

I. ВВЕДЕНИЕ

Открытие возможности получения диальдегидного крахмала путем окисления крахмала йодной кислотой явилось значительным событием в технологии полисахаридов [1, 2]. Метод основан на низкой стоимости процесса электролитического превращения йода и йодноватой кислоты в йодную кислоту [3, 4] и рециркуляции использованного окислителя в электролитической камере для регенерации в йодную кислоту [5]. Имеются и другие факторы, повышающие производительность способа: быстрота окисления крахмальных зерен в водной суспензии и нерастворимость диальдегидного крахмала в реакционной смеси [6].

Получение альдегидов путем специфического воздействия йодной кислоты и перйодатов, приводящего к окислительному расщеплению 1,2-гликольной структуры в углеводах, описано достаточно подробно [7—9]. Первым открыл этот процесс Малапрад [10]. Данный метод окисления крахмала с образованием диальдегидного крахмала был использован в 1937 г. Джексоном и Хадсоном [6]. На рис. 43 приведено примерное стехиометрическое уравнение реакции йодной кислоты и мономера крахмала в контролируемых условиях с образованием соответствующего диальдегидного звена.

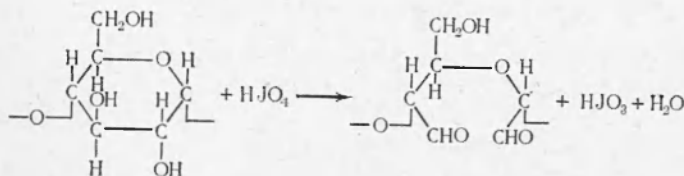


Рис. 43. Окисление мономерной единицы крахмала йодной кислотой.

При обработке крахмала йодной кислоты может происходить также окисление восстанавливающих и невосстанавливающих концевых групп с образованием формальдегида и муравьиной кислоты. Скопление в электролитической жидкости этих веществ и примесей, которые содержит промышленный крахмал, снижает эффект окисления в электролитической ячейке. Правда, эти ве-

щества легко можно удалить из раствора путем адсорбции на активированном угле [5, 11].

Контроль за окислением крахмала йодной кислотой осуществляется легко, поэтому можно приготавливать оксикрахмалы с любым содержанием диальдегидов. Однако в настоящее время наибольший интерес для промышленности представляют продукты, степень окисления которых выше 90% [12]. Ненаучное название «диальдегидные крахмалы» было дано этим продуктам, чтобы показать их происхождение, а также то, что функциональными группами в них являются карбонильные.

Диальдегидный крахмал проявляет немногие физические и химические свойства крахмала [6, 12—15], имеет мономерные структурные единицы, которые полностью отличаются от крахмальных, как это видно из формул, представленных на рис. 44.

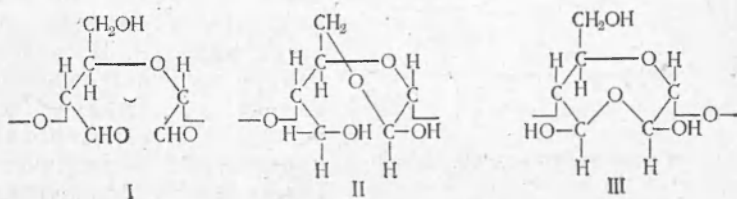


Рис. 44. Структурные единицы диальдегидного крахмала.

Некоторые карбонильные группы диальдегидного крахмала (I) остаются свободными и образуют полуацетальную связь (II) с первичными спиртовыми группами, а при взаимодействии с водой — полуальдегидную связь (III).

II. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ КАМЕРА

Для получения йодной кислоты используют электролитическую ячейку, которая состоит из катодных камер с алундовыми мембранами, содержащих 5%-ный раствор каустической соды (гидроокиси натрия) и катод из железа. В окружающее анодное отделение помещают водный раствор йода в каустической соде или йодноватую кислоту, а также свинцовый анод, покрытый двуокисью свинца [16].

