

ПРОИЗВОДСТВО И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЦЕТАТОВ  
КРАХМАЛА*Л. Г. КРУГЕР И М. В. РУТЕНБЕРГ*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

По эфирам и, в частности, по ацетатам крахмала имеется обширная информация, включающая методы приготовления, свойства, возможности использования [1—5]. В данной главе приводится обзор и обсуждение отдельных литературных источников с промышленной точки зрения.

Поскольку крахмал является природным полимерным веществом, дать полное определение ацетилованному крахмалу можно лишь при условии, если описан вид исходного крахмала и условия его обработки. Таким образом, полная характеристика ацетата крахмала включает следующее: источник крахмала, его физические свойства, вид крахмала или фракции крахмала, степень замещения СЗ, степень полимеризации СП и распределение по молекулярной массе; присутствие примесей или связанных веществ, таких, как белки, жирные кислоты и фосфор; обработка другого типа, например окисление или декстринизация. К сожалению, авторами не всегда приводятся сведения об образце полностью.

Известно, что ацетилованный крахмал не является химически чистым индивидуальным соединением, а представляет собой смесь продуктов с отличающимися свойствами. Степень замещения в них может достигать максимальной величины — 3 молей уксусной кислоты на моль D-глюкопиранозной единицы (ангидроглюкозная единица, АГЕ). Это означает, что ацетилованы все три свободные гидроксильные группы в каждом элементарном звене. Триацетат крахмала (СЗ-3), теоретически содержащий 44,8% ацетильных групп по массе безводного остатка глюкозы, близок к химически чистому соединению. Однако триацетат может быть приготовлен как из крахмала, так и из отдельной его фракции, а также может отличаться и по ряду других признаков, о которых говорилось выше [5—8]. Аналогичные соображения справедливы для моно- и диацетата, содержащих 21,1 и 35,0% ацетильных групп соответственно.

Промышленное значение ацетатов крахмала определяется главным образом устойчивостью водных клейстеров. Принято считать, что тенденция водных растворов крахмала к повышению вязкости и в конечном итоге образованию студня объясня-

ется ассоциированием амилозных молекул, поэтому обработка крахмала таким способом, как ацетилирование, задерживает кристаллизацию или ретроградацию, что должно способствовать устойчивости крахмальных зольей. Ацетилирование также препятствует или сводит к минимуму ассоциацию наружных разветвлений амилопектина. Это явление имеет практическое значение во многих отраслях промышленности, в том числе и пищевой, поскольку может служить причиной помутнения и синерезиса водных дисперсий амилопектиновых крахмалов. Так как достаточно уже небольших по массе количеств ацетильных групп в крахмале, чтобы добиться эффекта устойчивости золя, то ацетаты крахмала, получаемые в промышленности, обычно имеют степень замещения менее 0,2 (5% ацетила) и в основном сохраняют форму зерен. Продаются ацетаты крахмала низкой степени замещения по цене, соответствующей их свойствам, при этом они конкурируют с другими веществами с аналогичными свойствами (некоторыми производными крахмала).

Значительный интерес представляют ацетаты крахмала со степенью замещения 2—3. Особенно интересен ацетат амилозы благодаря растворимости в органических растворителях, термопластичности и определенным свойствам пленки. В противоположность большому масштабу производства ацетатов целлюлозы крахмалоацетаты высокой степени замещения не выпускаются промышленностью. Несмотря на то что свойства их сходны, остаются неизвестными те преимущества ацетатов амилозы высокой степени замещения, по которым они могли бы экономически конкурировать с ацетатом целлюлозы. Если бы ацетаты амилозы высокой степени замещения были так же съедобны и их усвояемость была бы такой же как амилозы и ацетатов амилозы низкой степени замещения, они имели бы явное преимущество, например, при изготовлении особой упаковки и оболочек в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Эта область применения еще не изучена полностью и, может быть, станет темой исследований свойств ацетатов крахмала. Заинтересованность промышленности в ацетатах крахмала высокой степени замещения могут стимулировать либо сколько-нибудь значительные изменения в запасах целлюлозной пульпы или в спросе производных целлюлозы, или же открытие новой технологии, которая благоприятствовала бы этому типу производных крахмала.

## **II. ПРИГОТОВЛЕНИЕ**

### **1. Общие сведения**

Выбор метода ацетилирования крахмала для ведения производственного процесса в большом масштабе требует учета физических и химических свойств исходных материалов, основных

и побочных продуктов, особенностей технологического процесса и вопросов экономики, связанных с поставкой сырья и сбытом продукта.

Выбор типа крахмала для ацетилирования определяется главным образом теми свойствами, которые требуется придать продукту, а кроме того стоимостью крахмала, которая отражает доступность его и легкость обработки. В промышленности обычно используют крахмалы картофельный, тапиока, кукурузный или сорго, в двух последних случаях как обычных видов, так и восковидных. Ацетилированию может предшествовать предварительная обработка исходного крахмала. Например, для получения продуктов более низкой вязкости исходный крахмал может быть окислен или слегка гидролизован промышленным способом до «жидкокипящего» крахмала. Иногда поперечносвязанный крахмал в виде зерен со слегка уменьшенной или ингибированной степенью набухания оказывается наилучшим исходным материалом для получения конечного продукта с заданными свойствами.

В других случаях, чтобы придать ацетатам особые свойства, возможно использование фракций крахмала амилозы или амилопектина.

В настоящее время в США в промышленных масштабах производят крахмалоацетаты низкой степени замещения из крахмала обычной или восковидной кукурузы. Эти крахмалы можно ацетилировать «в потоке» водной суспензии или «крахмальном молоке», получаемом в процессе производства крахмала. При необходимости можно суспендировать в воде сухой крахмал, например, тапиока или картофеля, затем подвергать ацетилированию. Наиболее предпочтительным исходным материалом является крахмал в форме зерен, поскольку он нерастворим в воде при обычных температурах (ниже  $50^{\circ}\text{C}$ ), может подвергаться ацетилированию в водной суспензии при высоком содержании сухих веществ (до 44%) и отмывается от солей; такой крахмал легко извлекается путем фильтрации и высушивания. В тех случаях, когда потребитель заинтересован в крахмале, предварительно клейстеризованном (набухающем в холодной воде), то после промывания крахмалоацетата его клейстеризуют и высушивают на горячих вальцах или клейстеризуют в непрерывно действующих клейстеризаторах и затем высушивают распылением. Но если в качестве исходного материала используется предварительно клейстеризованный крахмал (набухающий в холодной воде), возникают различные осложнения из-за высокой вязкости водного раствора, трудности удаления солей, побочных продуктов и большого количества воды в процессе сушки.

При выборе реагента для промышленного процесса ацетилирования крахмала основное внимание уделяют реакционной способности реагента и, следовательно, условиям реакции. К условиям реакции относятся также подбор катализатора

и рН среды. Количественные соотношения системы реагент — катализатор — растворитель известны главным образом для лабораторного приготовления продуктов со степенью замещения 2—3. При этом используются следующие реагенты: уксусная кислота [9, 10], уксусный ангидрид [5, 8, 11—14], винилацетат [15—17] и кетен [18—20]. Часто для повышения реакционной способности нативного крахмала его необходимо активировать.

Все виды обработки при активации вызывают разрушение крахмальных зерен в различных пределах от частичного набухания зерен до полной клейстеризации [1—3, 5, 21]. Если работают с отдельными фракциями (амилозой или амилопектином), активирование проводят для разрыва межмолекулярных водородных связей. Повторную ассоциацию дезорганизованных молекулярных структур можно предотвратить, если высушивание проводить не из гидратированного состояния.

Обычно вместо воды для промывания используют органические растворители, такие, как уксусная кислота, спирт или пирдин.

Во всех реакциях крахмала необходимо учитывать влияние обработки, проведенной с целью активирования, условий реакции, реагентов и катализаторов на гидролиз и деструкцию полимера крахмала. С точки зрения применения в промышленности такая деполимеризация или модификация может быть желательной, приемлемой или недопустимой в зависимости от свойств, которые должен иметь продукт. При выборе реагента и метода приготовления в масштабе промышленного процесса учитываются все возможные факторы. Можно упомянуть о тех из них, которые связаны с промышленным ацелированием крахмала. При получении крахмалацетатов, предназначенных для пищевых целей, реагенты и растворители, используемые в процессе ацелирования, не должны давать вредных продуктов. В США и некоторых европейских странах на отдельные виды модифицирования крахмала требуется согласие государственной организации. В США разрешено использование уксусного ангидрида или винилацетата без особых ограничений для приготовления крахмалацетатов, применяемых в пищевых продуктах [22]. Использование других соединений, других условий реакции или более высокой степени ацелирования с допустимыми реагентами требует специального разрешения соответствующей организации.

Проблемы, связанные с выбором реагентов и растворителей, осложняются, если производство ведется в большом масштабе. В подобных случаях свойства этих веществ являются решающими при выборе технологического процесса, проекта и режима эксплуатации завода. Содержание легколетучих химикатов в воздухе допустимо в небольших количествах из-за токсичности, воспламеняемости, взрывоопасности. Наряду с этим возникает ряд вопросов, связанных с возвратом или удалением реагента,

побочных продуктов, растворителей. Если ацетилирование происходит в среде органического растворителя, необходимо его экономить, возвращая для повторного использования. При образовании больших количеств побочных продуктов одинаково важными проблемами являются возврат продуктов и необходимость до минимума снизить потери. Например, в реакции ацетилирования уксусный ангидрид образует до 60% от своей массы в качестве побочного продукта уксусную кислоту. При получении триацетата крахмала уксусного ангидрида требуется, по крайней мере, в два раза больше, чем крахмала, превращается он в основном в побочный продукт — уксусную кислоту, масса которой эквивалентна массе исходного крахмала.

## 2. Уксусная кислота

Разбавленная уксусная кислота оказывает слабое действие на крахмал. В некоторых ранних работах [23] показано, что крахмал может быть ацетилирован путем нагревания с относительно небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, при этом степень ацетилирования повышается с увеличением продолжительности реакции и массового соотношения уксусная кислота — крахмал (табл. 25).

Таблица 25  
Ацетилирование крахмала ледяной уксусной кислотой [23]

Уксусная кислота, г на 100 г крахмала	Продолжительность реакции при 118°С, ч	Содержание ацетиль- ных групп, %
25	13	4,7
50	5	3,0
50	13	6,0
100	5	3,4

Эти продукты существуют в виде явных зерен и потому неразстворимы в холодной воде, но растворяются при нагревании до 95—100°С. Если высушить раствор на стеклянной пластине, образуется прозрачная эластичная пленка.

При нагревании сухого крахмала с большим избытком ледяной уксусной кислоты с увеличением продолжительности реакции образуется постепенно все больше ацетильных групп; как показано на рис. 40, скорость ацетилирования больше при температуре 118°С — кипение с обратным холодильником, чем при 90°С [9, 10]. Если проводить реакцию при 118°С, то крахмал растворяется в реакционной смеси примерно через 18 ч. Полное ацетилирование (44,8%) не достигается и после 620 ч. Продукты, полученные при температуре 90°С, полностью ра-

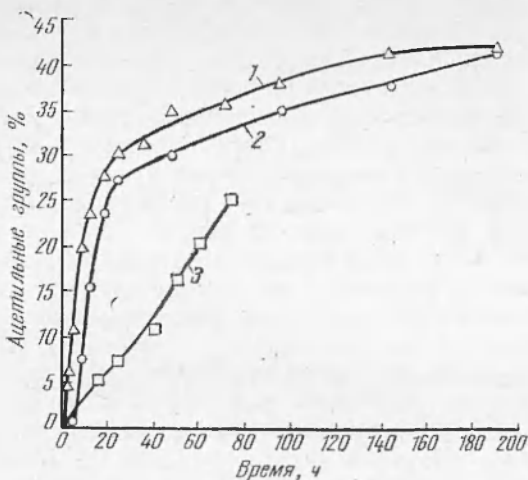


Рис. 40. Влияние времени и температуры на содержание ацетильных групп при ацетилировании крахмала ледяной уксусной кислотой [9, 10]:

1 — массовое соотношение крахмала и уксусной кислоты 20 : 1. Вода, удаленная выпариванием, заменяется эквивалентным объемом уксусной кислоты. Реакция проводилась при температуре 118° С. Через 296 ч содержание ацетильных групп составило 44%; 2 — то же, что и в 1, с 0,9% ацетата натрия по массе крахмала. Через 384 ч содержание ацетильных групп составило 43,3%; 3 — сухой крахмал в большом избытке ледяной уксусной кислоты при температуре 90° С.

