

**ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ  
ПОПЕРЕЧНОСВЯЗАННЫХ КРАХМАЛОВ***К. Х. ХАЛЛИНГЕР*

---

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Поперечное связывание полимеров с образованием трехмерной сетки используется при вулканизации каучука уже в течение ста лет [1]. Обзор теоретических аспектов сшивания полимеров с особым упором на полимеризацию в растворе был дан Флори [2].

Сшиванием принято [3] считать механизм, в соответствии с которым широкий ряд полифункциональных реагентов переводит крахмал в нерастворимое состояние. Большинство водостойких клеев и пленок, водонепроницаемых покрытий, долговременных аппретур, текстильных изделий с устойчивыми складками и водопроочных бумаг на углеводной основе в той или иной степени поперечносвязаны. Сшивание может осуществляться через первичные связи или через слабые вторичные связи типа связей, возникающих между крахмалом и бурой (тетраборатом натрия). Такие связи не только соединяют между собой соседние молекулы крахмала, но в ряде случаев и присоединяют их к субстрату, которым нередко является целлюлозная матрица.

Здесь мы не пытаемся обобщить весьма обширную литературу по широкому кругу вопросов промышленного применения, затронутых в предыдущих главах. В этой главе рассматриваются только частные вопросы сшивания нативных крахмальных зерен, стабилизируемых первичными связями. Эти сшитые или «ингибированные» крахмалы были открыты после второй мировой войны. Кроме крахмала тапиока и прочих клубневых и корневых крахмалов, пищевая промышленность не располагает крахмалом, дающим прозрачный незастывающий клейстер, необходимый для большого числа рецептов. Промышленное производство крахмала восковидной кукурузы было начато в 1942 г., однако клейстеры немодифицированного амилопектинового крахмала отличаются слишком большой тягучестью и когезией и слишком быстро разрушаются сдвиговыми напряжениями, чтобы быть вполне приемлемыми для многих пищевых целей. Эти недостатки можно устранить введением небольшого числа поперечных связей в нативные зерна крахмала. Введение одной поперечной связи на несколько сот глюкозных остатков

способно исключить нежелательную когезию, а также стабилизировать вязкость горячего клейстера. Варьируя степень сшивания, можно получить продукты, которые являются превосходными загустителями при разнообразных условиях приготовления от умеренной варки в нейтральной зоне рН до автоклавирования под избыточным давлением и введения в начинки для пирогов или салатные приправы с низким рН.

Зерна крахмала, сшитые настолько сильно, что не набухают при повышенных температурах и давлениях, нашли промышленное применение для опыления хирургических перчаток [5, 6]. Такой крахмал предотвращает слипание перчаток с внутренней стороны при стерилизации. Одновременно можно стерилизовать пакеты крахмала в сухом виде или в виде суспензии в каком-либо растворителе и применять для нанесения на руки хирурга перед надеванием перчаток [7, 8]. Сообщено, что животная ткань легко абсорбирует сшитый крахмал при минимальной опасности адгезии, если в связь включены от 1,7 до 4,5% гидроксильных групп [6]. При более низкой степени сшивания крахмал может при стерилизации стать клейким, при слишком высокой — плохо абсорбируется пациентом.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ

Первым сознательно провел реакцию сшивания крахмала Максвелл [9], хотя еще в 1898 г. Классен [10] обнаружил, что путем обработки формальдегидом можно приготовить ненабухающий крахмал. Фелтон и Шопмейер [11] установили, что обработка нативных зерен крахмала чрезвычайно малыми количествами хлорокиси фосфора дает продукты с контролируемой набухаемостью и устойчивой вязкостью. Для сшивания пищевых и технических крахмалов применяют также эпихлоргидрин [12—14] и триметафосфат [15]. Другие сшивающие реагенты включают альдегиды [16—19], диальдегиды [20], винилсульфон [21], диэпоксиды [22], 1,3,5-трихлор- и 1,3,5-триакрил-5-триазин [23—25], гексаметилендиизоцианат [26], бис-оксиметилэтиленкарбамид [27] и N,N'-метилен-бис-акриламид [28]. Различные мочевино-формальдегидные смолы также являются эффективными сшивающими реагентами [29, 30]. В общем, любая молекула, способная реагировать с двумя или более гидроксильными группами, может образовывать поперечную связь. Это относится и к таким относительно нереакционноспособным молекулам, как алифатические дигалиды [12], хотя трудно осуществить реакцию с такими веществами без повреждения крахмальных зерен.