Основной реакцией на аноде является окисление йодата и йодида натрия (полученных в свою очередь при реакции йода с водным раствором каустической соды) с образованием йодной кислоты или периодата натрия. Раствор йодной кислоты, используемый в процессе получения диальдегидного крахмала, может состоять из смеси йодной и йодноватой кислот, периодата и йодата натрия и сульфата натрия.

Кислотность раствора регулируют при помощи серной кислоты, а pH поддерживают на уровне 0,7—1,4, что позволяет

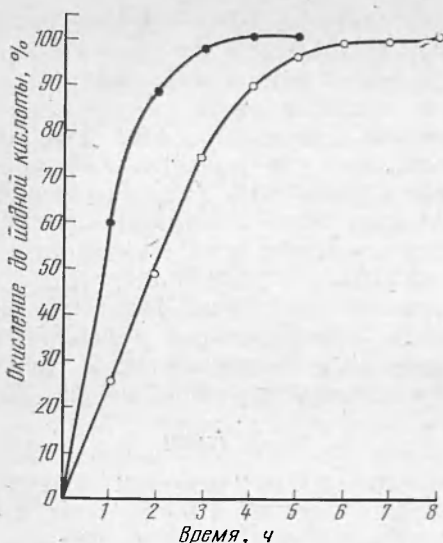


Рис. 45. Скорость окисления йодноватой кислоты в йодную при температуре 25° С.

Плотность тока: ● — 0,036; ○ — 0,012 А/см².

если они достаточно чисты, чтобы их использовать в промышленности, могли бы понизить себестоимость основного продукта. Деионизированную или дистиллированную воду следует использовать в той части процесса, которая связана с электролизом.

Рис. 45 иллюстрирует явно выраженное влияние плотности тока на скорость окисления йодноватой кислоты в йодную [17].

В некоторых сообщениях рассмотрены новые идеи по конструкции камеры [11, 18]. Особенно интересна работа Мантелла в области конструкции и эксплуатации промышленной электролитической камеры для получения йодной кислоты. Хотя мембраны из алунда вполне удовлетворительны, Мантелл исследовал другие материалы и показал возможность усовершенствования ионообменных мембран. Наиболее эффективным материалом для анода оказался свинец с содержанием 1% серебра. При проведении предварительного электролиза этого анода в растворе серной кислоты на его поверхности образуется пленка двуокиси свинца, которая, очевидно, катализирует окисление ионов йодноватой кислоты в ионы периодата [19, 20].

Небольшое количество серебра в свинце способствует сохранению окисной пленки на аноде в течение электролиза. Катод может быть изготовлен из стали или углерода.

Кольцевая камера [18] была сконструирована с целью превращения йодатных ионов в ионы периодата с высоким коэф-

изменять в смеси состав свободных кислот. Процесс получения диальдегидного крахмала в большой степени зависит от эффективности рециркуляции в электролитической камере использованного окислительного раствора, содержащего йодноватую кислоту для превращения ее в йодную кислоту. При обработке теряется около 1% йодноватой кислоты, потери компенсируют за счет окисления йода или добавления йодноватой кислоты. В катодной камере получают гидроокись натрия, ее удаляют с помощью деионизированной воды путем периодического смывания. Образующийся водород отводится из камеры. Эти побочные продукты,

фициентом полезного действия. Именно такая камера была использована при проектировании непрерывного процесса приготовления диальдегидного крахмала [21].

III. ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЛЬДЕГИДНОГО КРАХМАЛА

В настоящее время в промышленности диальдегидный крахмал получают двухступенчатым методом [5, 22]. Первоначальные попытки получать диальдегидный крахмал одноступенчатым методом [16, 17] были не вполне удачными главным образом вследствие механических трудностей, таких, как повреждение мембраны и чрезмерное загрязнение продукта свинцом.

