

**ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ КРАХМАЛОВ
ОКИСЛЕННЫХ ГИПОХЛОРИТОМ***Б. Л. СКОЛЛЕТ И Э. А. СОУЭЛЛ*

I. ВВЕДЕНИЕ

Окисление крахмала гипохлоритом — одна из наиболее широко применяемых реакций для модификации крахмала. Самые ранние сведения о ведении этой реакции содержатся в патенте Сэмюэла Холла, вышедшем в 1821 г. с названием «Усовершенствование в производстве крахмала». Первоначальной целью Холла было отбеливание крахмала, но из технических условий видно, что добавляемого количества «окисленной солянокислой извести» достаточно, чтобы воздействовать не только на окрашенные примеси, но и на крахмал. Этот метод стал применяться почти сразу же после открытия хлора (1774), первого приготовления в Англии Теннантом отбеливающего порошка (1799) и доказательства Хэмфри Дэви того, что хлор является элементом (1810) [2].

Первым научным исследованием процесса окисления крахмала соединениями хлора (1829) мы обязаны Либигу [3]. Однако лишь в 1896 г. Шмербер обработал крахмал гипохлоритом с целью получить крахмал с новыми свойствами [4]. Начиная с этого времени, патентов и публикаций, относящихся к воздействию гипохлорита на крахмалы и использованию получающегося продукта, появляется так много, что перечислить их здесь невозможно, многие из них рассмотрены в обзорах Ньютона и Пекхама и Дегеринга [6].

Большинство исследований по воздействию гипохлорита на крахмал относится к окислению в кислой среде и не всегда подходит к условиям щелочного окисления гипохлоритом, которое проводится в промышленности. Таким образом, в данной главе в первую очередь рассматриваются современные методы производства, свойства и использование крахмалов, модифицированных щелочным гипохлоритом.

II. ПРОИЗВОДСТВО**1. Исходный материал**

Окисленные промышленные крахмалы представляют собой зерна, в которых молекулы подверглись действию окислителя в гетерогенной топохимической фазе. Разнообразие в структу-

ре крахмальных молекул и, следовательно, в устройстве зерен вызывает необходимость в изменении способов воздействия окислителем, и должно приводить к различиям в строении молекул и свойствах окисленных крахмалов.

Таким образом, от исходного материала, нативного или немодифицированного крахмала, в большой степени зависят свойства получаемого окисленного продукта. Хотя основным источником крахмала для окисления является зубовидная кукуруза, в последние годы для окисления поставляются уже в небольшом объеме и другие сельскохозяйственные культуры. В настоящее время методом мокрого помола перерабатывают значительные количества сорго, свойства крахмала которого в основном весьма сходны со свойствами крахмала зубовидной кукурузы (см. гл. I).

Относительно ценной культурой является также восковидная кукуруза; клейстеры крахмала восковидной кукурузы устойчивы к расслоению, так что окисление крахмала дает незначительное улучшение этой характеристики. Тем не менее для отбеливания крахмала и понижения вязкости клейстера можно использовать обработку гипохлоритом. Крахмал саго уже модифицируют гипохлоритом в промышленных масштабах [7]. Для специальных целей обрабатывают также крахмал картофеля, пшеницы и тапиока. Возможность использования высокоамилозной кукурузы в промышленных масштабах увеличивает надежды на то, что из нее можно получать окисленные крахмалы с интереснейшими свойствами, хотя на первый взгляд может показаться, что окисление сводит на нет некоторые преимущества этих своеобразных крахмалов. Действие окисления в данном случае сводится к повышению диспергируемости зерен крахмала высокоамилозной кукурузы, которые обычно имеют довольно высокую температуру клейстеризации. Используя окисление, можно также понижать и регулировать вязкость.

Очевидно, в зависимости от источника исходного крахмала свойства готовых окисленных крахмалов могут заметно различаться. Имеются сведения о том, что различия внутри отдельной культуры (например, зубовидной кукурузы) могут привести к некоторым различиям между получаемыми окисленными крахмалами. Производственные условия (продолжительность замачивания, количество двуокиси серы, отделение очищенных зерен крахмала в процессе обработки) также сказываются на качестве крахмала. Однако с помощью современных управляемых методов удастся получить различные сорта окисленного крахмала постоянного качества.