створимы в воде и нерастворимы в спирте при комнатной температуре; они деструктивны [4, 9]. Ацетат натрия замедляет процесс (рис. 40).

В начале XX в. выпускались продукты, известные в Англии под названием «фекулеза» [9]. Эти продукты, содержащие 0,7—2,9% ацетильных групп, готовились при нагревании сухого крахмала (максимум 3—4% влаги) с ледяной уксусной кислотой (10—100% по массе крахмала) в течение 8 ч при 90° С или 2—3 ч при 120° С. Реакцию контролировали по выходу продукта, нерастворимого в холодной воде так, чтобы избыток кислоты можно было отмыть декантацией. При диспергировании клейстеризацией в кипящей воде гранулированного крахмалацетата образуется прозрачный стабильный студень. При обработке крахмала картофеля, тапиока, кукурузы, риса, саго и пшеницы изменяли температуру, продолжительность процесса, количество минеральной кислоты, добавляемой к ледяной уксусной кислоте, чтобы получить серию продуктов, отличающихся по вязкости и свойствам пленки. Такого типа продукты использовали в качестве заменителя желатина и полисахаридных клеев в отделке тканей, при проклейке бумаги, а также в качестве загустителя в кондитерской промышленности.

Ледяная уксусная кислота, как оказалось, пригодна для получения частично деструктивированных крахмалоацетатов низкой

степени замещения, но не эффективна для получения ацетатов со степенью замещения 2—3. Приготовление в большом масштабе продуктов со степенью замещения до 1 (21% ацетильных групп), по-видимому, возможно, поскольку такие продукты еще можно извлечь центрифугированием [10]. Однако удаление остатка уксусной кислоты становится экономической проблемой. Методика «сухого нагревания» для «фекулезы», вероятно, не может в настоящее время конкурировать с другими методами приготовления ацетатов низкой степени замещения, поскольку высушивание проводится и перед и после реакции ацетилирования, а поэтому трудно предотвратить деструкцию.

### 3. Уксусный ангидрид

Уксусный ангидрид чаще других выбирают для ацетилирования крахмала. Причем его используют отдельно или с катализаторами [9, 24], а также в сочетании с уксусной кислотой [14, 19, 25, 26], пиридином [5, 8, 12, 13] и в водном растворе щелочи [11, 12, 27].

а). Неразбавленный уксусный ангидрид. Уксусный ангидрид при комнатной температуре не ацетирует нативный крахмал, который предварительно не подвергался той или иной обработке с целью активации. При повышенных температурах (90—140° С) ацетилирование сопровождается деструкцией [4, 9]. Через 8 ч при температуре около 140° С получают только 1,8% ацетильных групп, через 15 ч количество их возрастает до 8,7, а через 74 ч — до 34%. В противоположность этому ледяная уксусная кислота является лучшим ацетилирующим агентом, если она одна воздействует на необработанный крахмал при температуре 118° С (рис. 40).

Уксусный ангидрид применяли для ацетилирования крахмала с кислыми катализаторами [1, 4, 28]. В большинстве случаев ацетилирование сопровождалось заметной деструкцией. Катализаторами были серная кислота и галогеноводороды.

Различия между реакционной способностью активированных и неактивированных крахмалов не было замечено при использовании уксусного ангидрида и катализатора, которым была 5%-ная серная кислота [29]. Картофельный крахмал, предварительно активированный путем клейстеризации и осажденный спиртом, растворяют в ацетилирующей смеси в течение дня, при этом получают продукт, содержащий 44,9% ацетильных групп и растворимый в спирте. В то же время необработанный картофельный крахмал ацетируется весьма слабо; через 6 дней он остается примерно на 80% неизменным. Поведение рисового, пшеничного и кукурузного крахмала аналогично, за исключением того, что необработанные крахмалы растворяются через 3 дня. Во всех приведенных случаях происходит значительная деструкция. В качестве катализатора при ацетилировании куку-

рузного крахмала уксусным ангидридом использовался ацетат натрия, получаемый продукт содержал 43,5% ацетильных групп через 4 дня; фракционированием установлена неравномерность ацетилирования и некоторая деструкция [30].

Как свидетельствуют авторы, уксусный ангидрид с катализаторами (ацетат натрия и ацетоамид) образует ацетаты со степенью замещения 2,5—2,8 [31]. Крахмал ацетируют уксусным ангидридом при температуре 10—15°С в жидкой двуокиси серы под давлением. Утверждается, что эта методика обеспечивает более быструю и однородную этерификацию [32]. При нагревании крахмала с 10—20% влаги в уксусном ангидриде отдельно или в смеси с инертным органическим растворителем при рН в пределах 2,5—5 образуются ацетаты со степенью замещения ниже 0,1 [24], сохраняя форму зерен.

б) **Уксусный ангидрид и уксусная кислота.** Смесь уксусный ангидрид — уксусная кислота получила заслуженное внимание как ацетилирующая система, она, по крайней мере, единственная рекомендуется для промышленного осуществления процесса [21].

При низкой температуре без катализатора реакция с кукурузным крахмалом протекает медленно, через 6 ч при температуре 50°С образуется 4,1% ацетильных групп (табл. 26) [2, 19]. Однако в присутствии 1% серной кислоты реакция протекает значительно быстрее, в этих же условиях образуется 40,9% ацетильных групп.

Таблица 26

Влияние кислого катализатора и температуры при ацетилировании [19]

Температура, °С	Количество ацетильных групп, %*			
	Серная кислота, %			
	0	1	5	10
0	2,1	6,4	7,2	11,9
10	3,1	6,2	8,5	13,3
20	3,5	8,0	12,0	17,0
30	3,8	16,2	22,0	25,6
40	4,0	-19,4	—	37,5
50	4,1	40,9	—	—

\* 25 г кукурузного крахмала обрабатывали 25 мл уксусного ангидрида в течение 30 мин, затем добавляли по 100 мл уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты вслед за серной кислотой, разбавленной 45 мл ледяной уксусной кислоты. Время реакции 6 ч.

Установлено, что скорость ацетилирования растет с повышением температуры и концентрации кислого катализатора. Дополнительные экспериментальные данные показывают, что после ко-

роткого периода индукции скорость становится относительно быстрой вплоть до достижения содержания ацетильных групп 35—40%, после этого она начинает понижаться. При этом имеет место деструкция крахмала, которая возрастает с повышением концентрации кислоты, температуры и времени. Обращает на себя внимание факт, что после 24 ч реакции при температуре 20—40° С в присутствии 1% серной кислоты содержание ацетильных групп становится больше, чем у триацетата (теоретическое значение 44,8%). Это указывает на присутствие олигосахаридов с большим количеством концевых групп и имеющих более, чем три гидроксила для этерификации.

В противоположность результатам, полученным при низкой температуре без катализатора (табл. 26), крахмал быстро ацетируется в смеси уксусный ангидрид — уксусная кислота при температуре 118° С без катализатора [19]. Так, если высушенный кукурузный крахмал выдерживают до 40 ч в ледяной уксусной кислоте при температуре 118° С, то сначала скорость ацетилирования остается низкой до тех пор, пока содержание ацетильных групп не достигает 4% (1,5—2 ч), затем ацетилирование происходит чрезвычайно быстро (34,5% ацетильных групп через 4 ч) с последующим замедлением. Содержание ацетильных групп достигает 44,2% через 40 ч. Вязкая реакционная смесь становится прозрачной, когда количество ацетильных групп достигает примерно 36%. Продукты извлекают осаждением или выщелачиванием в воде. Большой избыток ангидрида излишен. Подходящими катализаторами для этих систем были серная кислота, ацетат натрия, хлорид цинка и *n*-толуолсульфоновая кислота. Наиболее эффективная серная, затем *n*-толуолсульфоновая кислота. В обоих случаях имеет место значительная деструкция, как это показано, при больших значениях ацетильных чисел — соответственно 52,2 и 53,0%. Два других приведенных соединения вызывают меньшую деструкцию и проявляют некоторое каталитическое действие.

Тридуэй [25] установил, что почти полное ацетилирование крахмала уже возможно примерно через 9 ч при температуре около 95° С, когда используется смесь уксусного ангидрида и уксусной кислоты, с примесью 0,2% перхлорной и 0,6% серной кислоты, рассчитанных по массе крахмала. Предпочтительным соотношением уксусного ангидрида и уксусной кислоты (уксусная кислота образуется и при реакции уксусного ангидрида с влагой крахмала) является 1 : 1, но возможны и соотношения от 1 : 1,5 до 1,5 : 1. Описанным способом были этерифицированы кукурузный, картофельный крахмал, а также крахмал тапиоки, пшеницы и риса. Цезар [26] использовал четырехкратное количество 85%-ной фосфорной кислоты для диспергирования кукурузного крахмала перед проведением реакции со смесью уксусного ангидрида — уксусной кислоты с соотношением 60 : 40 при повышенной температуре (105° С) и в присутствии следов

катализатора серной кислоты. Он получил содержание ацетила 43,9% через 5 мин от начала реакции.

Недавно сообщалось об исследованиях, цель которых — разработка процесса, пригодного для промышленности: в данном случае проводили обработку активированных полисахаридов смесью уксусный ангидрид — уксусная кислота с кислым катализатором по методу, аналогичному тому, который применяют для целлюлозы [21].

Ступенями активации являлись в данном случае набухание фракций крахмала в холодной воде и последующая дегидратация путем многократного промывания продукта уксусной кислотой. Для активирования можно использовать также водный раствор уксусной кислоты, содержащий до 40% воды. Это могло бы быть полезным, поскольку позволяет использовать фильтрат, получаемый после осаждения триацетата. При минимальной деструкции ацетилирование проводят при 28—32°С в течение 4—6 ч, получают триацетат амилозы или амилопектина. Если проводить ацетилирование при температуре выше 32°С, даже короткое время, происходит значительная деструкция.

Крахмал нативный в виде зерен холодной водой не активируется из-за того, что зерна практически не набухают. Однако, когда для активации применяют теплую воду с температурой чуть ниже, чем температура клейстеризации картофельного крахмала, вышеприведенную методику не изменяют и крахмал легко ацетируется в триацетат при температуре 30°С. Полученный результат (здесь использован реагент уксусный ангидрид — уксусная кислота с серноокислым катализатором) можно сравнить с данными, приведенными в табл. 26 [19]. Здесь кукурузный крахмал, предварительно обработанный уксусным ангидридом, дает выход 10—20% ацетила через 6 ч при температуре 20—30°С; но если эта методика применяется для картофельного крахмала, то и через 5 ч не вводят ацетильные группы. Это указывает на то, что активация водой эффективна, несмотря даже на то, что зерна не клейстеризованы [21].

Промышленное приготовление крахмалацетатов высокой степени замещения с применением уксусного ангидрида — уксусной кислоты оказывается предпочтительнее, чем с реагентами уксусный ангидрид — пиридин, описание которых приводится ниже, в разд. II.3.в. Уксусная кислота — менее дорогой реагент и одновременно менее неприятный в обращении, чем пиридин. Хотя метод с пиридином отличается быстротой, однако в методе с уксусной кислотой возможно повторное использование реагента, что делает метод менее дорогим. Несмотря на то что уже прошло около десяти лет с момента опубликования метода с применением пиридина, до сих пор не получают крахмалацетат по этому способу.

Для этерификации картофельной амилозы смесью уксусного ангидрида — уксусной кислоты Панзер [14] использовал в ка-

честве катализатора смолу полистиролсульфоновой кислоты. Сообщено, что ацетилирование проведено до степени замещения 2,8, без сильной деструкции, что видно из сравнения величины вязкости этого продукта с таковой для продукта, полученного ангидрид-пиридиновым методом. Картофельную амилозу активировали путем суспендирования в воде в течение 16 ч при комнатной температуре, затем воду заменяли на ледяную уксусную кислоту, как было описано выше [21]. После этого амилозу суспендировали в растворе уксусный ангидрид — уксусная кислота; добавляли около 30% ионообменной смолы (по массе крахмала) и реакция длилась 1 неделю при комнатной температуре, либо 3—4 ч при температуре 60—90°С. Реакционную смесь, содержащую растворенный ацетат амилозы, переливали в лед и воду, чтобы осадить продукт. Смолу можно использовать повторно без регенерации.

