

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ДЕКСТРИНОВ КРАХМАЛА

Р. Б. ЭВАНС И О. Б. ВУРЦБУРГ

I. ВВЕДЕНИЕ

Термин «декстрин» в широком смысле используют для обозначения продуктов деструкции крахмала без учета способа получения. Исключением являются моно- и олигосахариды.

Все декстрины принадлежат к большой и разнообразной группе D-глюкозидных полимеров, от чистолинейных к высоковетвистым структурам и циклическим образованиям.

По методу получения декстрины можно разделить на 4 основные группы: 1) декстрины, полученные действием на крахмал ферментов, особенно амилаз; 2) циклические декстрины Шардингера, полученные действием на крахмал *Bacillus pasteurianus*; 3) декстрины, полученные кислотным гидролизом в водной среде; 4) пиродекстрины, которые включают продукты, приготовленные воздействием на крахмал термической обработки в присутствии и в отсутствие кислоты. О декстринах, полученных в присутствии кислоты, будет рассказано в данной главе. Вырабатывается большое количество пиродекстринов, многие из которых имеют промышленное значение.

II. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Хотя процессы, протекающие при декстринизации крахмала, еще далеко не изучены, понимание этих процессов значительно продвинулось вперед, о чем свидетельствуют статьи, опубликованные по данному вопросу в последнее время.

1. Ранние работы по декстринизации

Еще в 1934 г. Катц и сотр. [1, 2] изучали изменения, происходящие с крахмалом в процессе нагревания до 200°С. Они показали, что при нагревании крахмала выделяются пары воды. Потеря воды при температурах выше 140°С — процесс необратимый, о чем свидетельствует последовательная прерывистость диаграммы рентгеновских лучей. Катц и сотр. определили также, что при высоких температурах реакция декстринизации является экзотермической и что полученные пиродекстрины не подвергаются ретроградации при растворении в воде.

Было высказано предположение, что в процессе декстринизации при высокой температуре происходит образование ангидридов, в результате чего в продукте появляются структуры типа левоглюкозана.

Баденхьюзен и Катц [3] проводили микроскопические исследования поведения зерен крахмала в процессе их нагревания.

Бримхолл [4] в 1944 г. впервые начала большую работу, направленную на изучение процесса декстринизации и нашла, что получаемый нагреванием сухого крахмала декстрин со степенью полимеризации 60—70 D-глюкозных единиц растворяется в холодной воде, в то время как получаемый при действии холодной кислоты на крахмал амилодекстрин со степенью полимеризации менее 20 D-глюкозных единиц не растворяется в холодной воде. Последний продукт, по существу, был линейным и в отличие от пиродекстринов ретроградировал прямо из раствора, что указывает на существенные различия в структуре этих двух продуктов.

Метилирование коммерческих бриташи гумми со средней степенью полимеризации 66 D-глюкозных единиц обнаружило присутствие одной невосстановленной концевой группы на каждые 12 D-глюкозных остатков. Исходя из этого, сделали вывод о наличии в продукте 5—6 невосстановленных концевых групп или в среднем 4—5 ветвлений на молекулу. Каждая ветвь имела до 5 D-глюкозных единиц в длину. Эту структуру в дальнейшем подтвердили установленные изменения расщепления образца β -амилолизом. Декстрин давал только 22% мальтозы по сравнению с 55% для исходного крахмала; это значит, что образования типа декстрина Шардингера полностью разрушаются до пиродекстрина.

Декстринизация линейного (амилоза) и ветвистого (амилопектин) компонентов крахмала и амилодекстрина, ретроградированного крахмала и гранулированного кукурузного крахмала контролируется измерением растворимости в воде, редуцирующей способности и атакующести β -амилазой. На основании этих опытов пришли к выводу, что линейные компоненты в процессе декстринизации становятся ветвистыми и что при этом в каждом случае наряду с непрерывными превращениями наблюдается увеличение степени ветвления. Было высказано предположение, что в процессе декстринизации происходят две реакции: а) гидролиз молекул крахмала до продуктов с относительно низкой молекулярной массой; б) рекомбинация этих продуктов в основном через (1 \rightarrow 6)-связи до более высоковетвистых структур.

Кесар и сотр. [5], исходя из содержания азота в нитратных производных, приготовленных из серии декстринов, нашли, что при углублении процесса декстринизации все труднее становится вводить в них теоретически определенное количество азота. Они предположили, что эти результаты под-

тверждают гипотезу о появлении как левоглюкозана, так и эфирных связей (6→6) в процессе превращений при высокотемпературной обработке.

Эти результаты подтверждены работой Раггеберга [6], который также изучал состав нитратных эфиров декстринов.

Однако Керр и Кливленд [7], которые детально изучали декстринизацию амилозы, предположили, что различия в степени нитрирования, установленные Кесаром и Раггебергом, возможно, обусловлены скорее физическими, чем химическими причинами. Было показано, что можно достичь полного ацетилирования британской гумми или пиродекстринов, если применять правильную технику ацетилирования. Уменьшение степени полимеризации амилозы получают при нагревании до 80° С, что определяется измерением осмотического давления, характеристической вязкости и редуцирующей способности в течение первого часа. Однако при продолжительном нагревании эти значения остаются в сущности постоянными. У ацетатов амилозы, полученных из образцов, прогревавшихся в течение часа, изменений в содержании ацетила не наблюдалось. Хотя эти исследователи согласны с гипотезой о гидролизе до коротких линейных цепочек с последующей реполимеризацией небольших молекул, они предположили, что в процессе декстринизации при высокой температуре происходит трансглюкозидация, при которой в амилазе более лабильные связи (1→4) изменяются в более стабильные (1→6). Эта идея подтверждается экзотермическим характером реакции.

Эти авторы считают, что, поскольку степень полимеризации или средняя вязкость образцов остается соответственно постоянной в течение почти 80% времени реакции, неверно было бы предполагать, что при этих условиях можно поддерживать равновесие (баланс) между гидролизом и реакциями полимеризации. Они попытались объяснить результаты трансглюкозидацией, которая, как полагают, преобладает при высоких температурах декстринизации. Кроме того, нарушение линейного характера амилозы, на что указывает увеличение количества нередуцирующих концевых групп, можно обнаружить методом периодатного окисления, снижением предела атакемости образцов β-амилазой и увеличением растворимости в холодной воде.

Другие интересные вопросы возникли при декстринизации амилозы, находящейся в различных физических формах. Образцы в кристаллическом и ретроградированном состояниях декстринизировались быстрее, чем находящиеся в виде аморфного или замороженного геля. Эти различия объяснили тем, что молекулы в кристаллическом или ретроградированном состояниях более близко расположены между собой. Таким образом, взаимодействие молекул осуществляется более полно, чем при простой реакции гидролиз — реполимеризация. Было

выдвинуто также предположение, что в данном случае происходит прямое взаимодействие молекул, вызванное изменением D-глюкозидных связей, причем не происходит изменения степени полимеризации образца. Существует мало доказательств, поддерживающих гипотезу образования внутренних эфирных связей или структур типа D-глюкозана.