2. Приготовление растворов гипохлорита натрия

Поскольку в производстве окисленных крахмалов используют большие количества раствора гипохлорита натрия опре-

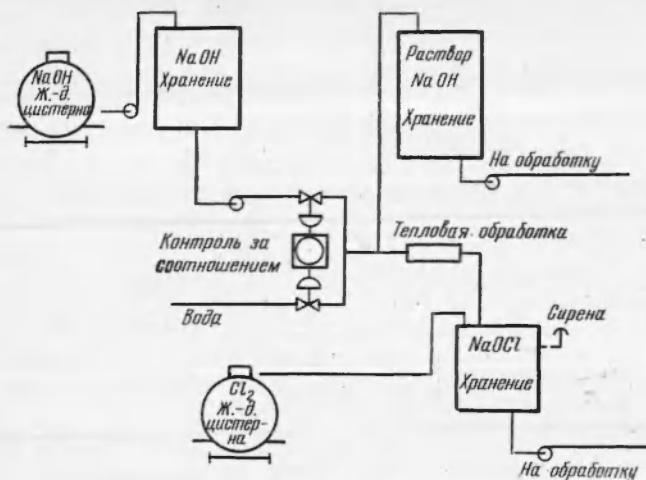
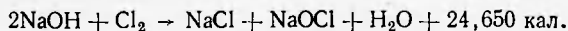


Рис. 32. Схема приготовления раствора гипохлорита натрия.

деленного состава, цехи оборудуют установками для их приготовления.

Приготовление гипохлорита натрия сводится, по существу, к диффузии хлора в холодный раствор гидроокиси натрия. При этом протекает следующая реакция:



Для окисления крахмала необходим устойчивый и слабый окислитель. Поэтому используется ограниченное количество хлора в избытке гипохлорита натрия. Количество выделяющего в результате реакции хлора со щелочью тепла необходимо регулировать, так как температура выше 30°C благоприятствует образованию нежелательных хлоратов.

Типичная схема процесса для приготовления щелочного раствора гипохлорита натрия показана на рис. 32.

Каустическая сода (50%-ный раствор гидроокиси натрия) подается в емкости (резервуары, в которых хранится раствор, выполнены из стали), которые в зависимости от местонахождения могут быть оборудованы теплообменниками. Разбавленный раствор гидроокиси натрия можно готовить, прокачивая насосом пропорциональные количества каустической соды и воды через смеситель. Выделяющееся тепло рассеивается с помощью теплообменника, помещенного в линию с емкостью для хлорирования. Этот резервуар выполняют из бетона, керамики или стали, облицованной резиной или пластиком. Охлаждающие змеевики могут быть установлены и в этой

емкости, но, поскольку происходит интенсивная коррозия большинства металлов, используемых для змеевиков, в процессе хлорирования более экономично предварительно охладить раствор каустической соды до 4°С. Хлор, подаваемый в цилиндры или резервуары, поступает в холодный разбавленный раствор NaOH через серебряный диффузор, помещенный ниже поверхности. Диффузия обеспечивает интенсивное перемешивание, а если используется жидкий хлор, наблюдается некоторое дополнительное охлаждение. Предусматриваются все возможные меры предосторожности. Автоматический клапан в трубопроводе хлора предотвращает чрезмерное повышение температуры в процессе хлорирования раствора NaOH. На всем протяжении опасной зоны помещаются противогазы для персонала.

Концентрация раствора гипохлорита может быть определена приблизительно с учетом количеств NaOH и хлора вместе с приростом объема жидкости. При проведении реакции требуется тщательный контроль с анализом активного хлора. Описанную выше систему можно видоизменить, предусмотрев использование электрических приборов для контроля за раствором щелочи по изменению удельной электропроводности и активного хлора по изменению редокс-потенциала [9]. Автоматизация сокращает время, необходимое для аналитических измерений и, следовательно, снижает стоимость управления.

Среди различных стадий процесса окисления крахмала, несомненно, наиболее важной является образование гипохлорита. Концентрирование хлора в избыточном количестве гидроокиси натрия дает раствор гипохлорита с его уникальной способностью к частичному окислению крахмала.

3. Реакция крахмал — гипохлорит

Для окисления крахмала гипохлоритом суспензию крахмальных зерен обрабатывают раствором щелочного гипохлорита, описанного выше. После окончания реакции суспензию нейтрализуют кислотой, отмывают крахмал водой для удаления солей и затем высушивают. Свойства окисленного крахмала связаны со степенью и типом обработки и определяются условиями реакции. К параметрам реакции относятся температура, pH, концентрация крахмала, гипохлорита, присутствие органических и неорганических примесей, образование побочных продуктов [10, 11].