**в) Уксусный ангидрид—пиридин.** Наиболее часто при ацетилировании крахмала в лаборатории используют смесь уксусный ангидрид — пиридин [12], дающую высокую степень замещения с минимальной деструкцией [1]. Имеется сообщение [5], что в зернах необработанного крахмала, приведенного в контакт с уксусным ангидридом в пиридине, за 5 месяцев при температуре 20°С не обнаружили следов реакции. Крахмал следует предварительно обработать, чтобы разрушить структуру зерен (или ассоциативные связи в выделенной амилозе) для получения тонко раздробленного пористого вещества. Пиридин при температуре 115°С в течение 1 ч вызывает активацию крахмала без клейстеризации зерен [33]. Другой метод [5] предполагает клейстеризацию крахмала при нагревании в 60%-ном растворе пиридина, испарение пиридин-водной азеотропной смеси (температура кипения 93°С); дистилят заменяется 100%-ным пиридином после того, как азеотроп удален. При этом наблюдается значительная клейстеризация, когда температура достигает 80—90°С, однако последние следы азеотропа удаляются лишь при достижении температуры 115°С. При данной температуре добавляют уксусный ангидрид и реакцию оканчивают приблизительно через 5 мин при температуре 115°С, когда образуется прозрачный, чистый, окрашенный в светло-желтый цвет студень. Общего времени реакции 1 ч достаточно для полного ацетилирования крахмала. Таким путем можно приготовить как триацетаты картофельного, пшеничного, кукурузного, рисового крахмала, так и амилозы кукурузного крахмала. В этой методике соотношение крахмала и жидкости определяют механическими характеристиками аппаратуры для реакции. Реакционная смесь с 10%-ной концентрацией крахмала является максимально управляемой в стеклянных лабораторных аппаратах; однако концентрацию крахмала можно довести до очень высокой (50%), если использовать тестомесильное оборудование [5].

Другие методы активации [8, 12, 34] включают разрушение крахмальных зерен нагреванием их в воде при температуре 95—100°С и высокой скорости перемешивания. Затем крахмал осаждают спиртом, промывают и высушивают в условиях пониженного давления. Как сообщают [8], приготовление крахмала по этому методу способствует более легкой этерификации при использовании реакционной системы уксусный ангидрид — пиридин, чем в случае применения метода Мюллен и Паксю [5].

Процесс ацетилирования крахмала, зерна которого дезорганизованы, происходит быстро при температуре 100°, через 1,5—3 ч количество ацетильных групп достигает 44,8% [1, 34]. Содержание влаги при этом допускается до 3%, чтобы до минимума снизить гидролиз. Наилучшим соотношением уксусного ангидрида, пиридина, крахмала является, очевидно, следующее: 3,2:3,7:1. При ацетилировании амилозы большой избыток пиридина оказывает отрицательное воздействие [8].

В некоторых работах было предложено изменить систему уксусный ангидрид — пиридин, для этого крахмал диспергируют в формамиде при температуре 65°С в течение 1 ч, затем добавляют пиридин и уксусный ангидрид [35]. При обработке картофельного крахмала таким методом в результате реакции при температуре 40°С через 5 ч получают продукт, содержащий 41,9% ацетильных групп. Амилопектиновую и амилозную фракции обрабатывают аналогично, но после активации в воде или щелочи и осаждения спиртом [36]. Обработанный таким способом амилопектин содержал 40% ацетильных групп, для получения триацетата необходима повторная обработка смесью уксусный ангидрид — пиридин. При ацетилировании амилозы таким же методом (однократная обработка) получают продукт с содержанием 39% ацетильных групп, однако для получения триацетата и здесь нужна двойная обработка [36].

Если используют методику диспергирования в формамиде, то смесью уксусный ангидрид — пиридин амилозу ацетируют при температуре 60°С через 12 ч с выходом триацетата или ацетата со степенью замещения 2,5, если обработка ведется при температуре -10°С в течение 16 ч [38]. Результаты определения молекулярной массы показывают, что если ацетилирование проводится в данной системе при температуре выше 0°С, определенно имеет место деструкция, даже если при повторном ацетилировании поддерживалась нулевая температура. Некоторая деструкция может иметь место и при ацетилировании в условиях температуры ниже 0°С.

Известен вариант, когда исключается из процесса пиридин [39]. В этом случае кукурузный крахмал диспергируют при температуре 70—80°С в течение 1 ч в формамиде, содержащем ацетат калия, и затем обрабатывают уксусным ангидридом при температуре 70°С в течение 2—3 ч, в результате получают диацетат (33,7% ацетильных групп).

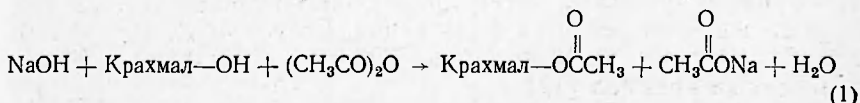
Был предложен также двухступенчатый метод [10]. Он включает 24-часовую реакцию в ледяной уксусной кислоте с последующим добавлением пиридина и уксусного ангидрида для получения триацетата.

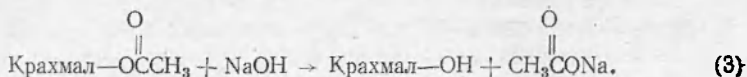
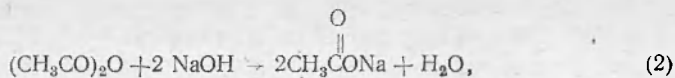
Систему уксусный ангидрид — пиридин можно использовать для приготовления крахмалацетатов с широким диапазоном степени замещения, при этом необходимо контролировать продолжительность реакции, температуру, концентрацию уксусного ангидрида. Названную систему применяют в промышленных производственных процессах, однако высокая стоимость пиридина и его очистки ограничивает использование системы для получения производных с более высокой степенью замещения.

Эффективность процесса возврата пиридина является решающим экономическим фактором. Мюллен и Паксю [5, 13] предложили способы приготовления ацетата крахмала и возврата пиридина. Способы основаны на проведении пиридиназеотропной активации крахмала, ацелирования уксусным ангидридом — пиридином до образования продукта со степенью замещения 3, после чего ацетат крахмала осаждают и промывают в воде; из разбавленного водного раствора пиридина, получаемого на ступенях осаждения и промывки, извлекают пиридин. Для извлечения пиридина вводят известь, чтобы превратить соль пиридиновой кислоты в пиридин, затем перегоняют водно-пиридиновый азеотроп (который может разлагаться при высаливании), растворитель экстрагируют или проводят тройную перегонку с бензолом. Эту методику до сих пор не используют в промышленности по причине высокой стоимости производства по сравнению с полезными свойствами продукта.

г) Уксусный ангидрид—диметилсульфоксид. Амилозу, диспергированную в диметилсульфоксиде, ацелируют уксусным ангидридом при использовании в качестве кислотного акцептора триэтиламина, получая продукт со степенью замещения до 0,08 [40].

д) Уксусный ангидрид — водный раствор щелочи. Известны работы, в которых описано приготовление крахмалацетатов в виде зерен путем реакции крахмала в водной суспензии с ангидридами органических карбоксильных кислот в щелочной среде [11, 12]. Успех ацелирования зависит от того, поддерживаются ли условия, которые благоприятствуют ацелированию [уравнение (1)] и препятствуют гидролизу ангидрида [уравнение (2)] при незначительном гидролизе ацетата крахмала [уравнение (3)]:





В данном случае необходим тщательный контроль величины рН от 7 до 11. Регулировать нужную величину рН можно путем добавления поочередно соответствующих порций щелочи и ангидрида к водной суспензии крахмала (тогда рН попеременно повышается до 11 и падает до 7) до тех пор, пока не будет добавлено необходимое количество ангидрида. По другому методу одновременно добавляют ангидрид и щелочь, регулируя количество таким образом, чтобы поддержать рН между 7 и 9. Гидроокись натрия наиболее подходящий реагент, но подходят также и карбонат натрия, тринатрийфосфат, гидроокись кальция. Лучше проводить реакцию при комнатной температуре (25—30° С), однако она может быть осуществлена и при температуре 10 или выше 30° С. При более высоких температурах может увеличиться скорость гидролиза ангидрида и эфира, и это повлияет на реакцию ацелирования. Оптимальным значением рН для ацелирования уксусным ангидридом при комнатной температуре в водном растворе щелочи является 8—8,4 [12]. Оптимум рН для ацелирования зависит от температуры: при 35° С оптимум примерно 7, при температуре ниже 20° С он может быть выше 8,4.

Поддерживают рН добавлением 3%-ного раствора гидроокиси натрия. Применение раствора щелочи более высокой концентрации может стать причиной частичной клейстеризации зерен крахмала, приводящей к затруднениям при фильтрации. Предполагают, что эффективность реакции около 70%.

Поскольку принято получать крахмал в виде зерен, то степень замещения приходится ограничивать, чтобы не допустить клейстеризации крахмала в щелочной среде. Несмотря на то что существуют способы для получения максимальной степени замещения без клейстеризации, все-таки приблизительным пределом степени замещения обычно является 0,5 (около 13% ацетильных групп). Такое высокое значение достигают путем повторной обработки, так как в результате разбавления реакционной смеси при непрерывном добавлении реагента и 3%-ного раствора гидроокиси натрия уменьшается эффективность реакции. Таким образом, крахмал отфильтровывают из реакционной смеси и повторно суспендируют в воде при соотношении 1,25—1,5 части воды на часть крахмала, затем продолжают реакцию до тех пор, пока снова не потребуются фильтрация. Если необходим продукт с более высокой степенью замещения, то ацелируют клейстеризованный крахмал [12].

Крахмал в виде зерен ацетилировать явно труднее, чем клейстеризованный крахмал, а последний в свою очередь труднее, чем сахарозу, как это было получено при обработке 5%-ным уксусным ангидридом (81, 90 и 96% соответственно). Уксусный ангидрид следует добавлять с умеренной скоростью. Если время реакции продолжительно, возможен некоторый гидролиз ацетата крахмала. При быстром добавлении уксусного ангидрида ацетилирование становится неоднородным. Кроме того, при быстром введении ангидрида трудно поддерживать pH, это приводит к уменьшению эффективности реакции. Интересно, что данным методом можно ацетилировать также сахара и спирты [41—43].

При обработке крахмала в растворе щелочи уксусным ангидридом могут быть использованы линейные смешанные ангидриды для получения поперечносвязанного ацетата крахмала в зернах [11] или ангидриды двухосновных циклических кислот для повышения гидрофильности или гидрофобности [11, 44], или ангидриды, содержащие ненасыщенные группы, для достижения нерастворимости основы при сополимеризации [45], или основы для введения гидрофильных групп [46].

Как упоминалось выше, ацетилирование крахмала в зернах приведенным методом подходит для промышленного приготовления ацетатов крахмала низкой степени замещения и уже используется.

#### 4. Кетен

Из литературных данных известно [18], что ацетилирование крахмала возможно при реакции с кетеном в ледяной уксусной кислоте в присутствии катализатора уксусной кислоты. Кетен также может реагировать с крахмалом, суспендированным в ацетоне или эфире, при этом в качестве катализатора используется серная кислота [19]. В суспензии эфира в результате реакции при 25°С через 30—60 мин образуются белые продукты, содержащие 3,7—9,4% ацетильных групп, тогда как в ацетоне при температуре 25 или 56°С через 2 ч получаются продукты, содержащие 2,2—3,5% ацетила. Никаких сведений относительно количества кетена не приведено. Сообщено лишь, что реакция происходит с газообразным кетеном при температуре 25°С в трубке длиной 76,2 см и диаметром 14 мм. Через 30 мин получается белый продукт с содержанием 3,1% ацетила, через 1,5 ч — рыжевато-коричневый продукт с содержанием 9,1% ацетила. Рыжевато-коричневые продукты образуются также через 2 ч реакции в присутствии катализаторов хлора или хлористого водорода с содержанием ацетильных групп 8,1 и 7,4% соответственно.