На рис. 46 показана технологическая схема сравнительно простого двухступенчатого метода. В ходе усовершенствования двухступенчатого метода исследовали различные факторы: температура и рН реакции, мольное соотношение йодной кислоты и крахмала, концентрация йодной кислоты. Металлические примеси, попадающие в йодную кислоту из оборудования, выполняемого из нержавеющей стали, оказывают значительное влияние на ход окисления и качество диальдегидного крахмала [5]. Поэтому всюду следует использовать оборудование из полиэтилена, поливинилхлорида или футеровать его стеклом.

Поскольку йодат натрия значительно менее растворим в воде, чем йодноватая кислота, количество йодной кислоты в реакционной смеси ограничивается низкой концентрацией йодата натрия. Если превысить ее, диальдегидный крахмал может быть загрязнен кристаллами йодата натрия при данных рН и температуре процесса. Величина рН растворов, использованных



Рис. 46. Технологическая схема процесса получения диальдегидного крахмала.

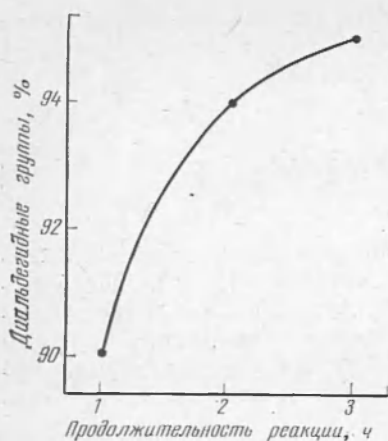


Рис. 47. Влияние продолжительности окисления на содержание диальдегидных групп в диальдегидном крахмале.

Слегером [22], была ниже, благодаря этому большие количества йодата натрия превращались в более растворимую йодноватую кислоту. Таким образом можно было повысить концентрацию йодной кислоты и крахмала. Однако более высокая кислотность способствует гидролизу крахмала и диальдегидного крахмала, что приводит к увеличению количества органических растворимых веществ и снижению эффекта окисления.

На рис. 47 показана скорость окисления кукурузного крахмала в диальдегидный крахмал, полученная Пфайфером и сотр. [5] в 11 последовательных опытах, проведенных в условиях, обозначенных индексом «b» в табл. 34.

Окисление крахмала йодной кислотой в диальдегидный крахмал происходит быстро и реакция преимущественно протекает в течение первого часа. Поскольку йодная кислота с трудом

Таблица 34

Условия реакции для получения диальдегидного крахмала

Йодная кислота, % масс.	Кукурузный крахмал, % масс.	Йодная кислота: крахмал, мольное отношение	pH	Температура реакции, °C	Время реакции, ч	Выход, %
22,6 ^a	13,0	1,25	0,6	30—32	3,5	102
6,0 ^b	5,0	1,1	1,2—1,4	32—38	3	98

^a Из работы [22].

^b Из работы [5].

проникает внутрь зерен крахмала, то для достижения окисления теоретически до 95—100% требуется значительно больше времени. Однако для практических целей вполне удовлетворительным содержанием альдегидных групп в диальдегидном крахмале является 90%, это типичный промышленный продукт [12].

Наибольшее число исследований по окислению крахмала йодной кислотой проводили на кукурузном крахмале благодаря его относительно высокой чистоте, нерастворимости в холодной воде, низкой стоимости и доступности. Другие крахмалы также легко могут быть превращены в диальдегидный крахмал, в частности, пшеничный крахмал и крахмал сорго [23].

К достоинствам двухступенчатого метода относятся хорошая управляемость, простота рабочего режима, превосходное качество продукта, небольшие примеси свинца, минимальные потери окислителя. Издержки производства диальдегидного крахмала по данному способу из расчета 4,5 тыс. т в год составляют 34 цента на 1 кг [5].