Важными могут оказаться и другие реакции. Когда при окислении понижается величина pH раствора, то если не компенсировать это изменение, оно влияет на ход окисления. Естественно, что на реакцию оказывает влияние температура. Поскольку реакция является экзотермической, необходимо рассеивать выделяющееся тепло, что важно не только для управления

процессом окисления, но и для сокращения образования нежелательных продуктов разложения гипохлорита. Если окисление неуправляемо, то некоторые молекулы внутри зерен подвергаются излишнему воздействию реагента, что приводит к разрушению молекул и растворению [12]. Это влечет за собой потери продукта, и, кроме того, продукты деструкции могут влиять на дальнейший ход окисления. Предотвратить частичное растворение нельзя, но уменьшить его можно путем тщательного подбора условий реакции.

Дополнительными факторами, которые необходимо учитывать и контролировать, являются количество и концентрация окисляемого крахмала, степень перемешивания, присутствие ионов металлов, таких, как кобальт, медь и никель, катализирующих реакцию разложения гипохлорита. Важную роль играет также строение молекул крахмала, обусловленное ботаническим происхождением и генетической разновидностью [10].

На рис. 33 представлена принципиальная схема окисления крахмала. Поскольку каждая фирма разрабатывает условия, специфические для ее завода и типа получаемого продукта, а подробности ведения процесса сохраняет в секрете, точную схему нельзя дать. Однако некоторые процессы описать можно.

В реактор вводят суспензию очищенного крахмала концентрацией 20—24° Боме, суспензия содержит от 9 до 45 т крахмала по СВ. Реактор изготовляют из материала, устойчивого к реагентам, вводимым или образующимся в процессе. Чтобы

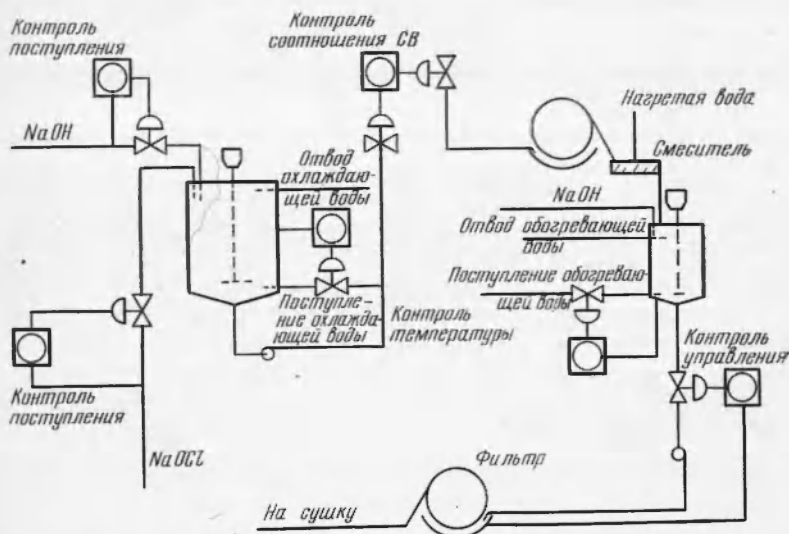


Рис. 33. Принципиальная схема окисления крахмала щелочным гипохлоритом.

обеспечить быстрое перемешивание реагента с крахмалом, реактор снабжают моторами и турбинными мешалками, которые подбирают в соответствии с объемом обрабатываемого крахмала. С помощью разбавленного раствора гидроокиси натрия величину рН суспензии доводят до 8—10. При более высоком значении рН степень окисления уменьшается [10, 11]. Затем с определенной скоростью вводят раствор гипохлорита, содержащий 5—10% активного хлора. Как правило, несколько сот литров гипохлорита вводят в течение нескольких часов. Можно использовать контрольные автоматы для регулирования введения гипохлорита в течение всего реакционного периода. В процессе окисления рН сдвигается вниз; исправить это можно добавлением щелочи. Температуру необходимо поддерживать в определенных пределах, обычно от 21 до 38°С. Поскольку реакция является экзотермической, необходимо эффективное охлаждение. С этой целью регулируют скорость введения гипохлорита или используют механическую систему охлаждения.

По достижении нужной степени окисления (что устанавливают химическими и физическими методами [13]) обработанный крахмал нейтрализуют или слегка подкисляют (рН 6,0—6,5). Свободный хлор удаляют, используя раствор бисульфита натрия или газообразную двуокись серы. Для удаления других примесей и побочных продуктов реакции обработанный крахмал разбавляют водой и промывают на непрерывно действующих вакуум-фильтрах или устройствах типа Доррклон. После промывания крахмал отделяют на вакуум-фильтре и высушивают в непрерывно действующих сушилках нагретым воздухом до влажности 10—12%.