Более подробное сообщение об ацетилировании крахмала кетеном приведено Толеем и Смитом [20], в котором обсуждена необходимость предварительной обработки крахмала с целью

активации, чтобы обеспечить более полное ацелирование без ощутимой деструкции. Уксусную кислоту используют и как вещество для предварительной обработки и как реакцию среду. Кислые катализаторы необходимы потому, что щелочной катализатор ускоряет полимеризацию кетена в большей степени, чем ацелирование. Ацетат натрия дает заметно окрашенный продукт с небольшим количеством ацелильных групп. Безводный пиридин воздействует аналогично, но дает несколько лучшие результаты в присутствии некоторого количества воды. Хлорид цинка обеспечивает незначительное ацелирование.

Минеральные кислоты являются более эффективными катализаторами, наиболее предпочтительной является серная. Перхлорная, фосфорная и хлористоводородная кислоты также обладают значительным каталитическим действием, однако летучесть хлористоводородной кислоты является в данном случае недостатком. Следующей по эффективности за серной кислотой является *n*-толуолсульфокислота. Температура 90°С является более удовлетворительной, чем 60°С, растворимость продуктов, получаемых при 60°С, небольшая. Если продлить время реакции, чтобы увеличить содержание ацелильных групп, изменяется цвет продукта. При температуре 90°С ацелаты образуются более однородные и цвет продукта изменяется незначительно. В качестве реакционной среды используются уксусная кислота, ацетон, хлороформ, метилэтиловый кетон и тетрачлорэтан. Бензол и толуол не подходят, потому что реакционная смесь расслаивается на две фазы.

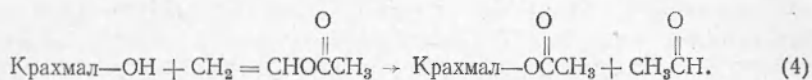
Лучшие результаты получали, когда 20 г (по сухому веществу) воздушносухого белого картофельного крахмала обрабатывали при температуре 90°С с 13 мл ледяной уксусной кислоты, содержащей 0,063 г концентрированной серной кислоты. В реакционную смесь затем вводили кетен, приготовленный путем пиролиза ацетона. Примерно через 30 мин добавляли 37 мл ледяной уксусной кислоты, приблизительно через час после этого крахмал начинал растворяться. Через 4,25 ч при выходе примерно 0,3 мол/ч подачу кетена прекращали. По истечении 30 мин реакционную смесь интенсивно перемешивали с холодной водой, осажденный продукт промывали и отфильтровывали. Высушенный в шкафу (100°С) крахмалацетат (38,6 г) содержал 42,5% ацелила.

Концентрацию серной кислоты необходимо тщательно регулировать, чтобы добиться хорошего эффекта ацелирования без существенной деструкции. Получаемые продукты похожи на те, которые образуются при использовании уксусного ангидрида в уксусной кислоте при температуре 90°С с катализатором серной кислотой. Существует мнение, что прямое ацелирование кетеном возможно так же хорошо, как в реакции с образованием уксусного ангидрида.

В настоящее время кетен не может конкурировать с раствором уксусного ангидрида в реакции для производства крахмалацетата низкой степени замещения. Приготовление в большом масштабе однородных продуктов с высокой степенью замещения при употреблении этого реагента пока еще далеко от реализации.

## 5. Винацетат

Реакция ацетилирования алифатического гидроксила определенных соединений путем трансэтерификации (катализируемой щелочью) виниловыми эфирами в водной среде была применена к крахмалу [13]. Когда виниловым эфиром является винацетат, то образуется ацетат крахмала [16], а побочным продуктом ацетальдегид, как это видно из уравнения (4)



Поскольку винацетат имеет молекулярную массу 86, то теоретически используется для ацетилирования 50% массы реагента. Это сравнимо только с 42% уксусного ангидрида.

Для реакции с крахмалом и в виде зерен и в клейстеризованном состоянии необходимо присутствие воды; при влажности менее 10% эффективность реакции равна лишь 2—5%. В реакции с винацетатом при температуре 24° С в течение 1 ч, когда крахмал перемешан с карбонатом натрия, эффективность реакции быстро растет с увеличением содержания влаги; например, 43% при влажности 15%, 73% — при влажности 65% (по массе СВ). Несмотря на то что реакция может быть осуществлена при pH 7,5—12,5 с использованием в качестве катализаторов гидроксидов щелочных металлов, аммония, алифатических аминов, более предпочтительным является интервал pH 9—10, поддержать который можно с помощью карбоната натрия в качестве буфера. Реакция протекает относительно быстро при температуре 24—46° С.

Провести реакцию можно, суспендируя 100 г кукурузного крахмала с влажностью 12% в водном растворе (0,057 молей карбоната натрия в 150 мл воды) при температуре 38° С, добавляя винацетат (10 г) и перемешивая в течение 1 ч тоже при 38° С. После нейтрализации реакционной смеси до pH 6—7 с помощью разбавленной серной кислоты продукт выделяют фильтрацией, его промывают водой и высушивают. В процессе реакции величина pH изменяется от 10 до 8,6. Содержание ацетила в продукте соответствует 3,6% и он образует стабильный золь при нагревании в воде при температуре 90° С в течение 15 мин (6% СВ) и выдерживании при комнатной температуре в течение 24 ч. При pH 8,6—10 ожидаемая эффективность реакции 65—

70%. Эффективность реакции в присутствии гидроокиси натрия, калия и лития при рН 9,5—12,2 меньше (45—55%). Еще ниже эффективность (около 45%) в присутствии гидроокиси аммония. Считается, что кукурузный крахмал (100 г) может быть ацелирован до содержания 25% ацетила путем пятикратной 45-минутной обработки при температуре 27°С 30 г винилацетата и 9 г карбоната натрия с операциями нейтрализации, фильтрации и промывания между каждой обработкой. Предполагают также, что выделенный ацетальдегид можно использовать для поперечного связывания крахмала (находящегося в виде зерен) при рН 4,5—3,5 [17].

Винилацетат можно применять для ацелирования амилозы в реакторах непрерывного действия [47]. Амилозу суспендируют в воде, содержащей карбонат натрия; добавляют винилацетат, реакционную смесь нагревают при температуре 166—177°С. Эту смесь готовят непрерывно со скоростью 3,79 л/мин. Продукты получают с содержанием ацетила в пределах от 5 до 8% (по СВ), они образуют растворы, которые проявляют значительно меньшую тенденцию к студнеобразованию. Винилацетат используют для приготовления в виде зерен промышленных ацетатов крахмала с низкой степенью замещения.

### III. АЦЕТАТЫ КРАХМАЛА С НИЗКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ

Нативные крахмалы имеют следующие полезные свойства: нерастворимость зерен в холодной воде, вязкость и пленкообразующую способность клейстеризованных продуктов [48]. Эти характерные свойства нативных крахмалов можно изменить в крахмалоацетатах низкой степени замещения (вплоть до степени замещения 0,2), усиливая свойства, полезные в конкретных областях применения.

#### 1. Свойства

а) **Крахмальное зерно.** Микроскопическое исследование зерен ацетатов крахмала низкой степени замещения не обнаружило заметного отличия от зерен нативного крахмала, исходного для приготовления ацетата. Поскольку ацетатная группа неионна, то при окрашивании анионными или катионными красителями не обнаруживают каких-либо отличий от исходных крахмальных зерен, но от крахмалов, содержащих анионные или катионные группы, ацетаты крахмала отличаются [49]. Ацетат крахмала в виде зерен, содержащий 1,8% ацетильных групп, может быть полностью деацелирован при суспендировании в воде при рН 11 в течение 4 ч и поддержании рН добавлением 3%-ного водного раствора гидроокиси натрия. Зерна деацелированного крахмала практически идентичны первоначальному исходному крахмалу.

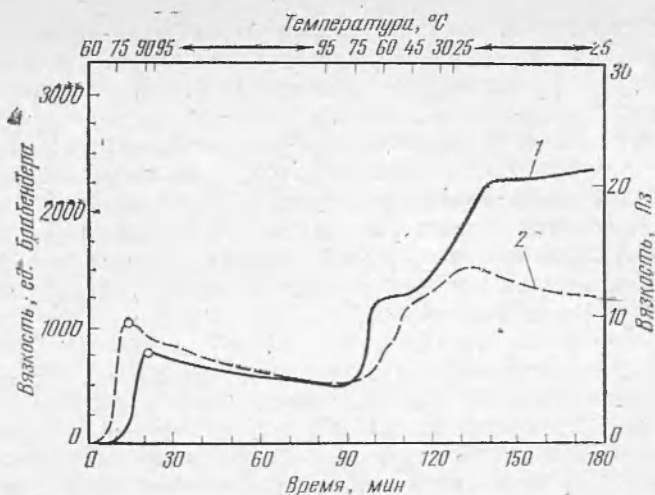


Рис. 41. Кривые вязкости, полученные на приборе Брабендера для обычного (1) и ацелированного (2) кукурузного крахмала (1,8% ацетила): Концентрация по СВ 31,5 г на 418,5 г дистиллированной воды, рН суспензии 5,9. Был использован патрон Брабендера 350 см. · г.

Когда крахмал в форме зерен клейстеризуют, суспендируя его в воде и постепенно повышая температуру суспензии, то вязкость увеличивается до максимума, затем падает, а в конце повышается снова при охлаждении. Вискоамилограф Брабендера (К. В. Брабендер, Нью Джерси) является удобным прибором [50] для исследования изменений вязкости и, следовательно, набухания зерен и свойств дисперсий крахмала.

На рис. 41 приведено сравнение кривых вязкости кукурузного крахмала (зубовидной кукурузы) и того же крахмала после ацелирования до содержания ацетила 1,8%. Наиболее явными различиями на ранних стадиях нагревания являются следующие: температура клейстеризации ниже, а пик вязкости выше для ацелированного продукта. Структура зерен ослаблена до такой степени, что температура клейстеризации стала на 6°С ниже, а максимум вязкости горячего раствора достигался при температуре на 10°С ниже, чем в случае необработанного крахмала. Это понижение температуры клейстеризации в результате ацелирования является общим для всех крахмалов. Водная суспензия слегка поперечносвязанного крахмала восковидной кукурузы (при содержании 5% сухих веществ) имела температуру клейстеризации 71°С, в то время как тот же крахмал с содержанием 1,8% ацетила клейстеризовался при температуре 64°С, а при содержании 3,5% ацетила — при температуре 62°С. Следовательно, ацелированные крахмалы более легко диспергируются при клейстеризации.

Понижение температуры клейстеризации при ацелировании является ценным для высокоамилозных крахмалов. Эти крахмалы, содержащие, по крайней мере, 50% амилозы, ассоциированы настолько, что не клейстеризуются при выдерживании в кипящей воде. Для клейстеризации необходима температура не ниже 160° С. Таким образом, для того чтобы можно было использовать водные дисперсии этих крахмалов, требуется оборудование для клейстеризации под давлением. Более того, дисперсии, образованные при высоких температурах клейстеризации, не стабильны и имеют тенденцию к студнеобразованию при понижении температуры.

Ацелирование до низкой степени замещения (примерно 0,1—0,2; 2,5—5,0% ацетила) снижает температуру клейстеризации, так что крахмал уже диспергируется в кипящей воде и обеспечивает дисперсии стабильность свойств. Аналогичные результаты можно получить при ацелировании амилозы, которая обычно находится в ретроградированной форме и, следовательно, требуется давление выше атмосферного, чтобы добиться ее растворения. Регулируя степень замещения, можно изменять температуру клейстеризации и степень устойчивости дисперсии. Аналогичные свойства придают не только ацетатные группы [40].