Фрей и Лоттнер [8] изучали гидролиз пиродекстринов кислотами, солодом и грибной амилазой и измеряли степень декструкции определением количества этанола, сбраживаемого дрожжами. Они экспериментально подсчитали, что белые декстрины содержат осколки молекул крахмала, имеющие связи (1→4) и некоторое количество связей (1→6), которые образуются, вероятно, в результате реверсии, тогда как желтые декстрины более сложны по характеру, на что указывает их возросшее сопротивление действию амилаз. Несмотря на то что желтые декстрины в преобладающем количестве содержат связи (1→4) и (1→6), они также имеют образования типа левоглюкозана, что, однако, не исключает образования эфирных связей (6→6) и (4→6).

В последнее время Волфром и сотр. исследовал при различных условиях декстринизацию амилозы [9, 10], крахмала [9] и левоглюкозана [11, 12].

2. Изучение продуктов реакции

Томпсон и Волфром [10] произвели изучение продуктов реакции гидролизованной кислотной амилозы бритиш гумми.

Дополнительно к связям α -D-(1→4), присутствующим в исходной амилозе, они обнаружили связи α -D-(1→6), β -D-(1→6) и β -D-(1→2) наряду с 1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозными концевыми группами. Вероятно также присутствие других связей, особенно типа α -D-(1→2).

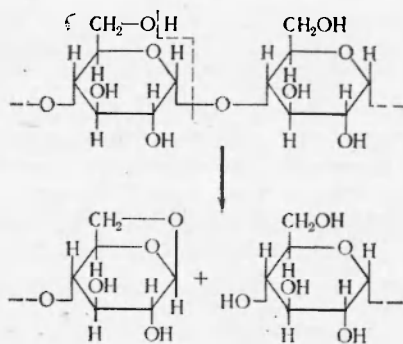


Рис. 35. Предполагаемый механизм образования левоглюкозана из крахмала [10, 13].

Утверждают, что при высушивании идет незначительный гидролиз. Исходя из механизма термического разложения целлюлозы [13], они считают, что первичная гидроксильная группа у С-6 атакует D-гликозидную связь той же самой глюкозной единицы согласно схеме, представленной на рис. 35. Определение левоглюкозана в продуктах гидролиза подтверждает правильность такого механизма. Он также соответствует данным, полученным при изучении продуктов пиролиза крахмала при более высоких температурах.

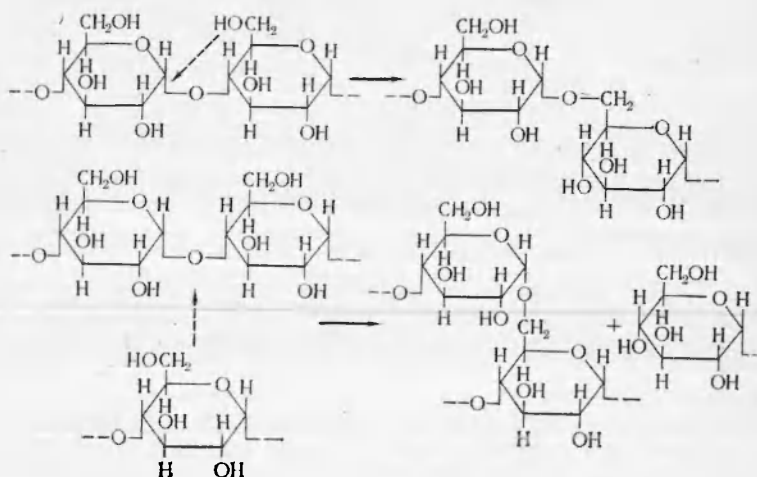


Рис. 36. Предполагаемый механизм образования (1->6)-связей в процессе декстринизации [4, 10].

Левоглюкозан является основным продуктом пиролиза, хотя Димлер с сотр. [14] выделил из продуктов дистилляции крахмала также 1,6-ангидро-β-D-глюкофуранозу. На основании данных Бримхолла [4] Томпсон и Волфром [10] предположили, что другие гидроксильные группы, главным образом первичный гидроксил смежных D-глюкозных единиц, могут также атаковать гликозидные связи согласно схеме, представленной на рис. 36.

3. Полимеризация левоглюкозана

Позднее [11] было показано, что левоглюкозан (1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза) при условиях декстринизации полимеризуется до образования обычных D-гликозидных связей в пиродекстринах в соответствии с механизмом, представленным на рис. 37.

Изучение продуктов реакции указывает на присутствие в полимере α - и β -D-(1 \rightarrow 6), α - и β -D-(1 \rightarrow 4) и β -D-(1 \rightarrow 2) связей и 1,6-ангидро- β -D-глюкозных концевых групп. Такой механизм декстризация крахмала может иметь в отсутствие кислоты и при высоких температурах.

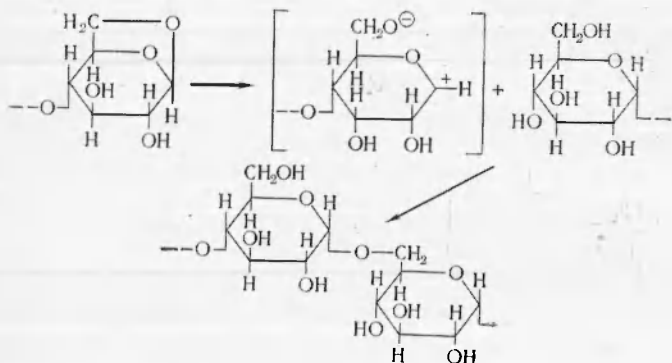


Рис. 37. Предполагаемый механизм полимеризации левоглюкозана [11].

Кроме того, Карвало и сотр. [15] полимеризовали левоглюкозан в присутствии в качестве катализатора монохлоруксусной кислоты с или без растворителя (тетраметилен — сульфон) и получили полимеры с молекулярной массой 4325—309000, установленной методом светорассеяния. Перйодатное окисление показывает, что высоковетвистые полимеры, содержащие D-глюкозные связи, подверглись действию D-глюкозных единиц на гидроксильные группы у 2-го, 3-го, 4-го или 6-го атомов углерода.

Дальнейшая работа Волфрама и сотр. [12], посвященная некоторым низкомолекулярным полимерам, полученным термической обработкой (часть, растворимая в этаноле) левоглюкозана, показала, что после частичного гидролиза можно выделить хроматографией на углеводе и рефракцией на силикатной колонке гексаацетаты следующих сахаров 4-O- α -D и 4-O- β -D, 2-O- α -D и 2-O- β -D-глюкопиранозил-1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозу. 4-O-(2,3,4,6-тетра-O-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-2,3-ди-O-ацетил-1,6-ангидро- β -D-глюкопираноза (1,6-ангидроцеллобиоза гексаацетат) выделена также в двух кристаллических формах. Ацетаты ангидродисахарида идентифицировали путем расщепления колец с помощью тетрахлорида титана с последующей аномерной инверсией ацетатом ртути и реацетилированием. Было подчеркнуто, что не удалось обнаружить ни 3-O-D-глюкозопиранозил-ангидродисахарида и ни какие-либо 3-O-D-глюкопиранозил — связанные вещества, най-

дешеве ранее при исследовании продуктов реакции. Эти же авторы выделили также три ангидротрисахарида [12].