Изменяя методику, описанную здесь в общих чертах, можно создавать множество продуктов окисления крахмала для различных целей.

III. ХАРАКТЕРИСТИКА КРАХМАЛОВ, ОКИСЛЕННЫХ ГИПОХЛОРИТОМ

1. Физические свойства

Окисленный гипохлоритом крахмал, поставляемый потребителю, имеет форму зерен, как и другие крахмалы. Наиболее характерной особенностью этого крахмала является его белизна; в известных пределах эффект отбеливания усиливается повышением степени окисления. Окисленные крахмалы вообще очень чувствительны к нагреванию, и если их высушивать при слишком высокой температуре, они приобретают коричневую окраску.

Под микроскопом зерна окисленного крахмала очень сходны с зернами немодифицированного крахмала. Они окрашиваются йодом и имеют характерный поляризационный крест.

При тщательном изучении зерен обнаруживают трещины и раздробленность. Последняя увеличивается со степенью окисления. Зерна пшеничного крахмала увеличиваются в размерах при обработке, тогда как размеры зерен крахмала восковидной кукурузы не изменяются [10]. Вероятно, степень набухания крахмалов, содержащих амилозу, пропорциональна количеству амилозы.

Наличие поляризационных крестов наряду с сохранившимся характером дифракции рентгеновских лучей является убедительным доказательством того, что окисление происходит в аморфных областях зерен [10, 12]. Трещины могут образовываться в результате растворения тех частей зерен, на которые в процессе обработки воздействовал избыток реагента [12].

Некоторые красители, например метиленовый синий, интенсивно поглощаются зернами окисленного гипохлоритом крахмала; эта абсорбция объясняется ионным зарядом молекул [14]. Метиленовый синий является положительно заряженным красителем, поэтому он абсорбируется окисленным крахмалом, имеющим отрицательный заряд (в результате диссоциации карбоксильных групп). В определенных пределах абсорбция связана со степенью окисления. Такое явление окрашивания наблюдается для всех отрицательно заряженных крахмалов и не может быть использовано для идентификации крахмала, окисленного гипохлоритом. Однако совместно с другими критериями идентификации это явление можно использовать во многих случаях.

Наиболее четко особенности крахмалов, окисленных гипохлоритом, наблюдаются в процессе клейстеризации и после нее. Лучепреломление зернами теряется при температурах на несколько градусов ниже, чем в случае немодифицированного крахмала. Клейстеризация протекает значительно быстрее и при более низких температурах, а вязкость клейстера возрастает медленнее, чем у немодифицированного крахмала. Охлажденные клейстеры крахмала отличаются большей текучестью и прозрачностью, чем в случае необработанного крахмала. Более того, если степень окисления достаточно высока, зерна в процессе клейстеризации разрушаются полностью и образуют чрезвычайно прозрачные растворы. При хранении клейстеров до минимума уменьшается их тенденция к расслоению при образовании геля (обычно характерная для большинства крахмалов), что объясняется наличием в рассматриваемых крахмалах функциональных групп, последние уменьшают тенденцию крахмальных цепей к ассоциации [15]. Если нанести на стеклянную пластинку тонкий слой клейстера окисленного крахмала и дать ему высохнуть, получится очень тягучая сплошная прозрачная пленка. Из немодифицированного крахмала и многих других крахмалов, напротив, получается пленка хрупкая, мутная, слоистая. Все эти новые свойства яв-

ляются результатом окисления гидроксильных групп в молекулах крахмала и деполимеризации последних, которая может иметь место в процессе окислительной реакции [16].

2. Реологические свойства

Очевидно, что отдельные окисленные крахмалы нельзя рекомендовать для использования в различных отраслях промышленности, необходимо иметь большой ряд крахмалов с различными реологическими характеристиками растворов. Во многих случаях на производстве готовится серия крахмалов от низкой до высокой степени окисления гипохлоритом. Отсюда в зависимости от степени окисления для каждого случая применения, выбирается соответствующая концентрация крахмала. Обычно крахмалы классифицируют по величине текучести или по вязкости, что лишь частично отражает те сложные реологические свойства, которые проявляют растворы крахмала при различных условиях (см. т. I, гл. XVI). Для количественной характеристики некоторых отдельных свойств и поведения данных коллоидных систем в конкретной области применения пытались использовать многочисленные приборы и устройства. Они подробно обсуждались Ван Вейзером и сотр. [17], а также Майерсом.

