С), более разбавленную суспензию крахмала (12—15° Боме) и более короткое время реакции (0,5—4,5 ч). Он подчеркивал, что в целях получения продукта с заданными свойствами при обработке крахмала разных партий следует сохранять условия реакции постоянными, если исходный крахмал одинакового качества.

В промышленности кислотномодифицированные крахмалы обычно классифицируют по текучести, величине обратной вязкости [29, 30]. Величину текучести определяют количеством миллилитров стандартного щелочного клейстера крахмала, протекающего через воронку со специальным наконечником за время, обычно равное 40—70 с, требующимся для протекания через воронку 100 мл воды. Готовят стандартный клейстер крахмала так: 5 г сухих веществ крахмала увлажняют 10 мл дистиллированной воды, добавляют 90 мл 1%-ного водного раствора NaOH, смесь перемешивают в течение 3 мин, затем оставляют на 27 мин при 25°С.

Катц [5] сообщал о связи между концентрацией кислоты и текучестью продукта. Так, при модификации кукурузного крахмала серной кислотой при 50°С и продолжительности реакции 24 ч текучесть изменялась в диапазоне от 13 при 0,06%-ной кислоте до 74 при 0,61%-ной кислоте.

Галлей и Белл [6, 7] модифицировали кукурузный и картофельный крахмалы раствором соляной кислоты при 50°С. Они изучали влияние концентрации кислоты (0,77—2,92%) на скорость модификации. Измерения вязкости клейстеров проводили на вискозиметре Макмикаэла при широком диапазоне концентраций крахмала и скорости вращения вискозиметра. Текучесть находилась в пределах от 5 до 85 в серии образцов кукурузного крахмала и от 3 до 74 в серии образцов картофельного крахмала.

Мейзел [27] отклонился от принятых условий для получения кислотномодифицированного крахмала, применив более высокую концентрацию кислоты при меньшем времени и при более низкой температуре. Методика была изменена с целью получения жидкокипящего крахмала, у которого отношение величины вязкости по Скотту [31] к величине текучести более высокое, чем обычно. Благодаря этому жидкий крахмальный клейстер обеспечивает лучшую консистенцию при производстве конфет желейного типа. Например, смешивают кукурузный крахмал, воду и соляную кислоту при температуре 39°С в таких соотношениях, чтобы крахмальное молоко имело плотность 22° Боме, а фильтруемая жидкость являлась 0,6 н. раствором кислоты. Через 3 ч, или начиная с момента достижения крахмалом текучести 60, смесь перемешивают все еще при 39°С и нейтрализуют раствором кальцинированной соды до рН примерно 5,2. Крахмал, получаемый после фильтрования нейтрализованной суспензии, промывают и сушат.

Шопмейер и Фелтон [8] описывают приготовление кислотномодифицированного крахмала восковидной кукурузы. Водную суспензию амилопектинового крахмала (20° Боме) подкисляют до рН 1,8 62,5%-ной серной кислотой (1,1 часть серной кислоты на 100 частей суспензии по массе), перемешивают при 48—55°С в течение 5 ч и нейтрализуют раствором гидроксида натрия. Модифицированный крахмал, полученный после фильтрации, промывания и высушивания, имеет текучесть 62.

При изучении свойств фракций крахмала Шох и сотр. [10] готовили две серии кислотномодифицированного кукурузного крахмала, нагревая 40%-ные суспензии крахмала до 50°С в растворе 0,075 н. соляной кислоты 5—40 ч и в растворе 0,3 н. соляной кислоты 2—14 ч. Характеристическая вязкость продуктов в серии, соответствующей более разбавленной кислоте, находилась в пределах от 1,06 до 0,37, а в другой серии — в пределах от 0,89 до 0,24.

Согласно Керру [28], кислотномодифицированный крахмал получают приготовлением суспензии крахмала в 0,1—0,2 н. растворе серной кислоты и перемешиванием ее при температуре 50—55°С до требуемого изменения вязкости. Затем суспензию нейтрализуют углекислым натрием, фильтруют и полученный крахмал промывают и высушивают.

Хотя Дюрье и указывает на то, что при получении кислотномодифицированного крахмала можно обойтись без контроля процесса производства, однако его широко используют в производстве крахмалопродуктов с заданной текучестью или вязкостью. По одному из таких методов контроля периодически отбирают пробы суспензии в процессе реакции, измеряют текучесть извлекаемого крахмала и строят график зависимости текучести от времени реакции. График позволяет определить вре-

мя, соответствующее заданной текучести, и остановить в нужный момент реакцию путем нейтрализации суспензии. Контроль в процессе производства необходим по следующим причинам: а) текучесть и чувствительность исходного крахмала к кислотной модификации может быть различной в зависимости от партии крахмала; б) точное воспроизведение условий время — температура — рН для разных партий крахмала затруднительно; в) смешивание партий крахмала с разной текучестью с целью получения смеси с желаемой текучестью повышает стоимость производства.