Увеличение вязкости дисперсий необработанного крахмала при охлаждении является результатом ассоциирования диспергированных или растворенных крахмальных молекул в большие частицы (ретроградация). Введение замещающих групп, таких, как ацетатные, препятствует процессу ассоциации; поэтому клейстеризованные ацелированные крахмалы повышают вязкость при охлаждении более медленно (если введено значительное количество ацетильных групп) и студнеобразование не имеет места. Способность к образованию студней можно показать наглядно, если охлаждать клейстеры крахмала без перемешивания. При охлаждении клейстеризованного кукурузного крахмала получается прочный студень (прочность, измеренная стандартным способом, составляет 51), тогда как ацелированный кукурузный крахмал образует не студень, а клейкий раствор более светлый, чем студень кукурузного крахмала. В результате ацелирования увеличивается также прозрачность дисперсии. Это является результатом повышения степени набухания и диспергируемости зерен крахмала при ацелировании, что способствует уменьшению ретроградации. Эти особенности прозрачности, вязкости и стабильности растворов ацелированных крахмалов имеют ценность при использовании в пищевой, бумажной и текстильной промышленности.

**б) Крахмальные пленки.** Пленки из ацетата крахмала, получаемые путем высушивания тонких слоев коллоидного раствора, имеют большую прозрачность и внешний блеск, более гибки, лучше растягиваются без разрыва, тенденция к растрескиванию

у них меньше, они легче растворяются в воде, чем пленки из неацетилованного исходного крахмала [4, 52].

Пленка из ацетата крахмала низкой степени замещения имеет почти такую же прочность на растяжение, что и пленка кукурузного крахмала (4—5 кг/мм<sup>2</sup> при температуре 22°С и 50%-ной относительной влажности) и способна к несколько большему растяжению (8% по сравнению с 6—7% для кукурузного крахмала) [53]. Пленки из ацетилованного высокоамилозного (70%) крахмала (3—5% ацетила) удлиняются на 10—12%. Пленки ацетилованного крахмала восковидной кукурузы (1,8% ацетила, 100% амилопектина) имеют низкую прочность на растяжение (2,9 кг/мм<sup>2</sup>) и меньше удлиняются (4,1%). Увеличение растяжимости пленки из ацетата высокоамилозного крахмала и уменьшение растяжимости пленки амилопектинового ацетата можно было предсказать на основании свойств пленок неацетилованных исходных материалов [53].

Пленкообразующие свойства важны при использовании крахмала для отделки и шлихтования бумаги и в текстильной промышленности.

## 2. Применение

а) Пищевая промышленность (см. также гл. VIII). В пищевой промышленности крахмалы в основном используются как загустители. Такие крахмалы должны иметь минимальный привкус и должны обеспечивать нужную консистенцию, их растворы должны иметь прозрачность, высокую вязкость и хорошую устойчивость. О стабильности судят по отсутствию изменений в вязкости и структуре со временем. Крахмал должен сохранять эти свойства в технологических процессах при транспортировке и хранении. Необходимо также, чтобы крахмал выдерживал низкие значения рН (около 3), высокие температуры, которые неизбежны при приготовлении продуктов и стерилизации, перемешивание и прокачивание насосом, низкие температуры при хранении в холодильнике (5°С) и морозильнике (—18°С) и умеренно высокие температуры на товарных складах и при транспортировке.

Ацетилование отдельно или совместно с другими способами обработки, например поперечным связыванием, применяют с целью придания крахмалу определенных свойств.

Ацетаты крахмала, содержащие 0,5—2,5% ацетила, используются в пищевой промышленности преимущественно благодаря стабильности и прозрачности их растворов. Как уже обсуждалось, стабильность и прозрачность дисперсий ацетата крахмала повышается с увеличением степени замещения. Эта стабильность особенно важна в условиях низких температур, когда крахмальные дисперсии замораживают. Даже для крахмалов

тапиока, восковидной кукурузы и восковидного сорго, которые отличаются высокой стабильностью при нормальных условиях, необходимо ацелирование, чтобы стабильность сохранялась и при низких температурах. Она нужна, чтобы предотвратить отделение воды (синерезис) и помутнение при длительном хранении при низких температурах [27, 54]. Ацелирование обычно комбинируют с обработкой для образования поперечных связей, чтобы улучшить структурно-механические свойства студней, играющие важную роль в пищевой промышленности, повысить их однородность, уменьшить зернистость и чтобы студни были по характеру хрупкими и нелипкими. Поперечные связи способствуют устойчивости к понижению вязкости под воздействием высокой температуры, перемешивания, низких значений рН.

Поперечносвязанные ацелированные крахмалы используют в консервированных, замороженных, выпекаемых и сухих продуктах. К этим крахмалам в продуктах детского питания, в консервированных фруктовых начинках и кремах предъявляют требования, связанные с необходимостью длительного хранения в условиях различных температур. Замороженные фруктовые начинки и подливки сохраняют свою стабильность при низких температурах. Выпеченные изделия имеют большую устойчивость к синерезису. Ацелированные крахмалы используют также в предварительно клейстеризованном виде в сухих смесях, когда необходимыми для крахмала свойствами являются более быстрая абсорбция воды и однородность структуры. Эти же производные представляют интерес в тех случаях, когда при мгновенном приготовлении подливок и начинок продукты не нагревают или нагревают незначительно.

В настоящее время в США допускается содержание в крахмалах, используемых в пищевой промышленности, до 2,5% ацелильных групп. Ацелирование в комбинации с другими видами обработки также разрешено [22].

**б) Текстильная, бумажная и другие отрасли промышленности.** Легкая диспергируемость, стабильность вязкости, способность водных дисперсий не расслаиваться — все эти свойства делают ацетаты крахмала низкой степени замещения удобными для приготовления, хранения, обработки и применения в текстильном и бумажном производстве. Ацелированные крахмалы пригодны для приготовления растворов с различной вязкостью, так что меняя концентрацию, можно подобрать оптимальную вязкость для проведения технологического процесса [55]. Специфические свойства пленки являются основой для использования ацетатов крахмала в текстильном и бумажном производстве.

В текстильном производстве ацетаты крахмала в основном расходуют для шликтования основ синтетической пряжи, а также пряжи хлопок—дакрон. Крахмалацетат используют как пленкообразующий материал, сообщающий нитям гибкость,

прочность на растяжение, благодаря этому нити на ткацком станке меньше рвутся. Кроме того, поскольку шликта должна потом легко удаляться [52], большое значение имеет растворимость пленки. Ацетаты крахмала используются также в сочетании со смолами для приготовления составов для отделки тканей.

Стабильность вязкости растворов ацетатов крахмала позволяет использовать растворы при низких температурах.

В производстве бумаги ацетаты крахмала преимущественно употребляют для покрытий; поверхностная проклейка позволяет улучшить качество печати, обеспечить низкую и равномерную пористость бумаги, увеличить поверхностную прочность, повысить устойчивость к истиранию, к растворителю и жиру, а также обеспечить приклейку волокон к основе [52]. Гибкость проклейки из ацетата крахмала имеет большое значение, так как уменьшается растрескивание поверхности плотной бумаги при многократных сгибаниях. Благодаря стабильности дисперсий ацетатов улучшается совместимость с гидрофильными коллоидами при приготовлении шликты. Кроме того, когда отходы бумажного производства, содержащие ацетаты крахмала, возвращают в пульпу, то здесь не наблюдается отрицательного влияния на устойчивость наполнителей и пигментов.

При изготовлении гуммированных лент полезными свойствами пленок из ацетата являются гибкость, высокого качества глянец, способность к повторному увлажнению.

#### **IV. АЦЕТАТЫ КРАХМАЛА С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ**

Целью многих исследований по ацетатам крахмала высокой степени замещения было найти заменитель ацетата целлюлозы [56, 57]. Вообще, ацетаты крахмала и амилопектина высокой степени замещения имеют ограниченный интерес для промышленности, поскольку пленки из них, волокна и формованные продукты являются слабыми и хрупкими [6, 13]. Предполагается использовать их в качестве покрытий, клеев, эмульсий и пластификаторов для ацетата целлюлозы в формовочных смесях [13]. Триацетат амилозы, с другой стороны, привлек к себе внимание, так как пленки из него [6] и волокна [58, 59] оказываются сходны с таковыми из триацетата целлюлозы. Однако сокращение использования ацетата целлюлозы с 200 тыс. т в 1950 г. до 127 тыс. т в 1960 г. приостановило развитие производства триацетата амилозы. Начиная с 1960 г. использование ацетата целлюлозы увеличилось, ожидается рост его производства в 70-х гг. вдвое [60]. Интерес к ацетату амилозы высокой степени замещения может возобновиться, если удастся обнаружить дешевый источник амилозы. Однако, если основываться на стоимости сырья, то экономика производства триацетата амилозы по сравнению с экономикой производства триацетата целлюлозы неблагоприятна. По данным на 1 июля

1966 г., стоимость 1 кг разжиженной целлюлозы примерно 20—24 цента, тогда как стоимость 1 кг амилозы 55 центов. Увеличение сбыта амилозы могло бы, вероятно, привести к понижению стоимости, но вряд ли цена 1 кг может быть ниже 29—33 центов даже при более благоприятных условиях (включая значительный рынок сбыта для сопутствующей фракции — амилопектина). Другим основным источником амилозы могла бы стать разновидность кукурузы, из которой получается крахмал со 100% амилозы. Если бы эту высокоамилозную кукурузу перерабатывали в количествах, сравнимых с теми, которые имеют место на современных предприятиях по переработке восковидной кукурузы, то можно было бы ожидать, что стоимость крахмала со 100%-ной амилозой будет равна стоимости крахмала восковидной кукурузы, которая на 1 июля 1966 г. составляла примерно 27 центов за 1 кг.

## 1. Ацетаты крахмала

Ацетаты крахмала были получены с содержанием ацетильных групп в пределах от 5 до 44,8%. Как показано в табл. 27, плотность, удельное вращение и температура плавления в общем уменьшаются с повышением количества ацетильных групп [57]. Удельное вращение для триацетатов кукурузного крахмала, кукурузной амилозы и кукурузного амилопектина в хлороформе очень сходно [8]. В пиридине при температуре 22°С удельное вращение одинаково для триацетатов кукурузного, картофельного, пшеничного, рисового крахмалов и крахмала тапиока [5]. Триацетат кукурузной амилозы имеет более четко выраженную точку плавления, чем триацетат кукурузного амилопектина [7]. Однако отмечено, что величины температур плавления или размягчения, получаемые по принятой методике с капилляром, заметно различаются [5, 7]. При анализе кривых зависимости снижения давления — температура, получаемых во время опытов по формованию, было установлено, что температура размягчения ацетатов крахмала равна примерно 170°С с участком плавления выше 200°С [5].

Растворимость ацетатов крахмала определяется в основном степенью замещения и степенью полимеризации [1, 56]. Все ацетаты крахмала с содержанием ацетила до 15% растворимы в горячей воде (50—100°С) и нерастворимы в органических растворителях [57]. Растворимость в воде увеличивается с усилением деструкции и, как сообщалось, это справедливо также для продуктов, содержащих до 25% ацетильных групп, если имела место деструкция [9, 10]. Ацетаты крахмала с содержанием ацетила 40% и более нерастворимы в воде, эфирах, алифатических спиртах, алифатических углеводородах и растворимы в ароматических углеводородах, галогенированных алифатических углеводородах (за исключением четыреххлористого угле-

Свойства ацетатов крахмала

Продукт	Количество ацетильных групп, %	Плотность при 25 °С	$[\alpha]_D^{25}$ , °	Точка плавления		
				начало плавления, °С	Прозрачность, °С	относительная вязкость <sup>l</sup>
Крахмал <sup>a</sup>	5—7	1,6	+220—225 <sup>b</sup>	235—268 <sup>d</sup>	—	—
Крахмал <sup>a</sup>	9—7	1,6	+180—189 <sup>b</sup>	238—260 <sup>d</sup>	—	—
Крахмал <sup>a</sup>	41—43	1,2	+167—172 <sup>c</sup>	175—188	195—215	—
Кукуруза <sup>c</sup>	44,7	—	+171,5 <sup>c</sup>	270—292 <sup>f</sup>	—	—
Амилопектин кукурузы <sup>e</sup>	44,8	—	+170,0 <sup>c</sup>	205—265 <sup>f</sup>	—	—
Амилоза кукурузы <sup>e</sup>	44,7	—	+174,5 <sup>c</sup>	300—301 <sup>f</sup>	—	—
Картофель <sup>g</sup>	43,8 <sup>h</sup>	—	158,0 <sup>i</sup>	—	—	3,87
Тапиока <sup>g</sup>	43,8 <sup>h</sup>	—	155,0 <sup>i</sup>	—	—	3,50
Пшеница <sup>g</sup>	43,8 <sup>h</sup>	—	151,0 <sup>i</sup>	—	—	2,82
Кукуруза <sup>g</sup>	43,8 <sup>h</sup>	—	156,5 <sup>i</sup>	—	—	2,90
Рис <sup>g</sup>	43,8 <sup>h</sup>	—	157,9 <sup>i</sup>	—	—	2,53
Ацетат целлюлозы <sup>g</sup>	~40	—	-28,2 <sup>i</sup>	—	—	3,65

<sup>a</sup> Вероятно, кукурузный крахмал [57].