IV. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Йодная и йодноватая кислота или их натриевые соли могут быть определены в окисляющих растворах методом Флюри и Ланге [24]. Содержание диальдегидных групп в диальдегидном крахмале можно легко установить методом восстановления боргидрида натрия [25] или спектрофотометрического определения *n*-нитрофенилгидразина [26, 27].

V. ПРИМЕНЕНИЕ

Полуацетальные и полуальдегидные связи (рис. 44, II и III) диальдегидного крахмала сравнительно слабы и легко расщепляются. Освобожденные карбонильные группы реагируют с бисульфитом, гидроксильными группами, аминами, гидразинами и гидразидами и др. Оксикрахмалы с низким содержанием диальдегидов могут быть окислены до дикарбоксилкрахмалов, которые являются водорастворимыми клеями [28]. Диальдегидный крахмал можно восстановить до полимерных спиртов [29], гидролизовать до D-эритрозы и глиоксаля [30], а при умеренном гидролизе до эритритола и этиленгликоля [31]. Диальдегидный крахмал проявляет наиболее характерные реакции карбонильных групп.

Получены [1, 2] многочисленные производные диальдегидного крахмала и исследована возможность их применения для разных целей. Однако в данное время заинтересованность в диальдегидном крахмале главным образом связана с его способностью к образованию поперечных связей в различных природных и синтетических полимерах.

Большая часть годового выпуска диальдегидного крахмала расходуется в производстве бумаги типа салфеточной. Другая часть его используется для приготовления нерастворимого казеина [32], клея для дерева [33], покрытия бумаги [34] и приготовления слоя фотопленок [35, 36], выделки шкур [37], изготовления нерастворимых пленок из поливинилового спирта [38], склеивания табачных листов [39] и приготовления защитных покрытий, формовочной резины и пленок из аллилацетальных производных [40]. Несомненно, что диальдегидный крахмал применяют и для многих других целей.

Диальдегидный крахмал как связующее вещество меньшей стоимости добавляют к целлюлозной пульпе, образующийся при этом более мягкий лист отличается большей водопоглощающей способностью и хорошей прочностью во влажном состоянии — это позволяет существенно расширить сферу его применения.

Прочность мокрого листа с диальдегидным крахмалом сохраняется меньше, чем в случае применяемых в настоящее время смол. Благодаря этому легче измельчать возвращаемую в производство бумагу, быстрее происходит биологическое разрушение бумажных листов в септик-танках и других сточных системах.

Ряд методов [12, 41—45], в которых диальдегидный крахмал используют для получения бумаги с прочным на разрыв мокрым листом, описан в литературе.

Все методы, за исключением одного [41], рассчитаны на добавление достаточно диспергированного диальдегидного крахмала к целлюлозной пульпе в воде перед формированием бумажного листа. Нужно отметить, что введение диальдегидного крахмала на этой стадии наиболее практично.

Путем клейстеризации 3% диальдегидного крахмала в воде, содержащей 0,45% метабисульфита натрия, в течение 30—40 мин при температуре 95°С готовят почти прозрачную водную дисперсию. При данных условиях диальдегидный крахмал разрушается до полимерных диальдегидов с молекулярной массой в пределах от 300 тыс. до 5 млн. Образующийся гидроколлоид заряжен отрицательно, поскольку в его структуре имеется сульфонатный радикал. Вследствие этого его трудно сохранить в присутствии отрицательно заряженной целлюлозной пульпы. Выход можно найти в следующем. Пульпе придают положительный заряд путем предварительной обработки небольшим количеством катионного крахмала в водной дисперсии. После этого прибавляют дисперсию диальдегидного крахмала с концентрацией 0,25—0,75% при pH 4,5. Затем обработанную пульпу пропускают через машину Фордрина [42]. Водоудерживающая способность диальдегидного крахмала в пульпе повышается при добавлении рециркулирующей известковой воды с концентрацией ~1,5%.