Модификация метода Беллмаса — Дюрье запатентована [32]. Преимущества ее заключаются в следующем: более высокая скорость реакции; уменьшение образования растворимого крахмала, особенно в продуктах с высокой текучестью; менее заметное увеличение текучести, если время реакции выходит за пределы определенной минимальной величины. Эти преимущества достигаются путем добавления небольшого количества растворимой соли шестивалентного хрома к обычной подкисленной водной суспензии крахмала. Затем суспензию выдерживают при заданной температуре реакции до практически полного восстановления шестивалентного хрома, подщелачивают до рН 8—9, немедленно подкисляют до рН 6 и фильтруют. Полученный крахмал промывают и высушивают.

Катц [5] установил, что метод Беллмаса — Дюрье пригоден для кислотной модификации кукурузного, картофельного, рисового крахмала, а также крахмала тапиока, восковидной кукурузы и сладкого картофеля. Съестром [12] привел данные по микроскопии жидкокипящего пшеничного и ржаного крахмала, крахмала саго и конопля, по-видимому, обработанных методом Беллмаса — Дюрье.

## 2. Крахмал Линтнера

Методом Линтнера называется стандартный метод приготовления растворимого крахмала, который при концентрации 2% образует в горячей воде прозрачный жидкий раствор [33]. По первоначальным инструкциям Линтнера картофельный крахмал в течение 3—7 дней при комнатной температуре выдерживают в контакте с некоторым количеством 7,5%-ного раствора соляной или 15%-ного раствора серной кислоты. Модифицированные зерна затем отмывают от кислоты большим количеством воды и высушивают. Смолл [33] указывает следующие конкретные сочетания концентрации кислоты, времени и температуры: 7,5%-ная соляная кислота, 7 дней, комнатная температура; 7,5%-ная соляная кислота, 3 дня, 40°С; 15%-ная серная кислота, 7 дней, 40°С.

Баттроуз [34] исследовал с помощью электронного и оптического микроскопа крахмальные гранулы, разрушенные кис-

лотой, и показал, что крахмал табака и высокоамилозной кукурузы реагирует на обработку кислотой по Линтнеру (8%-ная соляная кислота при 39° С) в основном так же, как и крахмал пшеницы, кукурузы (и восковидной) и картофеля. Вероятно, все виды крахмала могут быть модифицированы при соответствующей обработке раствором кислоты.

### 3. Теория модификации крахмала кислотой

На основе измерений осмотического давления амилозных и амилопектиновых фракций триацетатов, приготовленных из серий кислотномодифицированных кукурузных крахмалов с различной вязкостью, Керр [15], пришел к выводу, что кислота преимущественно расщепляет амилопектиновые цепи в начальных стадиях кислотной модификации вплоть до текучести примерно 20. Керр высказал предположение, что участки, в первую очередь подвергающиеся воздействию кислоты, находятся в аморфных межмилллярных областях зерен, по которым проходят гигантские разветвленные амилопектиновые молекулы, простираясь от одной кристаллической мицеллярной области к другой [35]. Понижение вязкости клейстера кислотномодифицированного крахмала было объяснено разрушением этих аморфных областей и последующим ослаблением структуры зерен, что вызывает разрушение зерен уже при незначительном набухании.

При изучении набухаемости и растворимости образцов различных крахмалов Лич, Макковен и Шох [13] нашли, что кислотномодифицированный кукурузный крахмал с текучестью 60 примерно в четыре раза более растворим в воде при 85° С, чем исходный крахмал (соответственно 40 и 10%), при этом нерастворимая часть модифицированного крахмала набухает в воде при данной (или более высокой температуре) примерно на 50% больше, чем нерастворимая часть исходного крахмала. Растворимые и нерастворимые части крахмала разделяли путем нагревания зерен в воде при осторожном перемешивании с последующим центрифугированием, получали жидкую фазу растворимого вещества и осевшую фазу нерастворимого вещества. Подобно Керру, Лич, Макковен и Шох предположили, что при обработке зерен крахмала теплой разбавленной кислотой происходит гидролиз более доступных межмицеллярных зон и в результате ослабляется сетка внутри зерна. Следовательно, при клейстеризации в воде этих так называемых жидкокипящих крахмалов набухшие зерна распадаются и образуют клейстеры пониженной вязкости.

Это должно означать, что само по себе разрушение зерен является основной причиной понижения вязкости клейстеров.

Другое объяснение основано на широко известном положении о том, что вязкость двухфазных коллоидных систем зави-

сит в основном от соотношения объемов фаз [36, 37]. Установлено, что обычный разбавленный клейстер крахмала в горячей воде является суспензией набухших зерен и их фрагментов (прерывистая фаза) в водном растворе крахмального вещества (непрерывная жидкая фаза) [5, 6, 13, 38—41]. Отмечено, что вязкость клейстера изменяется непосредственно в зависимости от концентрации прерывистой фазы [5, 39, 40] и что кислотномодифицированный кукурузный крахмал с текучестью 60 гораздо лучше растворяется в горячей воде, чем исходный [13]. Авторы настоящей главы предполагают, таким образом, что принципиальной причиной понижения вязкости клейстеров кислотномодифицированного крахмала является его большая растворимость в горячей воде и, следовательно, уменьшение в его клейстере доли прерывистой фазы. На основании сказанного, наблюдаемое повышение степени разрушения зерен крахмала в горячей воде может быть объяснено растворением гидролизованных мицеллярных областей; фрагментация или дезинтеграция лишь случайно связана с понижением вязкости клейстера.