## III. ОЦЕНКА

В большинстве случаев изготовитель поперечносвязанного крахмала и не пытается непосредственно определить степень сшивания. Вместо этого он оценивает физические свойства крах-

мального клейстера. Обычно измеряют набухаемость, растворимость и устойчивость к сдвигу [31, 32].

При измерениях предпочитают вискозиметры с непрерывной регистрацией вязкости крахмального клейстера в процессе нагревания типа вискозиметра фирмы «Корн Индастри» или вискозиметра Брабендера [33]. Если продукт предназначен для целевого использования, оператору сообщают значения вязкости в определенных точках кривой вязкости.

Вязкость немодифицированных крахмалов восковидной кукурузы, белого сорго, тапиока или картофеля по достижении некоторой критической температуры быстро возрастает до относительно высоких значений, а затем при продолжении нагревания и перемешивания непрерывно снижается. С возрастанием степени сшивания вязкость может не достигать максимума, непрерывно увеличиваясь в ходе обычного цикла повышения температуры. При достаточно высокой степени сшивания видимая вязкость растет очень медленно или вообще не увеличивается. Так как продукты последнего типа обычно предназначены для использования в более кислых пищевых продуктах, таких, как салатные приправы или некоторые начинки для пирогов, принято добавлять в крахмальную суспензию перед нагреванием определенное количество органической кислоты [34]. В такой среде зерна набухают значительно легче, и получается гораздо лучшая картина поведения крахмала при целевом применении. Иногда рекомендуют вводить в смесь достаточное количество сахара, чтобы еще теснее приблизиться к условиям конечного применения.

Прямой анализ степени сшивания труден из-за чрезвычайно низкой степени замещения в большинстве поперечносвязанных крахмалов. Имеются сообщения об использовании техники меченых атомов, но результаты при этом не приводятся.

Хамерстренд и сотр. [35] провели количественное определение эпихлоргидрина, вступившего в реакцию с крахмалом в балансовых опытах вычитанием количества глицерина и эпихлоргидрина, обнаруженного в объединенных фильтрах и промоях, из общего количества реагента, введенного в реакцию. Однако эти авторы отмечали, что не весь связанный эпихлоргидрин обязательно участвует в образовании поперечных связей. Так как каждая из реакционноспособных групп этого бифункционального реагента может взаимодействовать как с крахмалом, так и с водой, необходимо учитывать, что по меньшей мере часть реагента будет связана с крахмалом только одной связью. Поэтому весьма вероятно, что приведенное Хамерстрендом и сотр. отношение числа сшивков к числу глюкозных остатков завышено. Тем не менее отнесением количества вещества, растворимого в горячей воде, к видимому числу глюкозных остатков на поперечную связь им впервые удалось количественно связать степень сшивания с некоторыми физиче-

скими свойствами. Интересно отметить, что введение только одной поперечной связи на 1000 глюкозных остатков существенным образом влияет на растворимость крахмального зерна в горячей воде.

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ

Поперечносвязанные крахмалы применяют при необходимости придания крахмальному клейстеру повышенных вязкости или устойчивости к сдвигу. Для кратковременной варки при атмосферном давлении пригодны крахмалы с низкой степенью сшивания. В настоящее время большинство потребителей предпочитают проводить непрерывную клейстеризацию, которая требует, как правило, увеличения степени сшивания. Непрерывная варка может проводиться в теплообменниках определенного типа, тонкая пленка крахмала в которых нагревается в результате контакта с греющей поверхностью. При этом в вязком клейстере возникают значительные механические напряжения и происходит разрушение зерен, а также наблюдается разрыв некоторой части первичных связей. В одном из опытов, проведенных в лаборатории автора, было установлено, что за один проход через пленочный теплообменник при температуре около 110°С характеристическая вязкость товарного кукурузного крахмала снижается с 1,4 до 1,2.

Весьма эффективным и распространенным способом клейстеризации является струйная варка непосредственным инжектированием пара в поток крахмальной суспензии, но при этом происходит увеличенная деструкция крахмала. По причине относительно низкой стоимости оборудования при быстроте приготовления однородного клейстера установки такого типа быстро получили широкое распространение. Эти системы наиболее эффективны при относительно высоких температурах и давлениях. Микроскопические исследования показали, что крахмальные зерна разрушаются как при впуске пара, так и при продолжительной выдержке, но наиболее значительный разрыв зерен происходит при выходе из установки. Интенсивное испарение перегретой воды в клейстере почти на глазах взрывает сохранившиеся зерна. Весьма незначительное число зерен, не усиленных сшиванием, способно выдержать подобную варку. Изготовители крахмала должны производить как продукты, способные выдерживать столь жесткие условия обработки, так и продукты, легко клейстеризующиеся в условиях варки при атмосферном давлении. Выполнение этих требований, диктуемых различными областями применения, обеспечивается разной степенью сшивания.