Продолжая изучать декстринизацию, Волфром и сотр. [9] декстринизировали как подкисленную, так и безводную амилозу. Они ожидали, что в присутствии влаги или кислоты будут происходить обратимые реакции гидролиза и реверсии со сдвигом в сторону реверсии при исчезновении влаги. Эта точка зре-

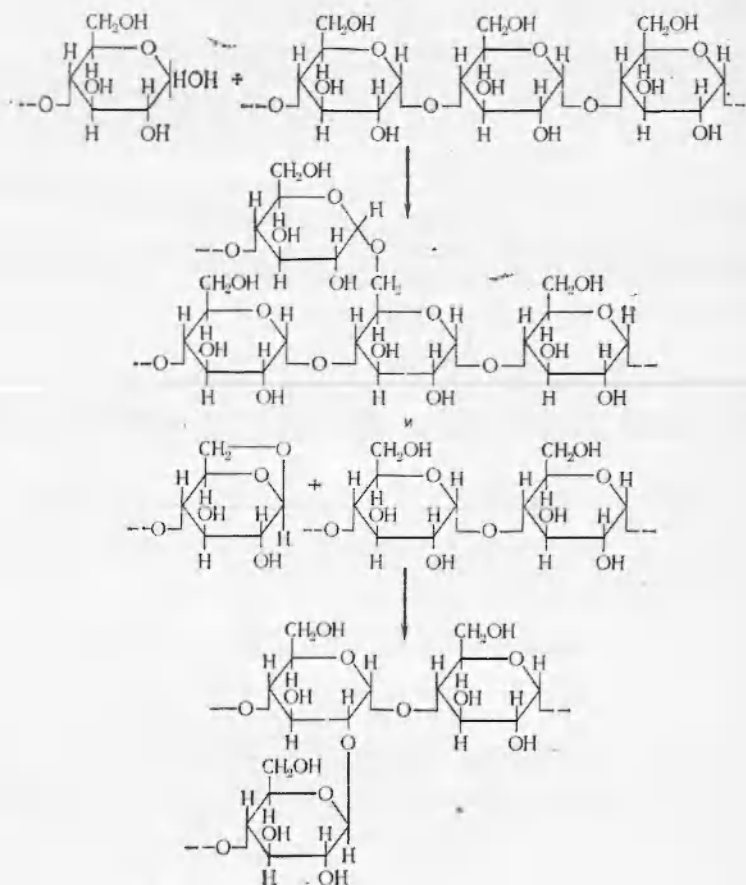


Рис. 38. Два возможных механизма реакции рекомбинации.

ния подтверждается тем фактом, что в процессе декстринизации значительно увеличивается, а затем резко уменьшается у исследуемых образцов количество редуцирующих веществ. Термин «реверсия» эти авторы используют для обозначения реакций, освобождающих редуцирующие концевые группы, и иллюстрируют уравнением в верхней части рис. 38. Предположено также, что происходит реакция рекомбинации. Данный термин

применяют для обозначения ангидроконцевых групп, в которых молярная убыль редуцирующей способности много меньше, чем молярная убыль в группах, окисленных перйодатом. Эта реакция показана в нижней части рис. 38. В такую комбинацию может вовлекаться 2-й, 3-й или 4-й углеродный атом.

Можно предположить несколько механизмов для процессов, происходящих при обжаривании подкисленного крахмала. В случае неподкисленного крахмала меньшую роль, возможно, играет механизм гидролиз — реверсия, а механизм, в котором 1,6-ангидро-D-глюкоза превращается в результате деструкции, образуя 1,6-ангидро концевые группы, и взаимодействует в других местах с другими гидроксилами, является более важным.

4. Полимеризация D-глюкозы

Рассматривая образование декстринов с другой точки зрения, Мора с сотр. [16, 17] изучал полимеризацию D-глюкозы. D-глюкозу полимеризовали с и без растворителя в вакууме, нагревая до заранее определенных температур (140—170° С) в течение различных промежутков времени в присутствии катализатора — фосфорной кислоты. В отсутствие кислоты получали значительное разложение и низкие степени полимеризации. Фосфорную кислоту считают наиболее эффективным катализатором, который по свойствам высоко нуклеофилен, нелетуч, и неокисляем. Полученные продукты имели среднюю молекулярную массу 5000—30 000.

Фракционирование их показало различие в растворимости в водно-спиртовой смеси и структуре (степень ветвления).

Высокие температуры полимеризации способствуют увеличению степени ветвления, которая также увеличивается с ростом молекулярной массы. Эти исследователи не смогли в некоторых случаях достичь полного ацетилирования определенных полимеров стандартными методами. Это указывает на возможность образования некоторого количества эфирных связей типа 6→6.

5. Фракционирование декстринов

Некоторые декстрины, полученные промышленным способом из кукурузного и пшеничного крахмалов, были расфракционированы и их компоненты изучали Смит и сотр. [18—20] с помощью методов метилирования и перйодатного окисления. При анализе кукурузного декстрина [18] было найдено, что D-глюкозных единиц, устойчивых к перйодатному окислению, было на 5% больше, чем в исходном крахмале. Анализ гидролизованного метилированного декстрина показал сложность структуры декстрина (табл. 23).

Таблица 23

**Продукты гидролиза метилированного декстрина
кукурузного крахмала**

Метилированные производные D-глюкозы	Выход	
	%	мольное отношение
2, 3, 4, 6-тетра-О-	16,5	35
2, 3, 6-три-О-	57,3	123
2, 3, 4-три-О-	2,6	6
2, 4, 6-три-О-	1,2	3
2, 3-ди-О-	6,3	14
2, 6-ди-О-	10,0	21
3, 6-ди-О-	3,2	7
2-О-	1,5	3
3-О-	0,8	1,7
6-О-	0,5	1

Эти авторы считают, что трансглюкозидация является основной реакцией при получении продуктов с высокой степенью ветвления.

Подобным же образом желтые декстрины из пшеничного крахмала были подвергнуты периодатному окислению и метилированию. Результаты представлены в табл. 24. Периодатное

Таблица 24

**Продукты гидролиза метилированного декстрина
из пшеничного крахмала**

Метилированные производные D-глюкозы	Выход	
	%	мольное отношение
2, 3, 4, 6-тетра-О-	12,2	31,5
2, 3, 6-три-О-	74,8	208
2, 3-ди-О-	3,9	11,5
2, 6-ди-О-	7,9	23
2-О-	0,9	3
3-О-	0,3	1

окисление показало, что молекулы желтого декстрина имеют в среднем в цепи по 8-D-глюкозных остатков. Этот декстрин также содержит около 10% D-глюкозы, устойчивой к периодатному окислению.

Эти результаты позволяют сделать заключение о том, что желтые декстрины также являются высоковетвистыми полимерами, в которых единицы цепи соединены разнообразными глюкозидными связями.

6. Заключение

Из рассмотренных работ следует, что на ранних стадиях декстринизации основной реакцией является гидролиз. В течение этого периода вязкость крахмала существенно уменьшается, приближаясь к уровню конечного продукта. Хотя во время этой стадии возможна реакция реверсии, реакция реполимеризации становится основной при повышении температуры. При продолжении реакции устанавливается равновесная вязкость, а при увеличении температуры начинает преобладать реакция трансглюкозидации. Подробный механизм, так же как и точная природа связей, присутствующих в декстринах различного типа и бритиш гумми, еще в настоящее время до конца не установлены.

III. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ДЕКСТРИНИЗАЦИИ

Обычно получают декстрин в сухом состоянии, чтобы иметь продукты, частично или полностью растворимые в холодной воде и имеющие более низкую вязкость, чем исходный крахмал. Свойства этих продуктов делают их особенно приемлемыми для промышленного применения.

При производстве декстринов осуществляют четыре основные операции: подкисление, подсушивание, декстринизацию и охлаждение.

1. Подкисление

Подкисление выполняют, как правило, разбрызгиванием на порошкообразный крахмал, содержащий, по крайней мере, 5% влаги, разбавленного раствора кислоты (обычно соляной), солей или других реагентов.

Вследствие различий в чистоте некоторых крахмалов необходимо решить, до какой степени деструкции следует проводить декстринизацию. Определения рН в суспензии (1:2), кислотного фактора и зольности крахмала обычно бывает достаточно, хотя иногда определяют содержание мезги для образцов тапиока. Кислотный фактор — это количество 0,1 н. HCl, необходимой для установления рН 3,0 в суспензии (1:2), содержащей 25,0 г сухого крахмала. Исходя из этих трех определений, можно установить, является ли образец «мягкой» или «твердой» мукой (торговое обозначение). Из «мягкой» муки (крахмала) при относительно легкой обработке можно получить нужную степень деструкции. Крахмал тапиока, который легко декстринизируется, имеет рН 4,5—5,5, низкий кислотный фактор и зольность менее чем 0,1%. Основное назначение операции подкисления — равномерное распределение катализатора в массе крахмала. Для этих целей особенно подходит

летучая кислота. При подкислении определяющими факторами являются время перемешивания, содержание влаги и температура крахмала.

Кислота (0,05—0,15%) в основном впрыскивается в крахмал при перемешивании в горизонтальном или вертикальном перемешивателе. В некоторых патентах авторы рекомендуют использование газа HCl [21—24]. Лендерс [25] подкислял крахмал в суспензии, удаляя под вакуумом воду, в то время как Гоур [26] добавлял небольшое количество декстрина к кислоте и получал крахмальные комки, которые декстринизировал. Для получения более устойчивых декстринов применяют в качестве катализаторов окислители, что ведет к образованию во время декстринизации карбоксильных групп.

Для получения требуемого продукта Берквист [27], Фуллер [28, 29] и Керр [30] использовали хлор. Булфер и Гейпен [31] обрабатывали крахмал монохлоруксусной кислотой и затем газообразным хлором, особенно эффективным при получении белых декстринов повышенной равномерности, липкости и клейкости. Пленки из этих декстринов имеют хороший блеск и высокую степень белизны.

Несмотря на то что при декстринизации в основном используют соляную кислоту, применяют также и азотную [32]. Она не только подкисляет, но и окисляет крахмал, что изменяет его краску, особенно при получении декстрина из картофельного крахмала.

Керр [33] рекомендует использовать в качестве катализатора хлористый алюминий. Его добавляют к суспензии крахмала в количестве 0,05—0,50% массы крахмала при pH 2,8—3,4. Это необходимо для получения продукта с заданными свойствами в кратчайшее время. Стеркле и Мейер [34] проводили декстринизацию под вакуумом, используя формальдегид и кислоту. Блоде [35] предложил использовать хлористый кальций, который действует не только как катализатор, но и как модифицирующий агент.

Можно также добавлять к крахмалу перед декстринизацией щелочные реагенты, такие, как фосфаты и бикарбонат натрия или триэтанолламин. Эти реагенты действуют как буферные вещества, особенно при получении бриتيش гумми, в которых повышается кислотность при высоких температурах. Клегг [36] добавлял гидроокись аммония, а Кесар [37] обрабатывал мочевиной после нагревания крахмала до 132°С.

2. Подсушивание

В зависимости от назначения операции и желаемого качества декстрина можно перед декстринизацией или подсушивать или не подсушивать подкисленный крахмал. Влага содействует реакции гидролиза и является особенно нежелательной

при получении желтых декстринов, для которых необходима высокая растворимость в холодной воде и хорошая устойчивость растворов, а также их сопротивление пастообразованию. Операцию подсушки можно производить в обычных декстринизаторах или других аппаратах, предназначенных для быстрого удаления влаги за наиболее короткий промежуток времени. При этом можно уменьшить содержание влаги до 1—5%.

3. Декстринизация

Фактически декстринизацию проводят в вертикальных или горизонтальных перемешивателях, имеющих для обогрева паровую или масляную рубашку, или же подвергающихся прямому обогреву. Они могут вмещать от нескольких сот до нескольких тысяч килограммов крахмала.

Количество декстринов, выпускаемых промышленностью, относительно велико, многие из них вырабатывают для специальных целей, а некоторые для продажи (спецификация покупателя). Кислотность, время и температура подогрева являются критическими факторами, определяющими вязкость продукта.

Скорость повышения температуры и содержания остаточной влаги в течение нагревания зависит от массы (объема) декстринизатора. Если влагосодержание высокое, а температура растет медленно, получают продукт, имеющий низкую вязкость и высокое содержание редуцирующих веществ. Скорость нагрева лимитируется максимальной дифференциальной температурой нагревательных элементов, которую без обугливания может выдержать крахмал у стенок. Иногда используют поток воздуха для более быстрого уменьшения содержания влаги. Старкле и Мейер [34] предложили на этой стадии нагревания использовать вакуум.

Белый продукт можно получить, если нагреть крахмал до температуры 95—120°С; при более высоких температурах (150—180°С) получают серию желтых декстринов, имеющих низкую вязкость. Для получения бритиш гумми в промышленности используют максимальную температуру нагрева 170—195°С; эти продукты выдерживают в аппарате в течение 7 ч и более.

Бриндль [38] и Хоурис [39] впрыскивали подкисленную суспензию крахмала в поток горячего воздуха для высушивания крахмала и затем нагревали его для получения декстрина; Стутзке [40] и Синджер [41] контролировали подобные операции получения декстрина в течение стадии высушивания.

4. Охлаждение

Декстрин в аппарате находится при температуре 90—205°С. После окончания процесса его необходимо возможно быстрее охладить для того, чтобы остановить дальнейшее течение реакции. Это осуществляют перемещением горячего декстрина в холодильник или транспортер, где он перемешивается и охлаждается с помощью холодной воды, пропускаемой через рубашку. При этом можно нейтрализовать остаточную кислоту и затем путем контакта продукта с влажным воздухом довести его влажность до необходимых пределов.