### III. СВОЙСТВА

#### 1. Поведение в горячей воде

Как упоминалось выше, кислотномодифицированный крахмал заметно отличается от исходного крахмала по поведению в горячей воде. Модифицированные зерна разрушаются больше и по-видимому, меньше набухают в процессе клейстеризации [7, 12, 42]. Клейстеризованные зерна дают меньшую объемную долю прерывистой фазы геля в клейстере; понижение вязкости обуславливается в первую очередь структурными особенностями [6, 7]. Кроме того, модифицированные зерна отличаются более высокой температурой клейстеризации [7, 14] и большей растворимостью в горячей воде при температуре, более низкой и равной температуре клейстеризации. С повышением степени кислотной обработки эти различия усиливаются.

Сьёстром [12] обнаружил под микроскопом, что кислотномодифицированный кукурузный крахмал набухает в горячей воде меньше, чем исходный крахмал, и пришел к выводу, что клейстеры первого менее вязки потому, что содержат меньшую объемную долю фазы геля. Другой исследователь [5], наблюдавший уменьшение объемной доли фазы геля, которая оседала в разбавленных клейстерах кислотномодифицированного кукурузного крахмала, высказал мнение, что уменьшение объема осадка и понижение набухаемости зерен в горячей воде является результатом деполимеризации цепей крахмала под действием кислоты. Штаудингер нашел аналогичное объяснение

тому, что набухание полистирена в подходящей жидкости уменьшается с уменьшением молекулярной массы полистирена. Ни тот, ни другой исследователь не определили концентрации крахмала в прерывной или непрерывной жидкой фазе клейстера. Уже позднее сообщалось [13], что концентрация крахмала в фазе геля кислотномодифицированного кукурузного крахмала с текучестью 60 при температуре 85—90°С значительно меньше, чем концентрация в фазе геля сравнимого клейстера исходного крахмала. Другими словами, степень набухания нерастворимой в горячей воде части кислотномодифицированного крахмала превышает таковую соответствующей части исходного крахмала. Около 40% крахмала с текучестью 60 растворяется в непрерывной жидкой фазе клейстера при температуре 85°С, тогда как исходного крахмала — около 10%.

Нет еще ответа на интересный вопрос, зависит ли вязкость крахмальных клейстеров, отличающихся неоднородностью, в основном от соотношения объемов фаз или от среднего размера частиц или распределения их по размерам в фазе клейстера при постоянном соотношении объемов фаз, а также вызывается ли явно выраженное разжижение крахмальных клейстеров при гомогенизации изменением размеров частиц, распределенных в фазе клейстера (при постоянном соотношении объемов фаз) или оно обусловлено в какой-то степени переходом крахмального вещества из прерывистой фазы в гомогенную? Авторы данной главы не нашли сообщений об исследованиях, освещающих этот вопрос.

Кофлер [13] определил область температуры клейстеризации кислотномодифицированного кукурузного крахмала с текучестью 80. Она оказалась на 7°С выше, чем у исходного крахмала, что объясняется увеличением степени упорядочения мицелл в кислотномодифицированном зерне. Последнее в свою очередь вызывается, по-видимому, кислотным гидролизом цепей молекул, находящихся в аморфных неориентированных областях зерен, и последующей мицеллярной ассоциацией возникших фрагментов цепей.

## 2. Вязкость клейстера и прочность студня

В литературе имеются многочисленные сообщения о сравнении вязкости клейстеров кислотномодифицированного крахмала и исходного крахмала [1—8]; во всех случаях наблюдается заметное разжижающее действие кислоты (табл. 17).

Мазурс и сотр. [4] привели кривые вязкости, полученные на амилографе Брабендера для промышленного кукурузного крахмала с текучестью 80 и исходного кукурузного крахмала. Два эти крахмалопродукта так значительно различаются по вязкости клейстера, что трудно провести количественное срав-



Зависимость текучести крахмала от условий кислотной обработки при температуре 50° С

Крахмал и кислота	Концентрация кислоты. % масс	Продолжительность обработки, ч	Текучесть
Кукурузный крахмал, серная кислота [5]	0,06	24	13
	0,13	24	32
	0,22	24	53
	0,29	24	64
	0,44	24	72
	0,61	24	74
Кукурузный крахмал, соляная кислота [6]	2,05	0,25	10
		0,47	20
		0,67	30
		0,87	40
		1,13	50
		1,50	60
		2,25	70
Картофельный крахмал, соляная кислота [7]	2,05	0,67	3,0
		1,33	8,0
		2,00	15,5
		2,67	25,0
		3,33	37,0
		4,00	52,8

нение величин вязкости при одинаковых концентрациях крахмала. Пик вязкости 7,5%-ного клейстера исходного крахмала достигается около 90° С и превышает 1000 ед. Брабендера. Вязкость крахмала с текучестью 80 не приводится для этой концентрации, вероятно, потому, что она слишком мала и ее трудно измерить точно на этом приборе. Однако экстраполяция величин для концентраций крахмала в пределах от 15 до 35% показывает, что пик вязкости при 7,5%-ной концентрации не должен превышать 10—20 ед.