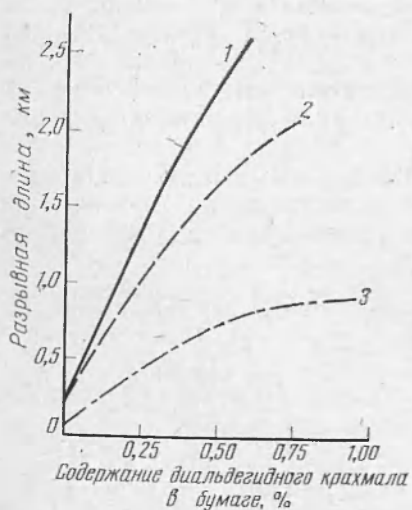


Рис. 48. Зависимость прочности мокрого листа от содержания диальдегидного крахмала в бумаге.

На рис. 48 показана взаимосвязь прочности на разрыв мокрого листа и содержания диальдегидного крахмала в бумаге, приготовленной из различных типов пульпы.

Из сульфатной пульпы как отбеленной, так и неотбеленной (кривая 1) при использовании диальдегидного крахмала получают более прочную бумагу, чем из отбеленной сульфитной (кривая 2) и полуотбеленной пульпы из древесной основы (кривая 3).

Диальдегидному крахмалу можно придать катионные свойства соответствующей обработкой, тогда диспергируемость его и способность связывать воду возрастают. Например, при взаимодействии около 2% диальдегидных групп диальдегидного крахмала с бетаингидразидгидрохлоридом [(карбоксиметил)триметиламмонийхлоридгидразидом, реагент Гирарда Т], как это показано на рис. 49 [44], можно достигнуть этой цели.

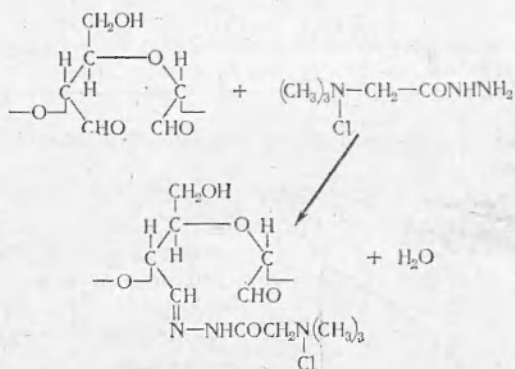


Рис. 49. Реакция реагента Гирарда Т с диальдегидным крахмалом.

Катионный диальдегидный крахмал, приготовленный в виде гранул, легко диспергируется в горячей воде. К пульпе прибавляют его в количестве 0,5% или больше, при этом pH соответствует 4,5. В производстве бумаги бетаингидразидгидрохлорид, обычно в водном растворе, выдерживают с диальдегидным крахмалом при температуре 95°С около 1 ч перед прибавлением к волокнистой массе [45]. В табл. 35 приведены результаты исследования прочности на разрыв мокрого листа бумаги, приготовленной с прибавлением от 0,5 до 2,5% катионного диальдегидного крахмала к неотбеленной пульпе из мягкой древесины.

Повышение прочности на разрыв мокрого листа при прибавлении небольшого количества катионного диальдегидного крахмала значительно. Повышение прочности сухого листа также. Диальдегидный крахмал можно диспергировать и в слабощелочном растворе перед обработкой катионным агентом, чтобы

Т а б л и ц а 35

Физические свойства бумаги, содержащей катионный диальдегидный крахмал

Показатели	Коп- троль*	Прибавление катионного диальдегидно- го крахмала, %	
		0,5	2,5
Сопrotивление продавливанию (г/см ² /г·с·см)	37	56	68
Показатель сопротивления разрыву (г/г·с·м)	192	160	117
Длина разрываемого своим весом листа, м			
сухого	7300	9800	13 000
мокрого	270	2200	4 400
Число сгибов без разрыва	1600	2400	2 800
Содержание катионного диальдегидного крахмала в листе, %	—	0,45	1,45

* Сульфатная неотбеленная мягкая древесина; степень размола по прибору Шоппер-Риглера 700 мм.