IV. ИЗМЕНЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ПРОЦЕССЕ ДЕКСТРИНИЗАЦИИ

Принимая во внимание природу процесса декстринизации и сложность молекулярного строения крахмала, возможно получить почти беспредельное количество видов декстринов. Сложность процесса значительно уменьшается тем фактом, что все изменения в структуре определяются только двумя основными характерными факторами. Один — размер молекулы декстрина и другой — существенные изменения степени линейности. Каждый из этих факторов оказывает определенное действие на физические и химические характеристики декстрина. Изменение средней молекулярной массы вызывает изменение вязко-

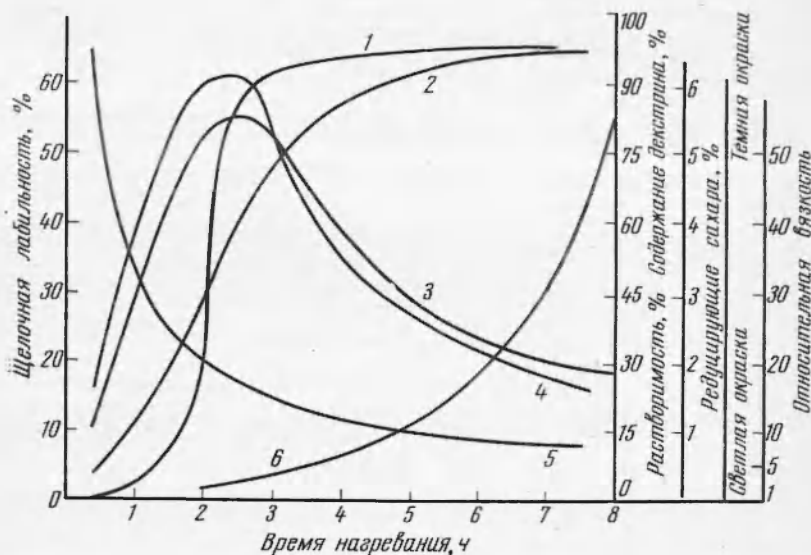


Рис. 39. Изменение характеристик крахмала в процессе декстринизации.
1 — растворимость; 2 — содержание декстрина; 3 — редуцирующие сахара; 4 — щелочная лабильность; 5 — вязкость; 6 — окраска.

сти декстрина, тогда как изменения линейности значительно меняют характеристики устойчивости растворов.

Существует много параметров, с помощью которых можно охарактеризовать декстрин и процесс его приготовления. На рис. 39 показана серия гипотетических кривых для иллюстрации тех изменений, которые происходят с крахмалом в процессе декстринизации.

1. Влажность

Установлено, что влагосодержание крахмала, которое не бывает выше 20%, значительно уменьшается в процессе декстринизации. Влажность готового продукта находится в пределах от 3 до 5% для белых декстринов и обычно бывает меньше 2% для желтых декстринов. При соприкосновении с окружающей атмосферой декстринов может набрать влаги до 8—10%.

2. Зернистость

В процессе промышленной декстринизации во внешнем виде зерен крахмала не происходит или происходит незначительные изменения. Под микроскопом в глицерине можно идентифицировать ботаническое происхождение декстрина. При исследовании в воде зерна могут показать признаки расщепления и ослабление структуры в зависимости от степени декстринизации.

3. Вязкость

Изменение вязкости крахмала в процессе декстринизации графически показано на рис. 39. При нагревании подкисленного крахмала на ранней стадии его происходит быстрое уменьшение вязкости. Это подтверждается работой Керра и Кливленда [7], которые при декстринизации амилозы отметили, что основные изменения вязкости происходят в течение первого часа нагревания. Скорость гидролиза зависит от подкисления и может быть очень высокой при высокой концентрации кислоты. Однако существует определенный предел, ниже которого значения вязкости не опускаются. Очевидно, это является результатом равновесия двух одновременно текущих реакций — гидролиза и реполимеризации. При очень высоких температурах равновесие изменяется в сторону незначительного повышения вязкости.

Вязкость декстринов обычно измеряют в сантипуазах специальными пипетками или стандартными инструментами. Фетзер и сотр. [42] для определения вязкости клейстеров декстринов предложили использовать специальную воронку.

4. Растворимость

На ранних стадиях декстринизации происходят незначительные изменения в растворимости декстринов в холодной воде. При температурах 130—145°С в присутствии кислоты растворимость быстро достигает 100% (рис. 39). Однако горячие клейстеры, приготовленные из этих продуктов, неустойчивы и при охлаждении не образуют плотных гелей. Повышение растворимости обусловлено в основном уменьшением длины цепей крахмала с соответствующим ослаблением водородных связей, удерживающих зерна вместе. Это позволяет некоторой части зерен диспергировать в холодной воде, а затем полностью в ней раствориться.

Многие белые декстрины частично растворяются в холодной воде, в то время как все полностью превращенные декстрины практически растворимы на 100%. Бритиш гумми в зависимости от степени деструкции имеют растворимость от нескольких процентов до близкой к 100%.

5. Редуцирующие сахара

Содержание в крахмале редуцирующих веществ или декстрозного эквивалента ДЕ в начальный период нагревания является функцией изменения вязкости и достигает максимума тогда, когда вязкость достигает минимума (рис. 39). В течение этого периода образуются сахара, включающие D-глюкозу, мальтозу и олигосахариды, которые придают белым декстринам исключительно высокое содержание редуцирующих веществ.

Реполимеризация низкомолекулярных компонентов при высоких температурах вызывает соответствующее уменьшение содержания редуцирующих веществ в декстрине. В желтых декстринах содержание редуцирующих веществ составляет около 1%. В промышленности содержание редуцирующих веществ в основном определяют методом восстановления меди (например, восстановление реактива Фелинга).

6. Щелочная лабильность

Шох и Дженсон [43] предложили метод определения чувствительности крахмалопродукта к действию горячего раствора едкого натра. Полученное щелочное число выражают миллилитрами 0,1 н. раствора NaOH, используемого 1 г образца крахмала после нагревания в течение 1 ч в кипящей водяной бане. При этих условиях амилоза имеет щелочное число 20—30 мл/г, тогда как амилопектин — 8—10 мл/г, а обычные крахмалы — 11—15 мл/г.

В процессе декстринизации, когда длина цепей уменьшается, происходит увеличение щелочного числа продукта; максимальное значение 60—70 мл/г. В процессе продолжительного обжаривания при изменении структур до более ветвистого типа щелочные числа желтых декстринов значительно уменьшаются — до 15—20 мл/г (рис. 39).

7. Удельное вращение

На ранних стадиях декстринизации, когда продукты белые, удельное вращение образцов остается высоким и находится между $+180$ и $+195^\circ$, но когда преобладающими реакциями становятся реполимеризация и трансглюкозидация, эти цифры уменьшаются до $+150^\circ$, что обусловлено образованием многочисленных новых β -D-связей.

8. Содержание декстрина

В некоторых патентах идентификация декстрина определяется использованием термина «содержание декстрина». Этот термин является произвольным, причем под «содержанием декстрина» подразумевается та часть данного продукта, которая растворяется в наполовину насыщенном растворе гидроокиси бария при концентрации декстрина 1%. Эта оценка рассмотрена в статье Кесаром и Кушингом [44], которые показали, что содержание декстрина зависит от степени декстринизации. Кривые показывают соотношение между различными параметрами и содержанием декстрина. Полученные данные показывают, что «исключая относительно низкие температуры и время декстринизации, метод применения гидроокиси бария для оценки декстрина является приблизительно согласующимся со значением растворимости для высоко деструктурированных в присутствии кислоты крахмалопродуктов». Однако при других способах декстринизации получают продукты, в которых «содержание декстрина» изменяется параллельно вязкости.

9. Характеристики растворов

Устойчивость растворов декстринов колеблется в очень широких пределах. Устойчивые растворы белых декстринов можно получить добавлением буры в щелочном растворе или использованием определенных стабилизаторов, таких, как мочевины. Хорошо известные библиотечные клеи делают из различных сортов белого декстрина и пластификаторов.