О вязкости горячего клейстера и о свойствах студня для серии промышленных кислотномодифицированных кукурузных крахмалов уже сообщалось [3]. Эти исследования показывают, что с увеличением степени кислотной модификации (а оно характеризуется уменьшением вязкости горячего клейстера) постепенно уменьшается жесткость и прочность студня, хранящегося на холоду. Все клейстеры готовились при концентрации крахмала 9%, температуре 91° С и рН 6 в течение 30 мин с помощью вискозиметра CIRF; все студни получены после хранения клейстера под слоем керосина в течение 24 ч при температуре 25° С. Текучесть возрастала, начиная с величины 10, и находилась в пределах от 10 до 70, при этом вязкость горячих клейстеров (включая исходный крахмал) была в пределах от 3400 до 20 сПз.

Модуль сдвига студней (в дин/см<sup>2</sup>) менялся от 1850 для исходного крахмала до 156 для продукта с текучестью 70, а прочность на разрыв (в г/см<sup>2</sup>) — от 194 до 13. То обстоятельство, что при кислотной обработке вязкость горячего клейстера уменьшается быстрее, чем прочность студня, отчетливо видно из отношений модуля сдвига и прочности на разрыв к вязкости горячего клейстера. Эти отношения приведены в табл. 18. Отношение модуля сдвига к вязкости, как и отношение прочности на разрыв к вязкости больше у кислотномодифицированного, чем у исходного крахмала, и с увеличением степени кислотной обработки оба отношения все более заметно повышаются.

Таблица 18

Вязкость горячего клейстера и свойства студней немодифицированного и кислотномодифицированного кукурузного крахмала

Текучесть крахмала	Вязкость горячих клейстеров, Пз	Модуль сдвига (МС) студня, дин/см <sup>2</sup>	Прочность студня на разрыв (ПС), г/см <sup>2</sup>	МС/ВГК*	ПС/ВГК*
Немодифицированный	34,0	1850	194	54,4	5,71
10	15,1	1140	118	75,5	7,81
20	8,5	810	71,5	95	8,4
30	6,0	738	61,1	120	10
40	3,6	510	40,3	140	11,5
50	3,0	422	32,6	140	11
60	1,1	318	23,6	290	21
70	0,2	156	13,4	800	70

\* ВГК — вязкость горячего клейстера.

Можно приготовить [27] кислотномодифицированные крахмалы с различной степенью набухания при одной и той же величине текучести (если за степень набухания принять отношение вязкости холодного клейстера к вязкости горячего клейстера при стандартных условиях) [3]. Степень набухания повышается с увеличением концентрации кислоты и уменьшением продолжительности кислотной обработки; и наоборот, с понижением концентрации кислоты и увеличением продолжительности обработки крахмал набухает меньше.

Характеристическая вязкость [43] кислотномодифицированного кукурузного крахмала уменьшается при более жесткой кислотной обработке (см. табл. 19).

Вязкость клейстеров образцов кислотномодифицированного крахмала кукурузы и картофеля (отличающихся по вязкости) была измерена на вискозиметре Макмикаэла при широких диапазонах концентрации крахмала и скорости вращения ви-

Характеристическая вязкость, щелочное число и текучесть  
кислотномодифицированного кукурузного крахмала

Кислота и температура обработки	Концентрация кислоты, % масс	Продолжительность обработки, ч	Текучесть крахмала	Щелочное число	Характеристическая вязкость		
Соляная кислота; 50° С [10]	0,274	5	*	13,0	1,06		
		16		18,0	0,66		
		26		21,6	0,47		
		40		27,2	0,37		
	1,095	2		13,9	0,89		
		7		22,6	0,44		
		16		34,8	0,24		
	*[9]	*		*	20	11,5	1,05
					40	13,0	0,90
					60	16,5	0,60
75			21,0		0,50		
90			26,5		0,35		
*[44]	*		20	14,5			
			40	15,0			
			60	15,7			
			75	20,7			
			90	41,5			

\* Нет сведений.

скозиметра [6, 7]. Построив график зависимости  $M$  от  $R$  (где  $M$  — отклонение внутреннего цилиндра, а  $R$  — скорость вращения наружного цилиндра), авторы определили критическую концентрацию крахмала, т. е. концентрацию, при которой течение клейстера переходит от ламинарного к структурированному [45]. Критическая концентрация возрастала с увеличением степени кислотной модификации в обеих сериях образцов крахмала 0,45 и 1,8% соответственно для немодифицированного картофельного и кукурузного крахмала до 2,7% для картофельного крахмала с текучестью 74 и примерно до 8% для кукурузного крахмала с текучестью 80.

### 3. Щелочное число и восстанавливающая способность

Щелочное число [44] кислотномодифицированного крахмала, которое повышается постепенно с увеличением кислотной обработки [9, 10, 44], представляет собой количество миллиэквивалентов щелочи, пошедших на 10 г крахмала (по СВ) при стандартной обработке в течение 1 ч в 0,1 н. водном растворе NaOH при температуре кипящей водяной бани. По расходу

щелочи на кислоту, образующуюся из восстанавливающих концов полимерных цепей, определяют длину цепей (расход щелочи может быть непосредственным критерием гидролиза) точнее, чем при определении количества альдегидных групп. В табл. 21 приведены щелочные числа для нескольких кислотномодифицированных крахмалов, сопоставленные с текучестью и условиями кислотной обработки.