Рис. 34 иллюстрирует взаимосвязь концентрации и вязкости некоторых распространенных типов кукурузных окисленных гипохлоритом крахмалов, выпускаемых промышленностью. Изображение, подобное этому, служит только для руководства при выборе продукта для определенного использования.

3. Химические свойства

Химическое строение окисленных крахмалов, обуславливающее их интересные и ценные свойства, изучено относительно мало. Процесс окисления проводится в присутствии щелочи, поэтому происходит значительная деструкция крахмала, что очень затрудняет анализ. Деструкция возможна и под

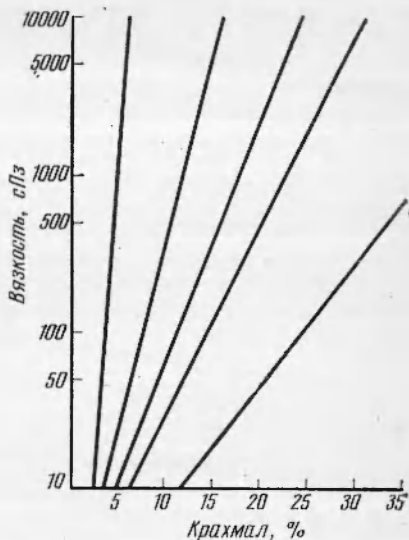


Рис. 34. Показатели по вязкости кластеров промышленных окисленных крахмалов. Каждая линия соответствует отдельному крахмалу, при этом степень окисления растет от самой низкой (слева) до самой высокой (справа).

влиянием атмосферного кислорода, действие которого может отличаться от действия гипохлорита. В молекулах крахмала несомненно образуется некоторое число карбоксильных и карбонильных групп, их количество и соотношение определяются условиями реакции. Одновременно происходит и расщепление некоторых D-глюкозидных связей, приводящее к общему уменьшению размера молекул. Часть крахмала растворяется и удаляется в процессе производства при фильтрации и промывании.

Растворимые включают в себя основную часть азотсодержащих примесей крахмала, которые хорошо растворяются на первых стадиях обработки гипохлоритом [7, 18]. В зависимости от условий обработки в производстве удаляется от 70 до 80% азота. На первых стадиях обработки удаляются или обесцвечиваются красящие вещества. Содержание свободной жирной кислоты, с другой стороны, понижается только на 15—20% после длительной обработки; причем большая часть удаляется на начальных стадиях.

Одно из лучших описаний свойств окисленных крахмалов дают Шморак и сотр. [10], тщательно изучившие окисление крахмала как пшеницы, так и восковидной кукурузы.

Если расход кислорода на крахмал составлял около 0,05 молей на D-глюкозную единицу, количество образованных карбоксильных групп в зависимости от рН колебалось от одной группы на 36 до одной на 97 глюкозных единиц. При более высоком значении рН образуется больше карбоксилатов. Приведенные данные соответствуют числу карбоксильных групп промышленных окисленных крахмалов.

Сравнительно меньше образуется карбонильных групп в пшеничных крахмалах, число их колеблется от одной на 110 глюкозных единиц и менее одной на 200 глюкозных единиц. Однако в случае крахмала восковидной кукурузы карбонильных групп образуется почти в два раза больше, чем в пшеничном крахмале, приблизительно столько же, сколько карбоксильных. И здесь число функциональных групп растет с повышением рН при окислении.

На основании данных седиментационного анализа, а также определения степени полимеризации методом периодатного окисления Шморак и сотр. [10] сделали вывод, что средне-массовая степень полимеризации амилопектиновых молекул окисленного пшеничного крахмала близка 200, а их структура, должно быть, приближается к модели V (по Эрландеру и Френчу) [19]. Для крахмала восковидной кукурузы средне-массовая степень полимеризации составила 550, и здесь наблюдалось хорошее совпадение результатов ультрацентрифугирования с предсказываемыми для модели V.

Шморак и сотр. провели также интересное определение количественной зависимости между расщеплением D-глюкозид-

ных связей, образованием карбоксильных и карбонильных групп. Они нашли, что на каждое расщепление пшеничного крахмала расходуется 4—5 атомов кислорода и образуется примерно две карбоксильные группы и более одной карбонильной. В случае же крахмала восковидной кукурузы на каждое расщепление приходится 2—3 атома кислорода и образуется примерно по 1,5 каждой из функциональных групп.