Сшитые крахмалы применяют для изготовления большинства имеющихся в продаже фруктово-ягодных начинок, для пирогов, включая свежие, замороженные и консервированные.

Эти крахмалы особенно эффективны при добавлении в консервированные супы, подливы и соусы, когда содержимое стерилизуют нагреванием консервных банок после заправки. Поперечносвязанный крахмал восковидной кукурузы особенно пригоден при использовании в качестве загустителя блюд китайской кухни, так как его клейстеры отличаются прозрачностью, блеском и низкими тенденциями к образованию студня. Прочие возможности пищевого применения включают продукты детского питания, загустители для крема и сливок, свеклу по-гарвардски, десерты по-датски и подливы для спагетти [36].

Крахмалы для салатных приправ требуют большей степени сшивания, так как низкие значения рН ускоряют падение вязкости при приготовлении и хранении этих приправ.

Непищевое применение поперечносвязанных крахмалов широко распространено, и изготовители более свободны в выборе сшивающего реагента. Поровски [30] показал, что крахмал можно сшить мочевино-формальдегидными смолами таким образом, что его зерна, будучи устойчивыми к сдвигу, клейстеризуются при более низких температурах, чем зерна немодифицированного крахмала. Сенти и сотр. [14] установили, что свойства крахмала могут быть модифицированы окислением до стремления зерен к разрыву, несмотря на то что сшивание их стабилизирует. Такие крахмалы имеют сильно сниженные температуры клейстеризации, а их клейстеры устойчивы к сдвигу и не проявляют тенденции к застудневанию при хранении.

Так как зерна поперечносвязанных крахмалов при варке в атмосферных условиях набухают без разрыва, предполагалась [11] эффективность их применения для проклейки массы на мокром конце бумагоделательной машины в связи с ожидаемым улучшением их удержания в формируемом бумажном полотне. При шлихтовании пряжи они задерживаются у поверхности [13], улучшая таким образом абразивную устойчивость.

Поперечносвязанные крахмалы добавляют в щелочные пасты для печати на тканях, которым придают высокую вязкость, необходимую для суспендирования красителей, с получением нетянущейся неклеящей пасты, которая не прилипает и не накручивается на роллы даже в случае сильнощелочной среды.

Клеи для высокоскоростного оборудования, в том числе используемые при гофрировании и поверхностном покрытии бумаги, должны иметь устойчивость к сильному сдвигу, имеющему место в устройствах для разравнивания нанесенного слоя или в рециркуляционных системах. Нетянущиеся, стабильные пасты поперечносвязанных крахмалов должны представлять ценность при таком применении.

Поперечносвязанные крахмалы нашли применение в составе глинистых растворов для бурения нефтяных скважин, красок, керамики, связующих для формовочных стержней, а также связующих для брикетов каменного и древесного угля. Рекомендо-

валось их использование в качестве носителя электролита в сухих элементах [37].

Более сильно шитые крахмалы, аналогичные обсуждавшимся выше крахмалам для применения в хирургии, используются для опыления резино-технических изделий, а также в качестве носителей для инсектицидов и гербицидов, применяемых в виде порошка, где клейстеризация зерен могла бы создать проблемы. В случае использования хлорокиси фосфора в качестве сшивающего реагента, полученные продукты могут применяться в качестве катионообменников [38].