Предпочтение как критерию восстанавливающей способности следует отдать феррицианидному числу [46] — количество миллиэквивалентов феррицианида, восстанавливающего 10 г крахмала (по СВ) по стандартной методике. Еще одним критерием может служить медное число — количество миллиграммов меди (в виде окиси меди), восстанавливающей 1 г крахмала (по СВ) при реакции с сульфатом меди, проводимой по стандартной методике [47].

При текучести ниже 75 восстанавливающая способность [47, 48] кислотномодифицированного крахмала низка и по существу такая же, как у исходного крахмала. Однако при значениях текучести в интервале от 75 до 90, когда, очевидно, в результате гидролиза образуются дополнительные альдегидные группы, восстанавливающая способность заметно возрастает [48].

Медные числа промышленных растворимых крахмалов, включая крахмал Линтнера, колеблются в пределах от 13 до 88, различных образцов немодифицированного кукурузного крахмала — в пределах от 4 до 7, крахмала саго — в пределах от 7 до 9 [47].

В табл. 20 показаны медные числа клейстеров кукурузного крахмала, модифицированного различным количеством серной и сернистой кислоты при низких концентрациях [49].

Таблица 20

Медное восстанавливающее число для кукурузного крахмала, модифицированного кислотой при 20—25° С в течение 20 ч [49]

Кислота	Нормальность кислоты	Медное число
Серная	0,5	8,0
	0,4	5,95
	0,3	5,6
	0,2	4,8
	0,1	4,4
	0,05	—
Сернистая	2,4	8,9
	0,5	6,1

#### 4. Молекулярная масса, сродство к йоду, прочность пленки

На основании измерений осмотического давления [11], найдено, что картофельный крахмал Линтнера имеет в среднем молекулярную массу 45 000—50 000. Молекулярная масса исходного крахмала, определявшаяся тем же способом, составляла 110 000. Керр [15] определил средние молекулярные массы и другие свойства амилозы и амилопектина, полученных из серии образцов промышленных кислотномодифицированных кукурузных крахмалов с разной вязкостью. Модифицированные крахмалы со щелочной текучестью 10—90, а также исходный крахмал, обезжиренный путем экстрагирования в кипящем 85 %-ном водном растворе метанола, фракционировали по методу Шоха [10]. Фракции полностью ацетилировали, затем измеряли осмотическое давление триацетатов в растворах хлороформа с возрастающим разбавлением.

Величина среднечисленной степени полимеризации (СП) амилозы исходного крахмала и ацетата амилопектина составляла соответственно 480 и 1450. Как видно из табл. 21, степень полимеризации ацетата амилопектина быстро уменьшается до 625 при текучести исходного крахмала 20, медленно до 525 при текучести 60 и затем более быстро до 210 при текучести 90; степень полимеризации ацетата амилозы несколько повышалась до 525 при текучести 20, затем постепенно падала до 190 при текучести 90.

Таблица 21

Свойства фракций кислотномодифицированных кукурузных крахмалов [15]

Текучесть исходного крахмала	Фракция амилозы					Фракция амилопектина			
	СП	феррицианидное число	щелочное число	сродство к йоду	выход (в массовых проц. из исходного крахмала)	СП	феррицианидное число	щелочное число	характеристическая вязкость
Немодифицированный	480	1,43	19,7	19,2	21,0	1450	0,46	4,8	1,25
10	—	—	—	11,9	34,9	920	0,59	7,05	1,07
20	525	1,59	20,4	16,6	37,0	625	0,85	9,7	0,70
40	470	1,80	22,8	17,1	28,8	565	0,91	10,8	0,65
60	425	2,01	27,9	18,0	25,2	525	1,00	11,1	0,58
80	245	3,72	43,0	18,1	23,1	260	3,31	25,9	0,26
90	190	6,90	—	16,3	12,0	210	4,27	27,6	0,29

Сродство к йоду [50] кислотномодифицированного крахмала изменяется мало с повышением степени кислотной обработки вплоть до текучести 70, несмотря на заметное падение вязкости [9, 10]. Это наблюдение согласуется с теорией кислотного модифицирования, по которой воздействию кислоты подвергаются преимущественно цепи амилопектина. В одном из сообщений [9] отмечается, что сродство к йоду кислотномодифицированного кукурузного крахмала колеблется от 4,90 при текучести 20 до 3,30 при текучести 90. В другом сообщении [10] показаны меньшие колебания: от 4,81 (обработка при 50° С в течение 5 ч 0,075 н. раствором соляной кислоты) до 4,4 (обработка при 50° С в течение 16 ч 0,3 н. раствором кислоты). Соответствующими предельными значениями щелочных чисел по двум примерам являются 11,5—26,5 и 13,0—34,8.