Поскольку в результате реакции расщепления из одной молекулы образуется две, то можно ожидать что это в большей степени отразится на физических свойствах, чем окисление внутри глюкозных колец, хотя несомненно важными являются оба фактора.

Гринвуд изучил [20] расщепление амилозы, катализируемое щелочью и кислородом. Он утверждал, что «это произвольное каталитическое гидролитическое расщепление (4→1)→ α -D-связей (которое не происходит в отсутствие кислорода)». Гринвуд отмечал также, что связи амилопектина (картофельного) не так чувствительны к кислороду. С другой стороны, Дукс, работавший при более жестких условиях, нашел, что картофельный амилопектин расщепляется в присутствии щелочи и воздуха, и сделал предположение, что преимущественно расщепляются связи α -D-(1→6) с одновременным образованием карбоксила у 6-го углеродного атома [21]. Оба автора указывают на то, что окисление наиболее вероятно у 2, 3 и 6-го углеродного атома, поскольку другие атомы углерода участвуют в кольце и в образовании цепи. Известно, однако, что по аналогии с реакциями простых сахаров отдельная восстанавливающая концевая группа в каждой молекуле также может подвергаться окислению в щелочных условиях. При этом получается карбоксильная группа [22] и образуется сахарная кислота [20, 23—26], или выделяется двуокись углерода и образуется альдопентоза [27] или остаток альдоновой кислоты (см. также т. I, гл. XXI).

Отличается ли окисление воздухом по типу от окисления гипохлоритом, нельзя решить на основании имеющихся данных, но очевидно, что оба вида окисления влияют на химические свойства промышленных окисленных крахмалов. В настоящее время не возможно определить относительную роль бескислородной щелочной деструкции, которая происходит вместе с окислением. Эти проблемы рассматривались Гринвудом [20] и Бемиллером (т. I, гл. XXI) в отношении крахмала. Корбетт [23] дал прекрасное объяснение соответствующих реакций для оксицеллюлозы.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ

В настоящее время в США ежегодно расходуется около 91 тыс. т окисленных крахмалов [28]. Несомненно, наиболее значительным потребителем этого вида крахмала является

бумажная промышленность, которая в основном и способствовала развитию этой области модифицирования. Примерно 85% общего выпуска этого крахмала используется для проклеивания и пигментного покрытия поверхности бумаги. Вторым, наиболее крупным потребителем крахмалов, окисленных гипохлоритом, является текстильная промышленность, расходуемая около 4,5 тыс. т этого крахмала для отдельных операций. Баланс ежегодного его потребления складывается также из расхода для клеев, производства строительных материалов, в прачечных и для разнообразных промышленных целей.

1. Бумажная промышленность

Окисленные крахмалы в производстве бумаги используют в основном для поверхностной проклейки. Несмотря на то что применялись они для этой цели уже в первой половине XIX в., но только после 1930 г., когда для покрытия стали использовать машины, работающие на больших скоростях, окисленные крахмалы приобрели полное значение [29, 30]. Одновременно к клеям для покрытий стали предъявлять новые требования.

Быстрое и хорошее высушивание при изготовлении бумаги на барабанах, обогреваемых паром, обеспечивается при условии, когда покровный слой имеет высокое содержание сухих веществ и способность растекаться, необходимую для работы. Было установлено, что крахмалы, окисленные гипохлоритом и имеющие высокую текучесть, по клеящим и другим коллоидным свойствам удовлетворяют требованиям для покрытий, причем водоотталкивающие свойства и текучесть не ухудшаются. На сегодняшний день это наиболее распространенные клеи, используемые для проклеивания [29].

Роль поверхностной проклейки состоит в образовании гладкой твердой пленки, благодаря которой закрываются поры бумаги, тогда получается лист с лучшими качествами для письма и печати [31]. Важную роль в этом процессе играет высокая пленкообразующая способность крахмалов, окисленных гипохлоритом. Не менее важным свойством является устойчивость их растворов к увеличению вязкости и расслоению. Более того, в разбавленных растворах этих крахмалов не происходит образование осадка в той степени, какая характерна для других крахмалов. Так как окисленные крахмалы используют во многих различных видах производственных операций, необходимо иметь продукты с разной текучестью.

Применяют окисленные гипохлоритом крахмалы иногда для внутренней проклейки бумаги. Часто их используют вместе со смолой для ускорения осаждения комплекса смола — квасцы. Это приводит к повышению устойчивости готового листа к воде и типографской краске. Благодаря более высокой текучести

и диспергируемости окисленных крахмалов создаются условия для лучшего проникновения крахмала между волокнами, поэтому они могут быть использованы в очень плотной бумаге для придания ей прочности [32]. Иногда окисленные крахмалы добавляют в роллы в неклеястеризованном виде. Когда лист бумаги, содержащий зерна крахмала, приходит в контакт с нагретыми сушильными валами, крахмал благодаря тому, что он модифицирован, легко клейстеризуется.