## V. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer K. H. *Natural and Synthetic High Polymers*. New York, Interscience Publishers, Inc., Vol. 4, 1950, p. 200.
2. Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry* Ithaca, N.Y. Cornell University Press, 1953, p. 356.
3. Kerr R. W. *Chemistry and Industry of Starch*. New York, Academic Press Inc., 2nd Ed., 1950, p. 466.
4. Schopmeyer H. H., Felton G. E., Ford C. L.—«*Ind. Eng. Chem.*», 1943, 35, 1168.
5. Fenn J. E. U. S. Patent 2 469 957 (1949); «*Chem. Abstr.*», 1949, 43, 5910.
6. Caldwell C. G., White T. A., George W. L., Eberl J. J. U. S. Patent 2 626 257 (1953); «*Chem. Abstr.*», 1953, 47, 3528.
7. Stonehill A. A. U. S. Patent 3 072 537 (1963); «*Chem. Abstr.*», 1963, 58 6655.
8. Laakso P. V. U. S. Patent 3 113 675 (1963).
9. Maxwell R. W. U. S. Patent 2 148 951 (1939); «*Chem. Abstr.*», 1939, 33, 4453.
10. Classen A. U. S. Patent 602 697 (1898).
11. Felton G. E., Schopmeyer H. H. U. S. Patent 2 328 537 (1943); «*Chem. Abstr.*», 1944, 38, 889.
12. Konigsberg M. U. S. Patent 2 500 950 (1950); «*Chem. Abstr.*», 1950, 44, 6666.
13. Hofreiter B. T., Mehlretter C. L., Bennie J., Hamerstrand G. E. U. S. Patent 2 929 811 (1960); «*Chem. Abstr.*», 1960, 54, 13704.
14. Senti F. R., Mellies R. L., Mehlretter C. L. U. S. Patent 2 989 521 (1961); «*Chem. Abstr.*», 1961, 59, 3000.
15. Kerr R. W., Cleveland F. C. Jr., U. S. Patent 2 801 242 (1957); «*Chem. Abstr.*», 1957, 51, 18666.
16. Kerr R. W., Schink N. F. U. S. Patent 2 438 855 (1948); «*Chem. Abstr.*», 1948, 42, 4380.
17. Rowland B. W., Bauer J. V. U. S. Patent 2 113 034 (1938); «*Chem. Abstr.*», 1938, 32, 3963.
18. Pierson G. G. U. S. Patent 2 417 611 (1947); «*Chem. Abstr.*», 1947, 41, 4326.
19. Smith C. E., Tuschoff J. V. U. S. Patent 3 069 410 (1962); «*Chem. Abstr.*», 1963, 58, 5874.
20. Walker J. F., Kokowicz S. E. U. S. Patent 2 548 455 (1951); «*Chem. Abstr.*», 1951, 45, 5927.
21. Schoene D. L., Chambers V. S. U. S. Patent 2 524 400 (1950); «*Chem. Abstr.*», 1951, 45, 4474.
22. Commerford J. D., Ehrenthal I. U. S. Patent 2 977 356 (1961); «*Chem. Abstr.*», 1961, 55, 19289.
23. Gerwitz T. S. U. S. Patent 2 805 220 (1957); «*Chem. Abstr.*», 1958, 52, 767.
24. Wimmer E. L. U. S. Patent 2 910 467 (1959); «*Chem. Abstr.*», 1960, 54, 1906.
25. Trimnell D., Patel C. P., Johnston J. F. U. S., Patent 3 086 971 (1963); «*Chem. Abstr.*», 1963, 59, 3000.
26. Wolff I. A., Watson P. R., Rist C. E.—«*J. Am. Chem. Soc.*», 1954, 76, 757.

27. Sowell E. A., Voigt J. E., Horst R. J. U. S. Patent 3 001 985 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 3712.
28. Trimnel D., Patel C. P., Johnston J. F. U. S. Patent 3 035 045 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, 57, 6194.
29. Gill L. O., McDonald J. W. U. S. Patent 2 407 071 (1946); «Chem. Abstr.», 1947, 41, 612.
30. Porowski T. U. S. Patent 2 838 465 (1958); «Chem. Abstr.», 1958, 52, 15106.
31. Schoch T. J.—«Stärke», 1959, 11, 156.
32. Kite F. E., Schoch T. J., Leach H. W.—«Baker's Dig.», 1957, 31, No 4, 42.
33. Mazurs E. G., Schoch T. J., Kite F. E.—«Cereal Chem.», (1957), 34, 141.
34. Otterbacher T. J., Kite F. E.—«Baker's Dig.», 1958, 32, No 5, 44.
35. Hamerstrand G. E., Hofreiter B. T., Mehlretter C. L.—«Cereal Chem.», 1960, 37, 519.
36. Schoch T. J., Elder A. L. Uses of Sugars and Other Carbohydrates in the Food Industry «Advances in Chemistry Series», No 12, American Chemical Society. Washington, D. C. 1955, p. 21.
37. Shimizu T.—«Kogyo Kagaku Zasshi», 1961, 64, 683 1241; «Chem. Abstr.», 1962, 57, 7502, 10908.
38. Wettstein F., Neukom. H., Deuel H.—«Helv. Chim. Acta», 1961, 44, 1949.