Стабильность для растворов желтых декстринов значительно более важна, так как для многих операций требуется пол-

пая устойчивость растворов при высокой концентрации твердых веществ и кислотности. Декстрины, полученные из разных видов крахмалов, имеют разную устойчивость растворов. Растворы декстринов, полученные из амилопектиновых крахмалов, крахмалов тапиока и картофельного, более устойчивы, чем растворы желтых кукурузных декстринов, хотя более тиксотропны при высоких концентрациях твердых веществ. Тиксотропность — свойство кукурузного декстрина, которое мешает растворению продукта при свободном течении без перемешивания. Тиксотропность, проявляемая кукурузным декстрином, обусловлена главным образом присутствием жирных кислот в зернах кукурузного крахмала. Эта примесь мешает нормальному течению реакций в процессе декстринизации, образуя комплексы с некоторыми фрагментами крахмала, которые и сообщают декстринам тиксотропный характер.

10. Цвет и взаимодействие с β -амилазой

Окраска декстрина зависит от кислотности и температуры декстринизации. Те продукты, которые получают при низких температурах, имеют белый цвет, те же, которые получают при более высоких температурах, окрашиваются вплоть до коричневого цвета. Повышенная кислотность при данной температуре способствует потемнению продукта.

При действии на белые декстрины β -амилазой получают степень расщепления до мальтозы, подобную таковой для обычного крахмала. При увеличении температуры уменьшается действие амилазы, как было отмечено Бримхолл [4], Керром и Кливлендом [7]. Желтые декстрины, такие, как бри-тиш гумми, при расщеплении дают только 12—15% мальтозы.

V. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ДЕКСТРИНОВ ОТ УСЛОВИЙ ДЕКСТРИНИЗАЦИИ

I. Белые декстрины

Первой стадией декстринизации крахмала является гидролиз. Эта реакция протекает при пониженных температурах при наличии в крахмале влаги и дает серию осколков полимеров различной молекулярной массы. В зависимости от количества используемой кислоты можно получить различные белые декстрины, имеющие свойства от жидкокипящих крахмалов до продуктов с минимальной вязкостью. Если белые декстрины получают при пониженных температурах, их растворимость в холодной воде изменяется от 0 до примерно 90%.

С помощью фракционирования установлена гетерогенность белых декстринов. Они состоят из большого количества веществ с разной молекулярной массой, включая D-глюкозу.

Присутствием олигосахаридов с низкой молекулярной массой и D-глюкозы объясняется приписываемое этим декстринам наличие высших редуцирующих сахаров.

Принимая, что крахмал состоит из смеси линейного и ветвистого полимеров в соотношении 25:75, можно считать, что средняя степень ветвления этих декстринов составляет около 3%, если не идет предпочтительный гидролиз (1→6)-связей в аморфных областях зерен крахмала. Последнюю возможность предполагал Керр [45]. Белые декстрины представляют серию продуктов, имеющих среднюю степень ветвления около 3% и широкие пределы полимеризации, обуславливающие их вязкость.

Продукты, которые считают белыми декстринами по цвету, можно также получить незначительным увеличением температуры реакции и посредством этого несколько увеличить растворимость продукта при данной вязкости. Такие высокодеструктурированные белые декстрины следует выдерживать после приготовления, хотя они будут иметь более высокую степень ветвления и соответственно более высокую стабильность, чем настоящие белые декстрины.

2. Желтые декстрины

Если значительно увеличить температуру декстринизации подкисленного крахмала по сравнению с температурой, при которой получают белые декстрины, готовый продукт приобретает рыжевато-коричневый цвет и значительную растворимость. При растворении в воде этот продукт более клеек и подобен гумми.

В настоящее время доказано [4, 7, 10, 18, 19], что на этой фазе декстринизации в результате реакций реполимеризации и трансглюкозидации достигается значительная степень ветвления. Результаты, полученные разными исследователями, показывают, что средняя степень ветвления этих продуктов может быть выше 20% по сравнению с 2—3% ветвления в белых декстринах, с этим связано в основном изменение в свойствах крахмала.

Фракционирование декстринов такого типа из крахмала тапиока показало высокую концентрацию материала в промежуточной фракции. Продукты высокой и низкой молекулярной массы в основном не обнаруживают в смеси. Желтые декстрины, приготовленные из кукурузного крахмала, имеют небольшое количество (около 10%) фракции высокой молекулярной массы, которая, как полагают, связана с жирными кислотами (около 0,65%) и сообщает этим декстринам тиксотропный характер.

Продукты, отличающиеся по вязкости, можно получить, комбинируя температурный режим и количество кислоты, при

VI. ОБОРУДОВАНИЕ

Производство декстринов осуществляют в декстринизаторах различного типа. В 1907 г. Филдинг [46] ввел кислоту и пар в крахмал во вращающейся цилиндрической установке на цапфах. Меррилл [47, 48] запатентовал использование вертикального цилиндрического сосуда, в котором нагреваются стенки и днище, нагревательные элементы установлены в центре сосуда под днищем. Для высушивания крахмала используют горячий воздух, обеспечивая противоточное перемешивание.

Декстринизацию осуществляют также суспендированием подкисленного крахмала в несмешивающейся жидкости, нагреванием [49] и подачей суспензии крахмала при повышенном давлении в нагретую воздушную камеру [50]. Хоуриси [39] декстринизировал подкисленный крахмал, содержащий 45% влаги, пропуская его через три сушилки, в которых воздух был нагрет до надлежащей температуры. В первой сушилке подсушивали крахмал, во второй декстринизировали его при 149°С и в третьей охлаждали продукт, который затем собирали в пылевом коллекторе. Нойман [51] запатентовал использование диэлектрического нагревателя между тарелками конденсатора, предназначенного для декстринизации крахмала.

Общезвестным оборудованием для получения декстрина является емкость типа конвертора, в которой обрабатывают одновременно несколько сот килограммов крахмала. При обжарке масса подкисленного крахмала медленно размешивается с помощью горизонтального или вертикального мешального приводного механизма. Нагревание осуществляется по одному из четырех способов: а) с помощью парового змеевика в стенках и днище; б) циркуляцией горячего масла при высокой температуре; в) циркуляцией продуктов сгорания газа; г) пропусканием пара под давлением в рубашку аппарата.

Недостатками аппаратов этого типа является трудность установления однородной температуры в массе крахмала и медленная скорость его нагрева. При температуре 205°С крахмал загорается, поэтому продукт лучшего качества получают при более низких температурах. Скорость теплопередачи зависит от перемешивания.

Роу и Хейген [52] запатентовали способ усовершенствования паровой рубашки декстринизатора, имеющего вертикальный перемешиватель. Рубашка делится на многочисленные паровые каналы, каждый из которых имеет отверстия для входа пара и выхода конденсата, устроенных таким образом, что пар проходит непрерывный струей по всей длине каналов.

Филлипс [53] разработал непрерывный процесс декстринизации, в котором тонкий слой подкисленного крахмала с одинаковой скоростью пропускают на движущейся ленте через нагретые печи.

Позднее Старкле и Мейер [54] запатентовали процесс декстринизации крахмала в атмосфере, не содержащей окислителей, для предотвращения потемнения продукта. Такие условия создают с помощью вакуума или в атмосфере азота, сернистого газа, двуокси углерода или подобных им. Кислоту вводят в крахмал в виде тумана (пара) после частичного высушивания под вакуумом. На этой стадии можно добавлять и другие желаемые реагенты и в процессе декстринизации можно получить модифицированные продукты.