<sup>b</sup> В воде.

<sup>c</sup> В хлороформе.

<sup>d</sup> Наблюдалось только разложение.

<sup>e</sup> В работе [8].

<sup>f</sup> В работе [7].

<sup>g</sup> В работе [5].

<sup>h</sup> 43,3—44,3% ацетильных групп.

<sup>i</sup> В пиридине при температуре 22°С.

<sup>k</sup> В пиридине при температуре 25°С; 1%-ный раствор.

рода), кетонах, гликолевых спиртах, нитропарафинах [57]. Предварительная обработка крахмала для активации перед этерификацией оказывает влияние на растворимость, способность к клейстеризации в воде [8], позволяет получать более растворимые продукты, чем при использовании методов с предварительной обработкой в жидком аммонии или пиридине [5]. Продукты, получаемые по двум последним методам, полностью не растворяются ни в каком растворителе, тогда как ацетаты, полученные после предварительной обработки клейстеризацией, растворяются в хлороформе, пиридине, уксусной кислоте и частично растворимы в бензоле, диоксане, этилацетате, ацетоне и 2-нитропропане [8]. Триацетаты, вероятно, не образуют истинных растворов, когда приготовлены после активации в пиридине, а дают коллоидные дисперсии. Наилучшего диспергирования добиваются при использовании коллоидной мельницы, гомогенизатора или смесителя высокой скорости [5, 13]. Эфиры нерастворимы в органических растворителях, но в большинстве

органических жидкостей наблюдается явление набухания триацетатов [5, 8]. Среди хороших диспергирующих агентов можно назвать ароматические углеводороды, галогенированные алифатические углеводороды [5].

Величина относительной вязкости для всех ацетатов крахмала в пиридине понижается с уменьшением размера зерен, за исключением пшеничного крахмала, как это видно из табл. 27 [5]. Ацетат картофельного крахмала в тетрахлорэтане имел наибольшую относительную вязкость 4,57 [5]. Тетрахлорэтан считался худшим растворителем, чем пиридин, поскольку для получения постоянной скорости течения в вискозиметре приходилось дольше выдерживать в смесителе [5].

Непластичные пленки, получаемые из триацетатов любого крахмала или амилопектина, прозрачны, хрупки и весьма слабы [6]. Пленки из триацетата крахмала значительно меньше сохраняют гибкость, чем пленки из ацетата целлюлозы, и становятся очень хрупкими и мутными при хранении под водой [6].

## 2. Триацетат амилозы

Наибольший интерес из ацетатов крахмала высокой степени замещения был привлечен триацетатом амилозы благодаря тому, что его можно использовать для изучения свойств растворов, а пленки и волокна имели механические свойства, аналогичные свойствам триацетата целлюлозы. Этому интересу благоприятствовала также коммерческая доступность картофельной амилозы [21, 62]. Чтобы сосредоточить внимание на амилозе как на материале, который может иметь промышленную ценность, свойства ее сведены в таблице в следующих разделах.

**а) Свойства растворов.** Для изучения размера и форм амилозы и амилопектина были приготовлены растворы их триацетатов. Для данных исследований ацетаты должны быть приготовлены при условиях, обеспечивающих минимальную деструкцию. Измерения осмотического давления, характеристической вязкости, седиментации, диффузии светорассеяния растворов триацетата амилозы и амилопектина проводили для установления молекулярной массы и формы молекул [63].

Как упоминалось выше, растворимость триацетатов амилозы зависит от того, как образец приготавливали и предварительно обрабатывали [64]. Триацетаты кукурузной амилозы, предварительно обработанные уксусным ангидридом и ацетатом натрия или смесью уксусный ангидрид—формамид, были растворимы в ацетоне, если же обрабатывали смесью уксусный ангидрид—пиридин при температуре 100°С, то не растворялись. Все ацетаты кукурузной амилозы были растворимы в хлороформе и 1,1,2-трихлорэтане [64]. В общем случае растворителями для триацетата амилозы являются уксусная кислота, пиридин, хлорированные углеводороды и нитропарафины.

**б. Свойства пленки и продукта.** Температура плавления триацетата кукурузной амилозы, определенная капиллярным методом, равна 290—300°С [6] или 300—301°С [7]. Надо сказать, что капиллярный метод установления точки плавления не вполне пригоден для определения точки плавления ацетатов целлюлозы и амилозы. Поэтому температура размягчения триацетата картофельной амилозы измерялась с помощью метода кольца и шара, используемого для асфальта, дегтя и смол (Американское общество по испытанию материалов, метод E28—51T). По этому методу найдена величина 295°С [65]. Эта величина сопоставима с величиной 306°С — точкой плавления триацетата целлюлозы, тщательно определенной в 4-миллиметровой стеклянной трубке, нагревавшейся в медном блоке [66]. Эфир обугливался при температуре 315°С [66]. Температура размягчения промышленного триацетата целлюлозы составила 240°С [67].

Степень прочности диска твердого триацетата картофельной амилозы определена модифицированным методом измерения прочности по Бриннелю (E10—54T), она соответствует величине прочности 508. Это намного больше, чем величина прочности карнаубского воска [65]. Плотность триацетата амилозы составила 1,348 г/см<sup>3</sup> при температуре 30°С [65].

Триацетат амилозы образует пластичную прозрачную блестящую бесцветную пленку [6, 7]. Пленки из триацетата амилозы, приготовленные путем отливки на стеклянной пластине из раствора хлороформа и выдерживаемые при контролируемой температуре и влажности, являются оптически изотропными и имеют одинаковую прочность на растяжение в любом направлении [6]. Пленки триацетата амилозы набухают и диспергируются в пиридине, уксусной кислоте, хлороформе и тетрагидрофуране. Они не растворяются в воде, спирте, эфире, ацетоне [6].

Пленки удобно характеризовать по зависимости напряжение — деформация. Кривая зависимости напряжение — деформация пленки из ацетата амилозы показана на рис. 42 [65]. Здесь увеличение напряжения вызывает эластическую деформацию, наблюдается подчинение закону Гука. Нагрузка растет быстро до максимума (точка текучести) и

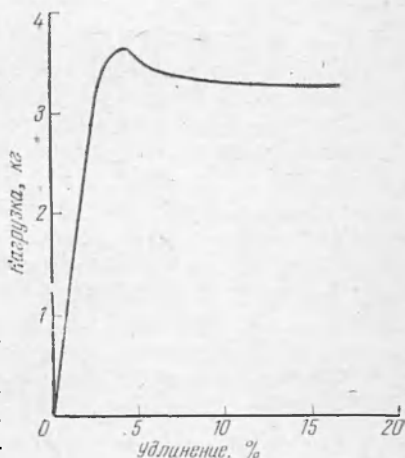


Рис. 42. Типичная кривая напряжение — деформация для ацетата картофельной амилозы, полученная при скорости растягивания 1,27 см/мин (метод Д882-561):

Пленка толщиной 0,141 мм отлита из хлороформа, выдержана 10 дней при температуре 21°С и 65%-ной относительной влажности. Исходная площадь поперечного сечения 0,895 мм<sup>2</sup> [65].

понижается с началом пластического течения и растягиванием пленки. Удлинение продолжается до разрушения пленки; оно составило 16,8%. Пластификаторы изменяют зависимость деформации от напряжения для этих пленок. В случае триацетата кукурузной амилозы введение дибутилфталата снижает прочность пленки и увеличивает растяжимость (табл. 30).

Кривые зависимости напряжение—деформация показывают, что у пластифицированных пленок уменьшается показатель текучести при добавлении 20% пластификатора, а прочность при растяжении увеличивается на 20—30% как результат частичной ориентации молекул [6]. С ацетатами амилозы были испытаны многие другие пластификаторы [6, 61].

Некоторые свойства триацетата амилозы сравниваются со свойствами триацетата целлюлозы в табл. 28 и 29. Приведенные

Таблица 28

Влияние пластификатора на предел прочности на разрыв и удлинение [6]

Пластификатор <sup>a</sup> , %	Триацетат амилозы <sup>b</sup>			Триацетат целлюлозы <sup>c</sup>		
	прочность на разрыв <sup>d</sup> , кг/мм <sup>2</sup>		удлинение <sup>d</sup>	прочность на разрыв, кг/мм <sup>2</sup>		удлинение <sup>d</sup>
	A <sup>e</sup>	B <sup>f</sup>		A <sup>e</sup>	B <sup>f</sup>	
0	6,2	7,6 <sup>g</sup>	22	8,7 <sup>h</sup>	9,4 <sup>h</sup>	8 <sup>h</sup>
10	5,0	7,9	59	8,3	10,0	21
20	4,0	7,1	78	7,7	9,8	28
30	2,8	5,5	95	6,4	8,4	31
40	2,2	4,8 <sup>g</sup>	120	4,0	5,7	42
50	1,0	2,2	116 <sup>h</sup>	2,5	4,1	63

<sup>a</sup> Дибутилфталат.

<sup>b</sup> Кукурузная амилоза, фракционированная бутанолом; содержание ацетила 44,7%. Пленки отливали из хлороформа, выдерживали при температуре 21°С и 50%-ной относительной влажности в течение 12 дней. Толщина пленки 0,03—0,04 мм.

<sup>c</sup> Ацетат целлюлозы, имеющий большое промышленное значение, содержание ацетила 44,2%.

<sup>d</sup> Взято по кривым зависимости напряжение—деформация рис. 2 в работе [6]. Запись на приборе Скотта ИП2 при постоянной скорости погружения 36 г/с.

<sup>e</sup> Предел прочности на разрыв; рассчитан по размерам исходной пленки.

<sup>f</sup> Предел прочности на разрыв; рассчитан по размерам разорванной пленки (по величине А и удлинению).

<sup>g</sup> Значение В 7,9 и 4,2 для 0 и 40% пластификатора соответственно; взяты по рис. 3 в работе [6]. В табл. 29 [7] также приведены эти величины.

<sup>h</sup> На рис. 4 в работе [6] показано удлинение 124%. Эти же данные приводятся в работе [7].

<sup>1</sup> В табл. 28 в работе [6] приводится прочность на разрыв 8,6 и удлинение 4%. Принимая величину А равной 8,6, можно рассчитать величину В, которая равна 8,9. В литературном источнике для величины В приводится значение 8,6.

в этих таблицах данные по прочности на разрыв показывают, что пленки триацетата амилозы слабее, чем пленки из триацетата целлюлозы [6, 7]. Имеются некоторые неточности, касающиеся относительного удлинения пленки триацетата амилозы и триацетата целлюлозы. В более ранних работах [6] приводятся данные, по которым непластифицированный триацетат амилозы удлиняется больше, чем соответствующие производные целлюлозы. Последние же сообщения [7] свидетельствуют о том, что удлинение (в процентах) оказывается величиной одного и того же порядка. Данные по пластификации, приведенные в табл. 28, подтверждают, что триацетат амилозы имеет по своей природе большую пластичность и требует меньше пластификатора, чем триацетат целлюлозы [6].

Величина сопротивляемости изнашиванию указывает на большую гибкость в случае триацетата амилозы; это, вероятно, связано с большей пластичностью и меньшей кристалличностью по сравнению с производными целлюлозы. Очевидно, хорошая гибкость и растяжимость пленок имеет существенное значение для разработки и промышленной упаковочной пленки.