Было найдено, что прочность на растяжение и удлинение свежеприготовленных пленок, полученных из горячих водных клейстеров серии образцов кукурузного кислотномодифицированного крахмала, почти такие же, как и у контрольной пленки исходного крахмала [51]. Соответствующие экспериментальные данные собраны в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

Влияние кислотной модификации на свойства пленки кукурузного крахмала [51]

Текучесть крахмала	Характеристическая вязкость, дл/г	Прочность на растяжение кг/мм <sup>2</sup>	Удлинение пленки, %
Немодифицированный	1,73	4,67	3,2
15	1,21	4,47	2,7
34	1,06	4,45	2,6
50	0,88	4,94	2,7
71	0,67	4,57	2,9
89	0,32	4,58	2,2

Пленки из кукурузного кислотномодифицированного крахмала с текучестью 80, высушенные при 30 или 80° С, гораздо лучше растворяются в воде при 30—80° С, чем пленки контрольного исходного крахмала, высушенные тем же способом [52].

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ

##### 1. Текстильная промышленность

Значительные количества кислотномодифицированного крахмала потребляются для шлихтования основ и отделки тканей, в основном хлопчатобумажных — без добавления и с добавле-

нием синтетического волокна, вискозных, ацетатных, шерстяных. Шлихтование основ проводят с целью повышения производительности процесса получения пряжи, повышения прочности и устойчивости нитей к истиранию.

Внимание к использованию кислотномодифицированных крахмалов для шлихтования основ и аппретирования [53] было привлечено в 1917 г. В 1921 г. в сообщении [54] о крахмальной шликте для нитей хлопчатобумажной пряжи сравнивали кукурузный крахмал с двумя его модификациями: густокипящим щелочным и жидкокипящим кислотномодифицированным крахмалом. Кислотномодифицированный крахмал получил более высокую оценку главным образом потому, что он придает пряже большую прочность и шлихтованная нить получается более гладкой.

Хотя производительность процессов не сравнивали, следует полагать, что вышеприведенные достоинства кислотномодифицированного крахмала способствуют повышению производительности.

Преимущества кислотномодифицированного крахмала по сравнению с исходным при использовании в текстильном производстве объясняются уменьшением вязкости клейстера. В некоторых случаях, особенно при шлихтовании основ, окисленные кукурузные крахмалы с такой же вязкостью клейстеров оказываются менее пригодными, чем кислотномодифицированные. Возможно, это объясняется различием в свойствах пленки или более анионным характером окисленного крахмала.

В настоящее время текстильная промышленность приобретает кислотномодифицированные крахмалы с широким диапазоном вязкости клейстеров. Неизменность свойств клейстера обеспечивает постоянное исполнение тканей, благодаря чему снимаются проблемы, возникающие при использовании немодифицированных крахмалов, свойства клейстеров которых с большим трудом поддаются управлению.

Грубые ткани, такие, как тяжелая парусина и ткани из двойных нитей ткнут из прочных нитей, поэтому для высокой производительности при получении тканей, если и требуется, то незначительное шлихтование. При шлихтовании пряжи или уже сотканного изделия кислотномодифицированным крахмалом выбирают обычно слабомодифицированный продукт с текучестью 20—30.

Для более легкой пряжи, например хлопчатобумажной фланели, тика, саржи, грубого полотна, сатина и покрывал, обычно требуется шлихтование основ, чтобы производительность была удовлетворительной. По этой причине, а также с целью утяжеления ткани выбирают более жидкий и несколько сильнее модифицированный крахмал с текучестью, например, в диапазоне 40—60.

Кислотномодифицированные крахмалы с еще большей теку-

честью (60—90) рекомендуются для шлихтования основ тонкого полотна, батиста, вуали и других тонких тканей.

Средняя концентрация кислотномодифицированного крахмала при приготовлении шликты для хлопчатобумажной пряжи составляет примерно 0,12 кг/л. Для ацетатной пряжи подходит несколько более низкая концентрация (10,1 кг/л) и еще более низкая для пряжи из вискозы, но для шерсти и пряжи хлопок — полиэфир и шерсть — полиэфир необходима более высокая концентрация — 0,12—0,24 кг/л. Шлихта содержит обычно другие важные добавки, среди которых пластификаторы, смазочные масла, антикоагуляторы и крахмальные связующие; такие добавки используют, как правило, при шлихтовании смешанных натуральных и синтетических волокон.

Вследствие высокой стоимости кислотномодифицированных крахмалов в текстильной промышленности ведется постоянный поиск подходящих методов для разжижения клейстеров более дешевого немодифицированного крахмала. Разработаны следующие методы: а) механическая гомогенизация клейстера, приготовленного стандартным способом [55]; б) непрерывная клейстеризация суспензии крахмал—вода при температуре выше температуры кипения путем дополнительного нагревания механически перемешиваемой суспензии под давлением в теплообменнике [55]; в) непрерывная клейстеризация при высокой температуре путем смешивания водной суспензии крахмала с паром высокого давления [56].

## 2. Производство жележных конфет

При производстве жележных конфет смесь сахара, воды, кукурузной патоки и крахмала кипятят под атмосферным давлением и выпаривают до образования желе такой консистенции, чтобы после отливки в формы, охлаждения и выдерживания изделие приобрело необходимые качества. Желе с требуемым содержанием сухих веществ можно приготовить без выпаривания воды путем клейстеризации под давлением смеси компонентов желе с минимальным содержанием жидкости. При использовании немодифицированного «густокипящего» крахмала в любом случае следует значительно уменьшать содержание сухого вещества крахмала, что приводит к образованию продуктов с неудовлетворительной консистенцией, с высоким содержанием влаги и «тенденцией к запотеванию» (синерезису). При увеличении содержания крахмала (даже при продолжительной клейстеризации) нужно вводить пищевую кислоту, чтобы уменьшить вязкость.