получить хорошую связуемость в пульпе для бумаги с высокой прочностью листа [12].

Не установлено, точно, почему повышается прочность с прибавлением диальдегидного крахмала, однако предполагается, что с образованием ацеталей возникают поперечные связи между карбонильными группами диальдегидного крахмала и свободными гидроксильными группами целлюлозы.

Эффективность влияния диальдегидного крахмала и некоторых промышленных смол на прочность мокрого листа бумаги, приготовленной из отбеленной крафт-пульпы, иллюстрирует рис. 50.

В настоящее время для повышения прочности мокрого листа расходуют более 16 тыс. т смолы в год, однако в будущем существенную роль в этой области будет играть диальдегидный крахмал.

Использование диальде-

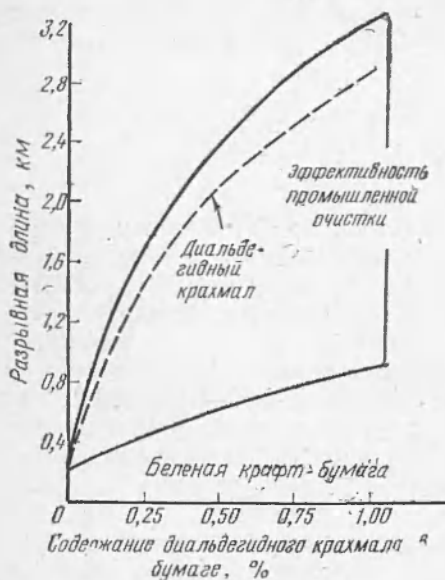


Рис. 50. Эффективность диальдегидного крахмала в повышении прочности мокрого листа в сравнении со смолами.

гидного крахмала в качестве компонента, повышающего прочность мокрого листа бумаги, имеет следующие преимущества:

1. Высокая временная прочность мокрого листа при небольших добавках диальдегидного крахмала.
2. Достижение почти максимальной прочности мокрого листа без дополнительной обработки.
3. Легкое измельчение возврата.
4. Способность к биологическому разрушению влагопрочной бумаги.
5. Устойчивость обработанной бумаги при хранении.
6. Простота приготовления стабильных дисперсий диальдегидного крахмала.
7. Образование бумаги повышенной прочности мокрого и сухого листа из различной пульпы.