При обсуждении пластификации пленок (см. табл. 28) упоминалось о влиянии растяжения на повышение предела прочности на разрыв. Пленку триацетата амилозы растягивали над водяным паром, было замечено, что возрастал предел прочности на разрыв вдоль оси волокон (табл. 29) [4]. Прочность пленки поперек оси волокон была низкой. Рентгеновский анализ подтверждает, что увеличение предела прочности на разрыв после растяжения является результатом распрямления молекул триацетата амилозы. На это указывает изменение на рентгеноскопическом снимке образца от аморфного до более «кристаллического» при растяжении пленки на 400—600% в горячей воде [69] или 800% в глицероле при температуре 160—170°С [7]. Дифракция рентгеновских лучей в образцах указывает на высокую степень ориентации молекул в вытянутых пленках. Пленки ацетата амилозы кукурузного и картофельного крахмала дают идентичную дифракционную картину [69]. Для всех вытянутых пленок обнаружено двойное лучепреломление [69]. Имеется также тенденция у пленок из ацетата амилозы к упорядочению во время нагревания при температуре 185°С в течение 15 мин; аморфная картина снятых рентгенограмм сменяется картиной, имеющей несколько отчетливо определяемых колец, что указывает на некоторую «кристалличность». По сравнению с исходной пленкой прогретая пленка более хрупка, сжимается на 20% в длину и ширину, увеличиваясь по толщине [7].

Величина разрушения под действием электричества пленки из ацетата амилозы приведена в табл. 29, она имеет одинаковый порядок с величиной разрушения триацетата целлюлозы. А пленка из пластифицированного триацетата амилозы не разрушается под воздействием постоянного тока напряжением

Т а б л и ц а 29

Свойства непластифицированной пленки из триацетатов<sup>a</sup>

Свойство	Триацетат амилозы <sup>b</sup>		Триацетат целлюлозы	
	свойства	литературный источник	свойства	литературный источник
Предел прочности на разрыв, кг/мм <sup>2c</sup>	6,2; 6,2; 4,4	[6, 7, 65]	8,6; 9—12; 7—3	[6, 7, 66]
Удлинение при разрыве %	22; 10—16; 16,Г 10,5	[6, 7, 65]	4,15—25	[6, 7]
Предел прочности после 100%-ного растяжения, кг/мм <sup>2c</sup>		[7]		
Сопrotивление изнашиваемости (двойной излом)	450—550 <sup>c</sup> , 879 <sup>f</sup>	[6, 7]	15—25	[67]
Сопrotивление растрескиванию, кг/см <sup>2</sup>	1,48	[7]		
Модуль эластичности, кг/мм <sup>2</sup>	220	[6]		
Проницаемость $\times 10^{12}$	620 <sup>d</sup>	[65]	44 <sup>h</sup>	[68]
Разрушение под действием электричества, мин	805—880	[6]	982	[67]
Показатель преломления	1,469	[6]	1,48; 1,472	[6, 67]
Твердость (Роквелл)	M60—65	[6]	M40—80	[67]
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,341; 1,348 <sup>g</sup>	[6,65]	1,4; 1,33 1,52	[6, 66, 67]

<sup>a</sup> Числовые значения и ссылки на литературный источник расположены последовательно.

<sup>b</sup> Триацетат кукурузной амилозы [6, 7]; триацетат картофельной амилозы [65].

<sup>c</sup> Рассчитано на размеры исходной пленки.

<sup>d</sup> Проницаемость к воде при температуре 21° С, г/см<sup>2</sup>/с/мм рт. ст.

<sup>e</sup> Толщина пленки 0,03 мм.

<sup>f</sup> Толщина пленки 0,025 мм.

<sup>g</sup> При температуре 30° С.

<sup>h</sup> Проницаемость к воде при температуре 25° С, рассчитанная на  $550 \times 10^{-8}$  см<sup>3</sup> при нормальном давлении и температуре, см<sup>2</sup>/с/мм/см рт. ст. [68].

200 В в течение 3 недель при температуре 49° С во влажной кабине. Был сделан вывод, что пленка выгодно отличается от полимеров, используемых в качестве электроизоляционных лент [6].

Были приготовлены смешанные эфиры кукурузной амилозы и изучены свойства пленки и растворимость [70]. Уксусно-масляные и уксусно-пропионовые эфиры дали пленки несколько более слабые, чем из триацетата, но обладавшие большей пластичностью (табл. 30). Эти материалы, как оказалось, хорошо формируются; они крепче, более упруги и легко вынимаются из формы. Смешанные эфиры более растворимы, чем триацетат, —

## Некоторые свойства смешанных эфиров ацетатов кукурузной амилозы (70)

Показатели	Эфир				
	масляный		пропионовый		триацетатный
Степень замещения эфира	0,45	1,4	0,4	1,6	—
Степень замещения ацетата	2,55	1,6	2,6	1,4	3,0
Содержание ацетильных групп, %	42,9	39,4	44,0	41,5	—
Предел прочности на разрыв, кг/мм <sup>2a</sup>	5,8	5,1	5,1	5,4	6,2
Удлинение до разрыва, %	14	18	18	20	13
Точка плавления, °С <sup>b</sup>	239—242	226—229	280—282	247—258	300—301
Температура усадки, °С <sup>c</sup>	150	212	169	220	—
Оптимальная температура формования, °С	130	110—120	150	125	150

<sup>a</sup> Пленку отливали из раствора хлороформа; измерения проводили на приборе ИР2 Скотта, кривые получили при постоянной скорости нагружения 36 г/с. Предел прочности рассчитывали по размеру исходной пленки.

<sup>b</sup> Для получения отчетливой точки плавления использовали метод капиллярных трубок.

<sup>c</sup> Точка, при которой эфир отрывается от стенок трубки.

растворяются в бензоле, диоксане, ацетоне, нитропропане и этилацетате.

Сведенные в табл. 30 данные по пленкам из триацетата амилозы и триацетата целлюлозы собраны из нескольких источников, которые различались по методам получения и представления информации. Поэтому при составлении таблиц были сделаны допущения и интерпретации в тех случаях, когда методы, продукты или экспериментальные данные были не вполне ясны. Главной трудностью для обоснования сравнения пленок из триацетатов целлюлозы и амилозы явилось то, что авторы не нашли опубликованных экспериментальных работ, в которых содержалось бы описание приготовления обоих сравниваемых материалов, отлитых в пленки, оценены при одном и том же времени и одинаковых условиях. Обычно триацетат амилозы готовят при контролируемых условиях и тщательно характеризуют, затем получают пленки и дают им оценку. Сравнения с триацетатом целлюлозы делали после приготовления и оценки пленок из промышленного ацетата целлюлозы. Так как свойства пленки в сильной степени зависят от качеств пленкообразующего материала, условий отливки и измерения, возможны ошибки при формулировании заключений по имеющимся данным. Поэтому необходимо непосредственное сравнение свойств триацетатов амилозы и целлюлозы, которые приготовлены и полностью

охарактеризованы (включая исходные полисахариды) в одной и той же лаборатории в одно и то же время.

Для повышения степени реальности сравнения рассматриваемых данных в табл. 31 сведены данные по промышленному триацетату целлюлозы [71]. Хотя пленки были пластифицированными, величина удлинения оставалась все же относительно низ-

Таблица 31  
Свойства пленок из промышленного ацетата целлюлозы [71]

Показатели	Ацетат целлюлозы <sup>a</sup>	Триацетат целлюлозы <sup>a</sup>	Измерительный прибор
Толщина, мм	0,022—0,05	0,02—0,05	
Плотность	1,29	1,29	Д792—60Т
Предел прочности, фунт/дюйм <sup>2</sup>	13 000—15 000 <sup>b</sup>	12 000—15 000 <sup>c</sup>	Д882
Удлинение, %	25—35	25—35	Методика В
Сопротивление продавливанию по Муллину <sup>d</sup> , кг/см	2,9—4,3	3,7—5,1	Д774
Число двойных перегибов по Шопперу	500—600 <sup>e</sup>	1,000—2,000 <sup>e</sup>	Д643—63Т
Проницаемость <sup>f</sup>	1200 <sup>g</sup>	790 <sup>g</sup>	Д697
Диэлектрическая прочность, В/мм	125 900	145 800	

<sup>a</sup> Продукты пластифицированы.

<sup>b</sup> Эквивалентно 9,1—10,6 кг/мм<sup>2</sup>.

<sup>c</sup> Эквивалентно 8,4—10,6 кг/мм<sup>2</sup>.

<sup>d</sup> Толщина 0,025 мм.

<sup>e</sup> Пленка толщиной 0,25 мм из вторичного ацетата целлюлозы дает только 5—10 двойных сгибов. пленка толщиной 0,25 мм из триацетата дает только 5—25 двойных сгибов.

<sup>f</sup> Проницаемость к водяным парам в г/24 ч/м<sup>2</sup>/мм толщины (см. рт. ст. при температуре 25°С).

<sup>g</sup> Проницаемость заметно зависит от толщины. Пленка толщиной 0,25 мм из вторичного ацетата целлюлозы имела величину проницаемости 210, такая же пленка из триацетата — 140.

кой. Поэтому можно сделать вывод, что пленки из ацетатов амилозы имеют большую растяжимость, чем пленки из ацетатов целлюлозы.

При испытании ацетата амилозы в качестве покрытия обнаружена ее превосходная устойчивость к жирной кислоте, удовлетворительная устойчивость к горячей и холодной воде и климатическим изменениям. Основным слабым местом здесь является отсутствие адгезии, подтверждающееся отслаиванием пленки от металлических пластин [7].

**в) Свойства волокон.** Свойства волокон из триацетата амилозы приведены в табл. 32. Вообще, волокна ацетата амилозы слабее и вытягиваются больше, чем волокна из ацетата целлюлозы. Увеличить прочность и уменьшить растяжимость можно,

Свойства волокон ацетата амилозы<sup>a</sup>

Показатели	Ацетат амилозы <sup>b</sup>	Диацетат целлюлозы <sup>c</sup>	Триацетат целлюлозы <sup>c</sup>
Прочность на разрыв <sup>d</sup> , г/%	0,52	1,3	1,2—1,4; 1,1 <sup>e</sup> [58,72]
Удлинение, %	62	28	25—28, 25 <sup>e</sup> [58,72]
Модуль Юнга, г/%	19,4; 15 (58,59)	41,29 (58,59)	35—40; 49 <sup>e</sup> [58,72]
Прочность узелка, г/%	0,53	1,1	1,1—1,2
Растяжение узелка, %	64	22	
Прочность петли, г/%	0,54	1,23	1,5—1,2; 10 <sup>e</sup> [58,72]
Растяжение петли, %	63	—	26

<sup>a</sup> Если не оговорено особо, то все ссылки относятся к источнику [58].

<sup>b</sup> Кукурузная амилоза фракционирована бутанолом; содержание ацетильных групп 44,9%; характеристическая вязкость при температуре 25°С в хлороформе 1,66. Одиночная нить из хлористого метилена.

<sup>c</sup> Данных по вытягиванию нитей целлюлозы нет.

<sup>d</sup> 75% — 20 одиночных нитей, длина нитей 152 мм, скорость деформации 67% в 1 мин при относительной влажности 65% и температуре 21°С.

<sup>e</sup> Корпорация Целанезе, «Арнел 60».

Таблица 33

Влияние вытягивания на волокна из ацетата амилозы<sup>a</sup> [59]

Степень, %	Среда	Температура, °С	Прочность <sup>b</sup> , г/%	Удлинение, %
0	—		0,52—0,63	76
25	Воздух	25	0,65 [58]	
50	»	25	0,71 [58]	
100	Глицерин	170	0,9	47
200	»	170	1,1	56
400	»	170	1,35	45
600	»	170	1,8	40
200	»	140	1,0	36
100	Воздух	170	0,75	42
200	»	170	1,6	45
200 <sup>c</sup>	Пар		1,0	32

<sup>a</sup> Ацетат амилозы, фракционированной из кукурузного крахмала бутанолом. Одиночные нити получали из раствора хлороформа при давлении 2,1—3,5 МПа, продавливая через отверстие диаметром 0,075—0,1 мм в прогретом воздухе при скорости 75—135 м/мин.

<sup>b</sup> Измерения проводили на приборе ИП2 Скотта или электронных весах. Волокна выдерживали при относительной влажности 50% и температуре 22°С до измерения.

<sup>c</sup> Диацетат целлюлозы, вытянутый на 200% над паром, имел прочность 2,6 г/% и удлинялся на 4,1% [74].