Кислотномодифицированные крахмалы, особенно зерновых невосковидных типов, нашли применение в производстве жележных конфет очень быстро благодаря тому, что горячие клейстеры, даже концентрированные, являются жидкими, а



при охлаждении и хранении загустевают. Замена густокипящего нативного крахмала кислотномодифицированным позволяет получить мягкое нежное желе без продолжительной клейстеризации или использования разжижающей кислоты. Так же, как и в текстильном производстве, удобным является постоянство свойств клейстера модифицированного крахмала. Поэтому при планировании производства можно быть уверенным в том, что не придется прерывать процесс вследствие изменения вязкости.

Ниже приведены два характерных примера приготовления крахмальных жележных конфет.

<b>Пример 1.</b> Обычная кукурузная патока	22,7 кг
Гранулированный сахар	18,2 кг
Очищенная глюкоза	4,54 кг
Кислотномодифицированный кукурузный крахмал с текучестью 70	5,45 кг
Вода	45,4 кг
Красящие и ароматические вещества	по вкусу

Клейстеризацию проводят в открытом котле. Приготавливают суспензию крахмала в 18,8 л воды. Сахар, кукурузный сироп, декстрозу и оставшуюся воду загружают в клейстеризатор и нагревают смесь до кипения. Суспензию крахмала постепенно добавляют к кипящему сиропу, жидкое желе концентрируют в открытом котле до содержания сухих веществ 76% (определяют с помощью рефрактометра) и вводят красящие и ароматические вещества. Готовое желе разливают в формы с крахмалом; хранят сначала при комнатной температуре в течение 16—24 ч, затем при 52°С 8—12 ч. Охлаждают до комнатной температуры. Отделяют сформованные изделия от крахмала, покрывают слоем сахара и после высыхания поверхности упаковывают.

<b>Пример 2.</b> Обычная кукурузная патока	22,7 кг
Гранулированный сахар	18,2 кг
Очищенная глюкоза	4,54 кг
Кислотномодифицированный кукурузный крахмал с текучестью 70	5,45 кг
Вода	6,82 кг
Красящие и ароматические вещества	по вкусу

Клейстеризацию проводят непрерывно под давлением. Приготавливают суспензию крахмала в воде. Переносят сахара, кукурузную патоку и декстрозу в котел для клейстеризации и добавляют суспензию крахмала. При тщательном перемешивании смесь нагревают до 82°С. Насосом прокачивают горячую жидкую смесь через клейстеризатор с постоянным давлением при условии, что температура 132°С достигается за время 10—60 с. В этом методе сочетание времени выдержки, содержания воды, величины давления и температуры клейстеризации определяют требования к качеству готовых жележных конфет. Опыт показывает, что лучшие результаты получают при неполном разрушении клейстеризованных крахмальных зерен (при микроскопическом исследовании конфет обнаруживают некоторое количество неразрушенных зерен). Горячее желе такого продукта формируют, выдерживают и упаковывают так, как это описано в примере 1.

### 3. Бумажная промышленность

Основное применение кислотномодифицированные крахмалы в бумажном производстве находят при глянцеваии бумаги особого качества с целью повышения устойчивости ее к изно-

су и качества печати. Например, крафт-картон обрабатывают 12—24%-ным клейстером из кукурузного крахмала с текучестью 60, а неотбеленный прокладочный картон — клейстером меньшей концентрации из кукурузного крахмала с текучестью 20—40. Во втором случае предпочтителен более вязкий и быстро затвердевающий клейстер, поскольку при этом он в большей степени удерживается на поверхности листа.

Кислотномодифицированный крахмал применяют также для проклеивания отдельных сортов бумаги. Для предотвращения загустевания клейстер используют при температуре 63—68° С.

По сравнению с текстильной промышленностью в производстве бумаги кислотномодифицированного крахмала расходуется мало, так как в бумажной промышленности найден более экономичный способ разжижения крахмала в процессе производства с помощью  $\alpha$ -амилазы.

#### 4. Прачечные

В результате кислотного модифицирования улучшается способность крахмала проникать и распределяться в ткани и, таким образом, выстиранным тканям обеспечивается лучший вид. Описания крахмальных смесей, основанных на кислотномодифицированных крахмалах и предназначенных для прачечных, имеются во многих патентах [57—59]. Кислотномодифицированные крахмалы составляют также основу значительного количества жидкого крахмала, приготовляемого для домашнего использования [60].