VI. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Von Tegge G., — «Staerke», 1960, 12, 321.
2. Borchert P. J., — «Kunststoffe», 1961, 51, 137.
3. Mehlretter C. L., Wise C. S., — «Ind. Eng. Chem.», 1959, 51, 511.
4. Mehlretter C. L. U. S. Patent 2 830 941 (1958); «Chem. Abstr.», 1958, 52, 15312.
5. Pfeifer V. F., Sohns V. E., Conway H. F., Lancaster E. B., Dabic S. Griffin E. L., Jr., — «Ind. Eng. Chem.», 1960, 52, 201.
6. Jackson E. L., Hudson C. S., — «J. Am. Chem. Soc.», 1937, 59, 2049.
7. Jackson E. L., — «Org. Reactions», 1944, 2, 341.
8. Bobbitt J. M., — «Advan. Carbohydrate Chem.», 1956, 11, 1.
9. Guthrie R. D., — «Advan Carbohydrate Chem.», 1961, 16, 105.
10. Malaprade L., — «Bull. Soc. Chim.», 1928, 43, 683.
11. Mantell C. L., — «Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.», 1962, 1, 144.
12. Miles Chemical Company, Elkhart, Indiana, Technical Bulletins 1959, No 6—129; 1963, No 3—073.
13. Sloan J. W., Hofreiter B. T., Mellies R. L., Wolff L. A., — «Ind. Eng. Chem.», 1956, 48, 1165.
14. Mellies R. L., Mehlretter C. L., Wolff I. A., — «Ind. Eng. Chem.», 1958, 50, 1311.
15. Levine S., Griffin H. L., Senti F. R., — «J. Polymer Sci.», 1959, 35, 31.
16. Conway H. F., Sohns V. E., — «Ind. Eng. Chem.», 1959, 51, 637.
17. Mehlretter C. L., Rankin J. C., Watson P. R., — «Ind. Eng. Chem.», 1957, 49, 350.
18. Conway H. F., Lancaster E. B., — «Electrochem. Technol.», 1964, 2, 46.
19. Hickling A., Richards S. H., — «J. Shem. Soc.», 1940, 256.
20. Lancaster E. B., Conway H. F., — «Electrochem. Technol.», 1963, 1, 253.
21. Conway H. F., Lancaster E. B., Griffin E. L. Jr., — «Abstr. Papers, Am. Chem. Soc.», 1963, 145, 39M.
22. Slager J. E. U. S. Patent 3 086 969 (1963).
23. Conway H. F., Lancaster E. B., Griffin E. L. Jr. Unpublished data.
24. Fleury P. P., Lange J., — «J. Pharm. Chim.», 1933, 17, 107.
25. Rankin J. C., Mehlretter C. L., — «Anal. Chem.», 1956, 28, 1012.
26. Wise C. S., Mehlretter C. L., — «Anal. Chem.», 1958, 30, 174.
27. Kay D. J., Hamerstrand G. E., Hofreiter B. T., — «Tappi», 1962, 45, 943.
28. Hofreiter B. T., Bennie J., Hamerstrand G. E., Mehlretter C. L., — «J. Chem. Eng. Data», 1960, 5, 180.
29. Abdel-Akher M., Hamilton J. K., Montgomery R., Smith F., — «J. Am. Chem. Soc.», 1952, 74, 4970.

30. Wilham C. A., McGuire T. A., Van Cleve J. W., Otey F. H., Mehlretter C. L., — «Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.», 1962, 1, 62.
31. Otey F. H., Sloan J. W., Wilham C. A., Mehlretter C. L. — «Ind. Eng. Chem.», 1961, 53, 267.
32. Weakley F. B., Mehlretter C. L., Rist C. E. — «Tappi», 1961, 44, 456.
33. Weakley F. B., Ashby M. L., Mehlretter C. L. — «Forest Prod. J.», 1963, 13, 51.
34. Ernst A. J., Carr M. E., Weakley F. B., Hofreiter B. T., Mehlretter C. L. — «Tappi», 1962, 45, 646.
35. Krogh A. M. — «Bull. Brit. Gelatine Glue Res. Assoc.», 1958, 9, No 3, 15.
36. Graham J. L. U. S. Patent 3 068 827 (1962).
37. Wagoner J. F., Stemoski J. C., Windus W., Witham W. C. — «J. Am. Leather Chemists' Assoc.», 1962, 57, 302.
38. Wilson C. L. U. S. Patent 3 034 999 (1962).
39. Rosenberg S., Bandel D. U. S. Patent 2 887 414 (1959); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 13520.
40. Gugliemelli L. A., Maver G. L., Russell C. R. U. S. Patent 3 037 018 (1962).
41. Jones E. J., Webers B., Swanson J. W., Mehlretter C. L., Senti F. R. — «Tappi», 1959, 42, 862.
42. Hamerstrand G. E., Hofreiter B. T., Mehlretter C. L., Schulze W. E., Kay D. J. — «Tappi», 1961, 44, 430.
43. Hofreiter B. T., Hamerstrand G. E., Kay D. J., Rist C. E. — «Tappi», 1962, 45, 177.
44. Mehlretter C. L., Yeates T. E., Hamerstrand G. E., Hofreiter B. T., Rist C. E. — «Tappi», 1962, 45, 750.
45. Hamerstrand G. E., Hofreiter B. T., Kay D. J., Rist C. E. — «Tappi», 1963, 46, 400.