Зиглер и сотр. [55] предложили метод обжарки декстрина, в котором крахмал пропускают через нагретую спиральную трубу декстринизатора. Крахмал проходит через трубу с помощью виброустройства с частотой 1250 колебаний в минуту и амплитудой 2—4 мм. Декстринизированный крахмал разгружают из отверстия в конце аппарата.

Фредриксон [56] недавно декстринизировал крахмал в псевдооживленном слое, добавляя 1% фосфата кальция [57]. Заявители значительно усовершенствовали процесс декстринизации относительно времени реакции, ее контроля и качества получаемого продукта. При прохождении через оживленный слой можно регулировать кислотность, влажность и температуру продукта. Ввиду рециркуляции газа, регулирование можно производить в любой промежуток времени декстринизации. Согласно этому методу крахмал можно высушить, подкислить, декстринировать, нейтрализовать, охладить и довести до соответствующей влажности в одну операцию. Декстрин также можно смешать с любыми другими агентами за то же самое время.

Горнер [58] описал завод для непрерывного производства декстрина, который действует в Германии. Крахмал хранят в бункерах, из которых его пневматически подают в подкислители, где кислота вбрызгивается через турбинные сопла. Перемешанный подкисленный крахмал непрерывно подают на предварительное подсушивание под вакуумом, в результате которого содержание влаги уменьшается до 2—3%. Затем крахмал пневматически транспортируют в декстринизатор типа сушилки около 0,9 м в диаметре и около 6 м длины, вращающийся с частотой 3—12 об/мин, давление пара 0,8—1 МПа. После декстринизации продукт снова пневматически перемешают в холодильную башню, в которой он падает, а через него пропускают холодный воздух. Декстрин потом смешивают, просеивают и пропускают в течение определенного времени через башню-увлажнитель, в которой он находится в контакте с водяным туманом. После повторного просеивания его хранят в контейнерах.

VII. ПРИМЕНЕНИЕ

Применение декстринов зависит от способности их водных растворов образовывать пленки, связывать однородные и неоднородные поверхности. Обычно крахмалы образуют крепкие

пленки и имеют хорошую клеящую способность. Декстрины, несмотря на отсутствие присущей нативным крахмалам пленкообразующей способности, часто используют при приготовлении красок в качестве связующих и клеящих веществ. Относительно низкие вязкости декстринов позволяют использовать их при высоких концентрациях; в результате их высушенные пленки крепче и обеспечивают много большую клейкость, чем таковые из нативного крахмала. Устойчивость их растворов при высоких концентрациях намного выше, чем растворов исходного крахмала. Поэтому они легко образуют клеи. Полученный клей имеет намного лучшие рабочие свойства, чем приготовленный только из нативного крахмала. Растворимость в холодной воде у декстринов выше, чем у нативного крахмала, это позволяет использовать их там, где требуется частично или совершенно растворимое связующее.

В клееварении для приготовления жидких и сухих клеев используют достаточное количество белых декстринов, бритагумми и желтых декстринов. Эти продукты используют для проклейки внутреннего и внешнего шва конвертов, для наклейки бутылочных этикеток, клейкой ленты, почтовых марок, картонных ящиков и во многих других областях.

Многие из декстриновых клеев содержат добавки, изменяющие свойства растворов и пленок декстрина. Бура (тетраборат натрия) является одной из таких добавок, наиболее широко применяемых с декстрином. В зависимости от назначения и природы декстрина количество добавляемой буры составляет до 20% массы. Присутствие буры в таком количестве увеличивает вязкость растворов декстрина, их устойчивость и клеящую способность. Добавление буры снижает концентрацию, при которой декстриновые пленки теряют свободную воду и образуют гидрогель, повышает скорость, с которой декстриновый золь проявляет клейкость.

Действие буры обычно более заметно при низких уровнях добавок. Однако действие буры можно усилить добавлением едкого натра, при взаимодействии с которым бура превращается в метаборат натрия. При добавлении едкого натра происходит дальнейшее увеличение вязкости, стабильности и клеящей способности до тех пор, пока вся бура превратится в метаборат. Помимо увеличения вязкости и клеящей способности боратных декстринов при добавлении едкого натра также увеличиваются пропитывающая и склеивающая способности декстриновых клеев.

Сахар, кукурузная патока, глицерин и другие полигидроксильные соединения используют в декстриновых клеях для увеличения пластических свойств пленок и уменьшения их хрупкости при низкой влажности. Для уменьшения вязкости и устойчивости растворов декстринов иногда используют мочевины и дициандиамид.

Используют также при получении бумаги декстрины и гумми промежуточной и высокой вязкости, в основном для скрепления с бумагой пигментов, таких, как глина, в процессе окраски бумаги. При получении бумаги со специальным покрытием также используют окисленные, модифицированные кислотой, оксиэтилированные и расщепленные ферментами крахмалы. Выбор связующего вещества зависит от экономики и специальных требований процесса. Пиродекстрины используют при машинной проклейке, где требуется низкая вязкость и высокая связывающая способность к краскам. Их в основном используют при более высокой концентрации, чем другие типы связующих из крахмала. Керр и Шинк [59] показали, что при высоких концентрациях покрытий определенные виды пиродекстринов имеют преимущества перед другими типами производных крахмалов.

Декстрины используют в производстве стеклянного волокна, для шлихтования непосредственно после его образования экструзией расплавленного стекла через платиновые отверстия. Декстрин образует пленку, которая служит для волокна как бы футляром и предохраняет его от истирания. Белые декстрины используют при отделке тканей в текстильной промышленности, чтобы придать жесткость определенным типам волокон. При таком производстве предпочитают декстрины, так как их низкая вязкость позволяет применять высокие концентрации твердого вещества.

Существует много других отраслей промышленности, в которых используют декстрины в качестве связующих, например, при отливке стержней в литейном производстве, при приготовлении водных красок, при приготовлении агрегатов минералов, инсектицидов, брикетов и т. д.

Декстрины и бритиш гумми используют также в качестве загустителей для текстильных красок, которые состоят из водного раствора химикатов и красителей или пигментов. Бритиш гумми не только загущают краски, но также изменяют их реологические свойства, так что они быстро заполняют гравировку печатных валов или печатной сетки.

Растворимые в холодной воде декстрины используют в качестве носителей активных ингредиентов, таких, как пищевые порошки, где являются преимуществом их низкая вязкость и растворимость. Их также используют в качестве растворителей и носителей красящих веществ.

В фармацевтической промышленности белые декстрины используют как источник углеводного питания при приготовлении определенных антибиотиков ферментативным путем. Их применяют, когда необходимо медленное усвоение полисахарида в противоположность быстро усвояемым углеводам, таким, как D-глюкоза. Джонсон, Копселл и Черчилл [60] считают таким примером использование при ферментативном получении ниомицина. Декстрины предпочитают нативным и жидкокипящим

крахмалам там, где необходимо использование углеводов при высоких концентрациях и где высокая вязкость крахмалов мешает перемешиванию и аэрации питательных сред.