#### V. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caesar G. V., Moore E. E. — «Ind. Eng. Chem.», 1935, 27, 1447.
2. Bechtel W. G. — «Cereal Chem.», 1947, 24, 200.
3. Bechtel W. G. — «J. Colloid Sci.», 1950, 5, 260.
4. Mazurs E. G., Schoch T. J., Kite F. E. — «Cereal Chem.», 1957, 34, 141.
5. Katz J. R. — «Textile Res. J.», 1939, 9, 146.
6. Gallay W., Bell A. C. — «Can. J. Res., B», 1936, 14, 360.
7. Gallay W., Bell A. C. — «Can. J. Res., B», 1936, 14, 381.
8. Schopmeyer H. H., Felton G. E. U. S. Patent 2 319 637 (1943); «Chem. Abstr.», 1943, 37, 6488.
9. Kerr R. W. in: «Chemistry and Industry of Starch». Под ред. R. W. Kerr, New York, Academic Press Inc., 2nd Ed., 1950, p. 682. Русский перевод — см. стр. 3 настоящей книги.
10. Lansky S., Kooi M., Schoch T. J. — «J. Am. Chem. Soc.», 1949, 71, 4066.
11. Samec M., Jencic S. — «Kolloidchem. Beih.», 1915, 7, 137.
12. Sjostrom O. A. — «Ind Eng. Chem.», 1936, 28, 63.
13. Leach H. W., McCowen L. D., Schoch T. J. — «Cereal Chem.», 1959, 36, 534.
14. Leach H. W., Schoch T. J. — «Cereal Chem.», 1962, 39, 318.
15. Kerr R. W. — «Staerke», 1952, 4, 39.
16. Walton R. P. «Comprehensive Survey of Starch Chemistry», Vol. 1, New York, Chemical Catalog Co., 1928, p. 170.
17. Brown H. T., Morris G. H. — «J. Chem. Soc.», 1889, 55, 449.

18. French D. Cm. [9], p. 158.
19. Lintner C. J. — «J. Prakt. Chem.», 1886, 34, 378.
20. Naegeli W. — «Ann. Chem.», 1874, 173, 218.
21. Bellmas B. German Patent 110 957 (1897).
22. Duryea C. B. U. S. Patents 675 822 (1901) and 696 949 (1902).
23. Witlich M. — «Kunststoffe.», 1912, 2, 61.
24. Oelker A. — «Kunststoffe», 1916, 6, 189.
25. Parow E. — «Z. Spiritusind», 1922, 45, 169.
26. Samec M. Kolloidchemie der Starke, Dresden — Leipzig Theodor Steinkopff, 1927, pp. 221—226.
27. Meisel H. U. S. Patent 2 231 476 (1941).
28. Cm. [9], p. 76.
29. Bechtel W. G. — «J. Colloid Sci.», 1949, 4, 265.
30. Buell H. — «Intern. Congr. Appl. Chem., 8th, Washington and N. Y., 1912», 13, 63.
31. Cm. [9], p. 119.
32. Hansen D. W. U. S. Patent 2 432 195 (1947); «Chem. Abstr.», 1948, 42, 1442.
33. Small J. C. — «J. Am. Chem. Soc.», 1919, 41, 113.
34. Buttrose M. S. — «Staerke», 1963, 15, 85.
35. Meyer K. H., Bernfeld P. — «Helv. Chim. Acta», 1940, 23, 890.
36. Hatschek E. Colloid Chemistry, Vol. 1, New York, The Chemical Catalog Co., 1926, p. 746.
37. Einstein A. — «Ann Phys.», [4], 1906, 19, 289.
38. Alsberg C. L. — «Ind. Eng. Chem.», 1926, 18, 190.
39. Meyer K. H., Fuld M. — «Helv. Chim. Acta», 1942, 25, 391.
40. Harrison W. — «J. Soc. Dyers Colourists», 1911, 27, 84.
41. Katz J. R., Desai M. C., Seiberlich J. — «Trans. Faraday Soc.», 1938, 34, 1258.
42. Hansen E. A., Katz J. R. — «Z. Physik. Chem., A», 1934, 168, 339.
43. Cm. [9], p. 675.
44. Gallay W. — «Can. J. Res., B», 1936, 14, 391.
45. Schoch T. J., Jensen C. C. — «Ind. Eng. Chem.», 1940, 12, 531.
46. Cm. [9], p. 680.
47. Richardson W. A. Higginbotham R. S., Farrow F. D. — «J. Textile Inst.», 1936, 27, T 131.
18. Kerr R. W. Cm. [9], p. 77.
49. Jambuserwala G. B., Kanitkar K. R. — «J. Textile Inst.», 1940, 31, T1.
50. Cm. [9], p. 676.
51. Lloyd N. E., Kirst L. C. — «Cereal Chem.», 1963, 40, 154.
52. Hull G. A., Schoch T. J. — «Tappi», 1959, 42, 438.
53. Anon. — «Posselt's Textile J.», 1917, 21, 5.
54. Cathcart W. R. — «Textile World», 1921, 59, 2896.
55. Carter W. C. — «Am. Dyestuff Repr.», 1952, 41, P. 301.
56. Pressley R. B. — «Textile World», 1962, 112, No 8, 33.
57. Gill L. O. U. S. Patent 1 656 190 (1928) — «Chem. Abstr.», 1928, 22, 1054.
58. Bierly G. M. U. S. Patent 2 014 794 (1935); «Chem. Abstr.», 1935, 29, 7692.
59. Walsh J. F., Miller F. C. U. S. Patent 2 350 653 (1944); «Chem. Abstr.», 1944, 38, 5102.
60. Fuller A. R. U. S. Patent 2 796 354 (1957); «Chem. Abstr.», 1957, 51, 13433.