вытягивая волокна соответствующим способом (табл. 33), хотя растяжимость сохраняется в большей степени, чем в случае триацетата целлюлозы. Триацетат амилозы имеет меньшую сопротивляемость при удлинении. Как показано, под нагрузкой 0,39 г/% удлинение волокон триацетата амилозы составляет 20% по сравнению с нагрузкой 0,98 г/% для целлюлозных волокон, обеспечивающей удлинение на 10% в 1 мин при температуре 21°С и относительной влажности 60% [59]. В табл. 34 приведены также величины для волокон промышленного триацетата целлюлозы (Корпорация Целанезе, «Арнел 60»), которые имеют улучшенные механические свойства, объясняемые увеличением ориентации [72, 73]. Волокна триацетата амилозы, которые прядутся без растягивания, являются аморфными. Вытянутые нити обнаруживают при снятии рентгенограмм картину, типичную для упорядоченного вещества [59]. Волокна триацетата амилозы не проявляют наилучших свойств и, следовательно, не имеют явного преимущества перед волокнами из ацетата целлюлозы [58, 59].

Искусственный шелк высокой прочности (Корпорация Целанезе, «Фортисен») [75] получают, направляя нити ацетата целлюлозы на вытягивание после деацетилирования. Аналогичная процедура необходима для амилозных нитей, поскольку деацетилированные невытянутые амилозные нити слабы, имеют предел прочности на разрыв 0,29 г/% и удлиняются на 34% [59]. Растворимость и усвояемость амилозных волокон дают возможность использовать их в специальных целях [58]. Пленки из вытянутого деацетилированного триацетата амилозы (толщиной 0,25 мм и шириной 2—4 мм) использовались для приготовления щелочных амилоз, которые имеют отличающиеся, хорошо определяемые рентгенограммы [76, 77].

## В. АНАЛИЗ АЦЕТИЛЬНЫХ ГРУПП

В ацетатах амилозы как высокой, так и низкой степени замещения содержание ацетильных групп определяют по количеству щелочи, пошедшей на гидролиз эфира [1, 12, 78]. Когда требуется идентифицировать ацильный компонент, проводят трансэтерификацию в безводном метаноле с использованием в качестве катализатора метоксида натрия [79]. Параллельно можно выполнить газохроматографический анализ обрабатываемого метилового эфира, чтобы объединить количественный и качественный анализ. Для определения ацетильных групп в пленках ацетата крахмала в волокнах или в препаратах бромистого калия использовали инфракрасную спектроскопию (карбонильный пик соответствовал 5,8 мкм) [80].

## VI. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whistler R. L. — «Advan. Carbohydrate Chem.», 1945, 1, 279.
2. Degering E. F. In «Chemistry and Industry of Starch». Под ред. R. W. Kerr, New York, Academic Press Inc., 2nd Ed., 1950, p. 259.
3. Degering E. F. In «Starch and Its Derivatives». Под ред. J. A. Radley, New York, John Wiley and Sons, Inc., 3rd Ed., 1954, vol. 1. p. 298.
4. Seiberlich J. — «Rayon Textile Monthly», 1941, 22, 605, 686.
5. Mullen J. W. II, Pacsu E. — «Ind. Eng. Chem.», 1942, 34, 1209. U. S. Patent 2 372 337 (1945); «Chem. Abstr.», 1945, 39, 4250.
6. Whistler R. L., Hilbert G. E. — «Ind. Eng. Chem.», 1944, 36, 796.
7. Wolff I. A., Olds D. W., Hilbert G. E. — «Ind. Eng. Chem.», 1951, 43, 911.
8. Wolff I. A., Olds D. W., Hilbert G. E. — «J. Am. Chem. Soc.», 1951, 73, 346.
9. Traquair J. — «J. Soc. Chem. Ind.», 1909, 28, 288.
10. Clarke H. T., Gillespie H. B. — «J. Am. Chem. Soc.», 1932, 54, 2083.
11. Caldwell C. G. U. S. Patent 2 461 139 (1949); «Chem. Abstr.», 1949, 43, 3222.
12. Wurzburg O. B. In: «Methods in Carbohydrate Chemistry», Под ред. R. L. Whistler, New York, Academic Press Inc., Vol. 4, 1964, p. 286.
13. Mullen J. W. II Pacsu E. — «Ind. Eng. Chem.», 1943, 35, 381.
14. Panzer H. P. — «Abstr. Papers Am. Chem. Soc.», 1963, 144, 16C.
15. Smith C. E., Tuschhoff J. V. U. S. Patent 2 928 828 (1960); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 13703.
16. Tuschhoff J. V., Smith C. E. U. S. Patent 3 022 289 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 14520.
17. Smith C. E., Tuschhoff J. V. U. S. Patent 3 081 296 (1963); Belg. Patent 616 364 — «Chem. Abstr.», 1963, 58, 8128.
18. Middleton E. B. U. S. Patent 1 685 220 (1928); «Chem. Abstr.», 1928, 22, 4536.
19. Burkhard C. A., Degering E. F. — «Rayon Textile Monthly», 1942, 23, 340.
20. Talley E. A., Smith L. T. — «J. Org. Chem.», 1945, 10, 101.
21. Muelgeert J., Hiemstra P., Bus W. C. — «Staerke», 1958, 10, 303.
22. Code of Federal Regulations, Title 21, Food and Drugs, Chapter I, Part 121, Subpart D, Food Additives Permitted in Food for Human Consumption, Section 121, 1031, Food Starch—Modified, U. S. Govt. Printing Off., Washington, D. C., Revised Jan, 1, 1966.
23. Cross C. F., Becan E. J., Traquair J. — «Chem. Ztg.», 1905, 29, 527.
24. Paschall E. F. U. S. Patent 2 914 526 (1959); «Chem. Abstr.», 1961, 55, 25306.
25. Treadway R. H. U. S. Patent 2 399 455 (1946); «Chem. Abstr.», 1946, 40, 4238.
26. Caesar G. V. U. S. Patent 2 365 173 (1944); «Chem. Abstr.», 1945, 39, 3956.
27. Wurzburg O. B. U. S. Patent 2 935 510 (1960); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 16886.
28. Burkhard C. A., Degering E. F. — «Proc. Indiana Acad. Sci.», 1941, 51, 173.
29. Hughes G. K., MacBeth A. K., Winzor F. L. — «J. Chem. Soc.», 1932, 2026.
30. Kerr R. W., Trubell O. R., Severson G. M. — «Cereal Chem.», 1942, 19, 64.
31. Groen M. G., U. S. Patent 2 412 213 (1946); «Chem. Abstr.», 1947, 41, 2265.
32. Schmidt A., Balle G., Lange H. U. S. Patent 1 928 269 (1933); «Chem. Abstr.», 1933, 27, 5976.
33. Lohmar R., Rist C. E. — «J. Am. Chem. Soc.», 1950, 72, 4298.
34. Whistler R. L., Jeanes A., Hilbert G. E. — «Abstr. Papers. Am. Chem. Soc.», 1942, 104, 3R; см. [2], p. 270.
35. Carson J. F., Maclay W. D. — «J. Am. Chem. Soc.», 1946, 68, 1015.
36. Potter A. L., Hassid W. Z. — «J. Am. Chem. Soc.», 1948, 10, 3774.
37. Upjohn Company, British Patent 810 306 (1959); — «Chem. Abstr.», 1959, 53, 18401.

38. Husemann E., Bartl H. — «Makromol. Chem.», 1956, 18/19, 342.
39. Societa Nazionale Industria Applicazioni Viscosa, Belg. Patent 610 875 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, 57, 11440.
40. Rutenberg M. W., Jarowenko W., Ross L. J., U.S. Patent 3 038 895 (1962); Chem. Abstr., 1962, 57, 10086.
41. Prey V., Aszalos A. — «Monatsh. Chem.», 1960, 91, 729.
42. Aszalos A., Prey V. — «Staerke», 1962, 14, 51.
43. Grundschober F., Prey V. — «Staerke», 1963, 15, 225.
44. Caldwell C. G., Wurzburg O. B., U.S. Patent 2 661 349 (1953); «Chem. Abstr.», 1954, 48, 1720.
45. Caldwell C. G., Wurzburg O. B. U.S. Patent 2 668 156 (1954); «Chem. Abstr.», 1954, 48, 10365.
46. Caldwell C. G., Wurzburg O. B. U.S. Patent 2 825 727 (1958); «Chem. Abstr.», 1958, 52, 8601.
47. National Starch and Chemical Corp., Brit. Patent 969 711. (1964); «Chem. Abstr.», (1965) 62, 4203.
48. Wurzburg O. B. — «Food Engineering», 1961, 33, No. 5, 95.
49. Schoch T. J., Maywald E. C. — «Anal. Chem.», 1956, 28, 382.
50. Smith R. J. In: «Methods in Carbohydrate Chemistry». Под ред. R. L. Whistler, New York, Academic Press Inc., Vol. 4, 1964, p. 114.
51. Hjermsstad E. T. In: «Methods in Carbohydrate Chemistry». Под ред. R. L. Whistler, New York, Academic Press Inc., Vol. 4, 1964, p. 148.
52. Harsveld A. — «Chem. Ind. (London)», 1961, 2062.
53. Wolff I. A., Davis H. A., Cluskey J. E., Gundrum L. J., Rist C. E. — «Ind. Eng. Chem.», 1951, 43, 915.
54. Kerr R. W., Katzbeck W. J. U.S. Patent 3 061 604 (1962); «Chem. Abstr.», 1963, 58, 3593.
55. «The Kofilm Manual», New York, National Starch and Chemical Corporation, 1960.
56. Radley J. A. — «Paint Manuf.», 1947, 17, 83.
57. Burkhard C. A., Degering E. F. — «Rayon Textile Monthly», 1942, 23, 416.
58. Whistler R. L., Richards G. N. — «Ind. Eng. Chem.», 1958, 50, 1551.
59. Wolff I. A. — «Ind. Eng. Chem.», 1958, 50, 1552.
60. Laun L. F. — «Oil Paint Drug Repr.», 1966, 5, May 30.
61. Burkhard C. A., Degering E. F. — «Rayon Textile Monthly», 1942, 23, 676.
62. Hiemstra P., Bus W. C., Muetgeert J. M. — «Staerke», 1956, 9, 235.
63. Greenwood C. T. — «Advan. Carbohydrate Chem.», 1956, 11, 335.
64. Jeanes A., Jones R. W. — «J. Am. Chem. Soc.», 1952, 74, 6116.
65. Gros A. T., Feuge R. O. — «J. Am. Oil Chemists' Soc.», 1962, 39, 19.
66. Malm C. J., Mench J. W., Kendall D. L., Hiatt G. D. — «Ind. Eng. Chem.», 1951, 43, 684, 688.
67. «Hercules Cellulose Acetate» Wilmington, Del., Hercules Powder Co., 1945.
68. Myers A. W., Meyer J. A., Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M. — «Tappi», 1961, 44, 58.
69. Whistler R. L., Schieltz N. C. — «J. Am. Chem. Soc.», 1943, 65, 1436.
70. Wolff I. A., Olds D. W., Hilbert G. E. — «Ind. Eng. Chem.», 1957, 49, 1247.
71. «Modern Plasrics Encyclopedia for 1966», New York, McGraw—Hill, 1955, 43, No. 1A, 537.
72. Sprague B. S. — «Textile Res. J.», 1960, 30, 697.
73. Stoll R. G. — «Textile Res. J.», 1955, 25, 650.
74. Sprague B. S., Noether H. D. — «Textile Res. J.», 1961, 31, 858.
75. Paist W. D. «Cellulosics», New York, Reinhold Publishing Corp., 1958, pp. 4, 10, 39, 42.
76. Senti F. R., Witnauer L. P. — «J. Am. Chem. Soc.», 1946, 68, 2407.
77. Senti F. R., Witnauer L. P. — «J. Am. Chem. Soc.», 1948, 70, 1438.
78. Genung L. B., Mallott R. D. — «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 1941, 13, 369.
79. Whistler R. L., Jeanes A. — «Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 1943, 15, 317.
80. Van der Bij J. R., Vogel W. F. — «Staerke», 1962, 14, 113.