В целом традиционное использование декстринов продолжается, а число ассортимента новых продуктов, где они применяются, увеличивается. Во многих случаях это требует совершенно новых типов декстринов и комбинации их свойств. Чтобы удовлетворить эти требования, продолжаются исследования, направленные на получение новых продуктов и новых рынков.

VIII. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katz J. R. — «*Rec. Trav. Chim.*», 1934, 53, 555.
2. Katz J. R., Weidinger A. — «*Z. Physik. Chem., A.*», 1939, 184, 100.
3. Badenhuizen N. P., Katz J. R. — «*Z. Physik. Chem., A.*», 1938, 182, 73.
4. Brimhall B. — «*Ind. Eng. Chem.*», 1944, 36, 72.
5. Caesar G. V. In: «*Chemistry and Industry of Starch*». Под ред. R. W. Kerr 2nd Ed., Academic Press Inc., 1950, p. 353.
6. Ruggeberg H. — «*Staerke*», 1952, 4, 78.
7. Kerr R. W., Cleveland F. — «*Staerke*», 1953, 5, 261.
8. Frey A., Lottner E. — «*Staerke*», 1953, 5, 56.
9. Wolfrom M. L., Thompson A., Ward R. B. — «*Ind. Eng. Chem.*», 1961, 53, 217.
10. Thompson A. T., Wolfrom M. L. — «*J. Am. Chem. Soc.*», 1958, 80, 6618.
11. Wolfrom M. L., Thompson A., Ward R. B. — «*J. Am. Chem. Soc.*», 1959, 81, 4623.
12. Wolfrom M. L., Thompson A., Ward R. B. — «*J. Org. Chem.*», 1961, 26, 4617.
13. Parks W. G., Esteve R. M., Jr. Gollis M. H., Guercia R., Petrarca A. — «*Abstr. Papers, Am. Chem. Soc.*», 1955, 127, 6E.
14. Dimler J., Davis H. A., Hilbert G. E. — «*J. Am. Chem. Soc.*», 1946, 68, 1377.
15. Carvalho J. S., Prins W., Schuerch C. — «*J. Am. Chem. Soc.*», 1959, 81, 4054.
16. Mora P. T., Wood J. W. — «*J. Am. Chem. Soc.*», 1958, 80, 685.
17. Mora P. T., Wood J. W., Maury P., Young B. G. — «*J. Am. Chem. Soc.*», 1958, 80, 693.
18. Gerdes J. D., Lewis B. A., Smith F. — «*J. Am. Chem. Soc.*», 1957, 79, 4209.
19. Christensen G. M., Smith F. — «*J. Am. Chem. Soc.*», 1957, 79, 4492.
20. Christensen G. M., Thesis Ph. D. Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn., 1957; «*Dissertation Abstr.*», 1959, 19, 2450.
21. Smith L. E. Morris S. G. — «*Ind. Eng. Chem.*», 1944, 36, 1052.
22. Morris S. G. U. S. Patent 2 359 378 (1944); «*Chem. Abstr.*», 1945, 39, 832.
23. Browing W., Barlow J. S. U. S. Patent 773 469 (1904).
24. Fielding A. Brit Patent 22 455 (1910).
25. Lenders A. W. H. U. S. Patent 1 305 291 (1919); «*Chem. Abstr.*», 1919, 13, 2143.
26. Gore H. C. U. S. Patent 1 335 162 (1920); «*Chem. Abstr.*», 1920, 14, 1617.
27. Berquist C. U. S. Patent 1 851 749 (1932); «*Chem. Abstr.*», 1932, 26, 3135.
28. Fuller A. D. U. S. Patent 1 937 752 (1933); «*Chem. Abstr.*», 1932, 28, 1214.
29. Fuller A. D. U. S. Patent 1 942 544 (1934); «*Chem. Abstr.*», 1934, 28, 1888.
30. Kerr R. W. U. S. Patent 2 108 862 (1938); «*Chem. Abstr.*», 1938, 32, 3188.
31. Bulfer A. J., Gapen C. C. U. S. Patent 2 287 599 (1942); «*Chem. Abstr.*», 1943, 37, 280.
32. O'Neill C. Brit. Patent 1 861 (1858).
33. Kerr R. W. U. S. Patent 2 503 053 (1950); «*Chem. Abstr.*», 1950, 44, 6180.

34. Staerkle M. A., Meier E. U. S. Patent 2 698 937 (1955); «Chem. Abstr.», 1955, 49, 4315.
35. Bloede V. G. U. S. Patent 536 260 (1895).
36. Clegg J. E. U. S. Patent 2 127 205 (1938); «Chem. Abstr.», 1938, 32, 8183.
37. Caesar G. V. U. S. Patent 2 131 724 (1938); «Chem. Abstr.», 1938, 32, 9341.
38. Brindle R. G. U. S. Patent 1 505 696 (1924); «Chem. Abstr.», 1924, 18, 3290.
39. Horesi A. C. U. S. Patent 2 274 789 (1942); «Chem. Abstr.», 1942, 36, 4366.
40. Stutzke R. W. G. U. S. Patent 1 320 719 (1919); «Chem. Abstr.», 1920, 14, 231.
41. Singer P. A. U. S. Patent 1 564 979 (1925); «Chem. Abstr.», 1926, 20, 516.
42. Fetzer W. R., Crosby E. K., Fullick R. E. «Anal. Chem.», 1952, 24, 1671.
43. Schoch T. J., Jensen C. C. — «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 1940, 12, 531.
44. Caesar G. V., Cushing M. I. — «Ind. Eng. Chem.», 1939, 31, 921.
45. Kerr R. W. «Paper Trade J.», 1942, 115, 30.
46. Fielding A. Brit. Patent 20 488 (1907).
47. Merrill J. J. U. S. Patent 1 428 604 (1922); «Chem. Abstr.», 1922, 16, 3771.
48. Merrill J. J. U. S. Patent 1 425 497 (1922); «Chem. Abstr.», 1922, 16, 3410.
49. Bode H. E. U. S. Patent 2 156 488 (1939); «Chem. Abstr.», 1939, 33, 6084.
50. Stutzke R. W. G. U. S. Patent 1 516 512 (1924); «Chem. Abstr.», 1925, 19, 416.
51. Neuman S. U. S. Patent 2 494 191 (1950); «Chem. Abstr.», 1950, 44, 2780.
52. Rowe W. J., Hagen C. U. S. Patent 2 332 345 (1943); «Chem. Abstr.», 1944, 38, 1660.
53. Phillips N. C. U. S. Patent 1 894 570 (1933); «Chem. Abstr.», 1933, 27, 2599.
54. Staerkle M. A., Meier E. U. S. Patent 2 698 818; «Chem. Abstr.», 1955, 49, 4314.
55. Ziegler C., Kohler R., Rugeberg H. U. S. Patent 2 818 357 (1957); «Chem. Abstr.», 1958, 52, 12438.
56. Fredrickson R. E. C. U. S. Patent 2 845 368 (1958); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 2658.
57. Fredrickson R. E. C. U. S. Patent 3 003 894 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 2624.
58. Goerner A. — «Staerke», 1960, 12, 365.
59. Kerr R. W., Schink N. F. — «Paper Trade J.», 1945, 120, 145.
60. Johnson L. E., Koepsel H. J., Churchill B. W. U. S. Patent 2 957 810; «Chem. Abstr.», 1958, 52, 9526.