2. Текстильная промышленность

Хорошо известно, что крахмалы различных видов используют в текстильной промышленности для шлихтования хлопчатобумажной пряжи, искусственного шелка, смешанных волокон [33, 34]. Крахмалы, кроме того, используют для отделки тканей, полученных из этой пряжи. Из того, что текстильная промышленность выпускает сотни различных типов хлопчатобумажных тканей и для каждой необходима особая пряжа, видна вся сложность требований, предъявляемых к шлихтованию. Окисленные крахмалы не используют так широко для шлихтования основ, как другие крахмалы, однако в некоторых случаях их использование оправдано, так как дополнительная стоимость этих крахмалов компенсируется их качеством. Высокая текучесть наряду со стабильностью реологических свойств позволяет использовать данный тип крахмалов при высокой концентрации. Применение крахмалов, окисленных гипохлоритом, при изготовлении тканей из тонкой пряжи позволяет получить плотную эластичную оболочку. Благодаря пленке нить может противостоять истирающему действию ткацкого станка. Окисленные гипохлоритом крахмалы являются превосходной шлихтой для различной пряжи искусственного шелка и синтетических смесей. Требования здесь, по существу, те же, за исключением того, что шлихта должна легко удаляться. Поскольку пленки из окисленных крахмалов относительно растворимы, их пригодность для этой операции очевидна. В некоторых случаях шерстяная пряжа шлихтуется крахмалами, окисленными гипохлоритом, для дополнительной защиты от механического воздействия при высоких скоростях ткацких станков.

Почти любой вид крахмала может быть использован в априетурно-отделочных операциях, в особенности в производстве хлопчатобумажных тканей. Отделку проводят с целью придания ткани различных свойств, например плотности, гибкости, чтобы ткань меньше мялась при носке. Крахмалы, окисленные гипохлоритом, снова стали широко использовать в некоторых из этих операций. Из окисленного крахмала получается менее мутная пленка, что важно при изготовлении набивных тканей, когда нежелательно, чтобы окраска тускнела. Окисленный

крахмал можно использовать для отделки тканей, которым надо придать высокую прочность при меньшей плотности.

3. Прачечные

Крахмаление белья в прачечных имеет много общего с отделкой тканей в текстильной промышленности. Несмотря на то что в прачечных используют многие виды крахмала, не все они сообщают вещам нужные качества. При применении крахмалов, окисленных гипохлоритом, достигается идеальная отделка. За последние годы предложено большое количество крахмалопродуктов для крахмаления, особенно для применения их в домашних условиях. Они не требуют клейстеризации, поскольку предлагаются в жидком виде или в виде растворимого в воде сухого порошка [35—37]. Предложен тип крахмала для прачечных, который наносят на ткань распылением [38]. Состав многих продуктов для домашнего крахмаления основан на применении окисленного гипохлоритом крахмала.

4. Производство строительных материалов

Крахмалы, окисленные гипохлоритом, используются также в производстве строительных материалов (обоев, изоляционного картона, звукоизолирующей плитки). Все эти материалы можно рассматривать как бумажную обшивку независимо от того, из какого волокна она изготовлена: целлюлозного, минерального или синтетического. Получают обшивку как бумагу, а крахмал и здесь нужен для проклеивания. Строительная промышленность США ежегодно потребляет около 2 тыс. т окисленного крахмала [28].

5. Клейстеризованные продукты

За последние годы в клейстеризованном виде используется два типа окисленных крахмалов. Они отличаются по степени окисления и предназначены для использования в пищевой промышленности как загустители, а в бумажной для различных процессов проклейки и пигментного покрытия [39].

6. Промежуточные соединения

Некоторые производные крахмала (простые и сложные эфиры) применяют во многих областях. Они найдут еще более широкое применение, если будут иметь больший диапазон вязкости. Окисление — это один из путей понижения вязкости; в настоящее время готовятся значительные количества окисленного крахмала, используемого затем для получения производ-

ных. Поскольку в условиях окисления гипохлоритом возможно омыление эфирных групп, окислительная ступень должна предшествовать этерификации. Даже в том случае, когда этерифицированные производные устойчивы к щелочи, во избежание осложнений окисление проводят перед этерификацией. Судя по ряду признаков, использование окисленных крахмалов для приготовления таких производных крахмала значительно возрастет в будущем. Более того, сейчас считается, что вообще спрос на окисленные крахмалы во всех областях применения увеличивается.

V. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hall S. British Patent 4559 (1821).
2. Remy H. Treatise on Inorganic Chemistry. Vol. 1, Amsterdam, Elsevier Publishing Co., 1956, pp. 778—805.
3. Liebig J. — «Ann. Phys. Chem.» (Poggendorff's, Leipzig), 1829.
4. Schmerber O. — «Bui. Soc. Ind. Mulhouse», 1896, 238.
5. Newton J. Peckham G. In: «Chemistry and Industry of Starch». Под ред. R. W. Kerr, New York, Academic Press Inc., 1950, pp. 325—343.
6. Degering E. F. In: «Starch and its Derivatives». Vol. 1, под ред. J. A. Radley, London, Chapman and Hall, Ltd., 1953, pp. 343—364.
7. Fuller A. D. U. S. Patent 1 942 544 (1934); «Chem. Abstr.», 1934, 28, 1888.
8. Anon. — «Chem. Eng. News», 1958, 36, 54.
9. Pye D. J. — «J. Electrochem. Soc.», 1950, 97, 245.
10. Schmorak J., Meizler D., Lewin M. «Staerke», 1962, 14, 278; Schmorak J., Lewin M. — «J. Polymer Sci», 1963, A1, 2601.
11. Potze I., Hiemstra P. — «Staerke», 1963, 15, 217.
12. Farley F. F., Hixon R. M. — «Ind. Eng. Chem.» 1942, 34, 677.
13. Lucas D. E., Fletcher C. H. — «Paper Ind.», 1959, 40, 812.
14. Schoch T. J., Maywald E. C. — «Anal. Chem.», 1956, 28, 382.
15. Schoch T. J. — «Tappi», 1952, 35, 4.
16. Hull G. A., Schoch T. J. — «Tappi», 1959, 42, 438.
17. Van Wazer J. R., Lyons J. W., Kim K. Y., Colwell R. E. Viscosity and Flow Measurement. New York Interscience Publishers Inc., 1963.
18. Pollock G., Campbell C. — «Abstr. Papers, Am. Chem. Soc.», 1952, 121, 8P.
19. Erlander S., French D. — «J. Polymer Sci.», 1956, 20, 7.
20. Greenwood C. T. — «Advan. Carbohydrate Chem.», 1956, 11, 335.
21. Dux E. F. W. — «Staerke», 1954, 6, 91.
22. Mehlretter C. L. — «Staerke», 1963, 15, 313.
23. Corbett W. M. In: «Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch». Под ред. J. Honeyman. London, Heywood and Co., Ltd., 1959, pp. 122, 126.
24. Corbett W. M., Kenner J. — «J. Chem. Soc.», 1955, 1431.
25. Isbell H. S. — «J. Res. Natl. Bur. Std.», 1944, 32, 45.
26. Sowden J. C., Blair M. G., Kuenne D. J. — «J. Am. Chem. Soc.», 1957, 79, 6450.
27. Daniel J. W. — «Tappi», 1959, 42, 534.
28. Corn Industries Research Foundation, 1001 Connecticut Ave., N. W. Washington 6, D. C.
29. Frost F. H. Starch and Starch Products in Paper Coating. — «Tappi Monograph». No 17, New York, Tech. Assoc. Pulp Paper Ind., 1957, p. 1.
30. Snook C. E., Porter R. B. — «Tappi», 1959, 42, 131A.
31. Casey J. P. Pulp and Paper, Vol. 3, New York, Interscience Publishers Inc., 1960.
32. См. [31], Vol. 2, p. 959.

33. Seydel P. V. Warp Sizing, Atlanta, Ga., W.R.C. Smith Pub. Co., 1958.
34. «Cotton Warp Sizing Handbook», 2nd Ed. Philadelphia, Pa., E. F. Houghton Co., 1940.
35. Kerr R. W. U. S. Patent 2 732 309 (1959); «Chem. Abstr.», 1956, 50, 6824.
26. Katzbeck W. J. U. S. Patent 2 938 809 (1960); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 20261.
37. Gurtin R. L., Sowell E. A., Scallet B. L. U. S. Patent 3 066 036 (1962).
38. Curtin R. L., Sowell E. A., Scallet B. L. U. S. Patent 3 066 037 (1962).
39. Anon. — «Chem. Eng. News», 1964, 42, 45.