

УДК 541.64:547.458.81

Ю.А. Кучина, Н.В. Долгопятова, В.Ю. Новиков,
И.Н. Коновалова, М.Ю. Принцева, В.А. Сагайдачный

Термическое разложение природных полисахаридов: хитина и хитозана

Yu.A. Kuchina, N.V. Dolgopyatova, V.Yu. Novikov,
I.N. Konovalova, M.Yu. Prinsteva, V.A. Sagaidachny

Thermal decomposition of natural polysaccharides: Chitin and chitosan

Аннотация. Приведены результаты термического анализа креветочного хитина и хитозана (исследованы образцы полисахаридов, отличающиеся по степени деацетилирования). Термический анализ проведен методом дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Рассчитана энергия активации процесса термической деструкции хитина и хитозана.

Abstract. The results of the thermal analysis of shrimp's chitin and chitosan have been presented (samples of polysaccharide differed by the deacetylation degree have been studied). The thermal analysis has been carried out by differential thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Activation energy of process of chitin and chitosan thermal destruction has been calculated.

Ключевые слова: северная креветка, хитин, хитозан, полисахарид, термический анализ, энергия активации
Key words: Northern shrimp, chitin, chitosan, polysaccharide, thermal analysis, activation energy

1. Введение

Полисахарид хитин широко распространен в природе и относится к возобновляемым сырьевым ресурсам. Химическая модификация хитина позволяет получить качественно новые продукты с повышенной пищевой и биологической ценностью для различных областей применения.

В данной работе проведен термический анализ хитина и хитозана, выделенных из северной креветки, и изучено влияние степени деацетилирования этих полисахаридов на процесс их термического разложения.

2. Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали креветочный хитин, который выделяли последовательным удалением белковой и минеральной частей из хитинсодержащего сырья: депротенизацией в 4%-й NaOH с промывкой водой, деминерализацией в 3,6%-й HCl с последующей промывкой водой. Хитозан получали деацетилированием хитина в 50%-й NaOH при 100 °C в течение 30 мин с последующей промывкой водой (Новиков и др., 2012). Степень деацетилирования хитозана определялась методом обратного потенциометрического титрования хлороводорода, связанного с аминогруппами молекул хитозана. Потенциометрическое титрование проводилось с использованием иономера "Анион"-4151 (НПП "Инфраспек-Аналит", Россия) с шагом 0,1 см³.

Степень деацетилирования нерастворимых образцов хитина и хитозана определялась методом инфракрасной спектроскопии (в таблетках KBr). Предварительно образцы измельчали на мельнице TI-100 (CMT Co., Ltd., Япония). Спектры поглощения записывали на инфракрасном спектрофотометре IR-420 (Shimadzu, Япония) в диапазоне частот от 4000 до 400 см⁻¹. Была выбрана опорная частота, которая составила для исследуемых образцов 1655 см⁻¹ (Новиков и др., 2012).

Термический анализ проводили методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Термограммы снимали в следующих условиях: тигель корундовый, атмосфера – воздух, температурный интервал 40-600 °C, скорость нагрева образцов 15 °C/мин, масса навесок 20-25 мг.

Характеристики образцов хитина и хитозана и условия их получения приведены в таблице.

Таблица. Характеристика образцов хитина и хитозана

Номер образца	Время обработки 50%-й NaOH, мин	Степень деацетилирования, %
1	5	10
2	10	55
3	20	60
4	40	66
5	60	66

3. Результаты и их обсуждение

На основе данных, указанных в таблице, были составлены графики, отражающие результаты исследования образцов 1-5 (скорость нагревания 15 °С/мин). Показатели, полученные в ходе термогравиметрического анализа (ТГ-кривые), приведены на рис. 1; дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТГ-кривые) – на рис. 2; результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-кривые) – на рис. 3.

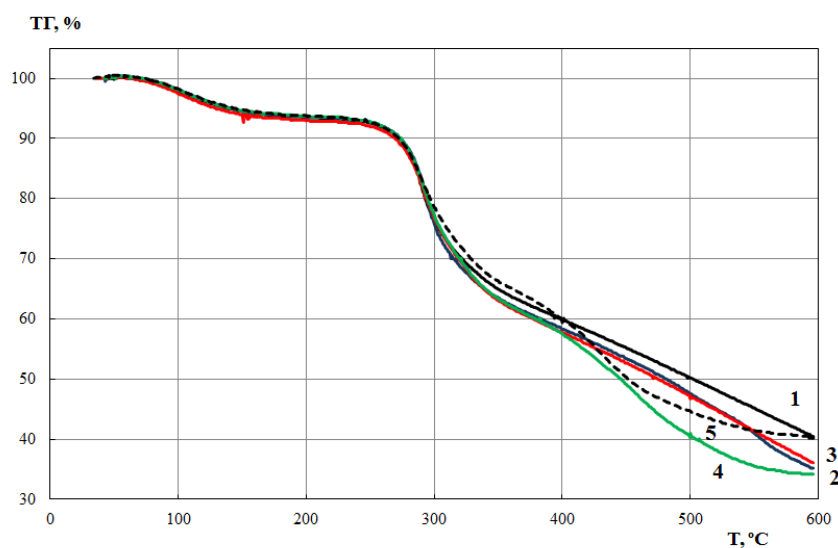


Рис. 1. Кривые потери массы при термическом разложении полисахаридов

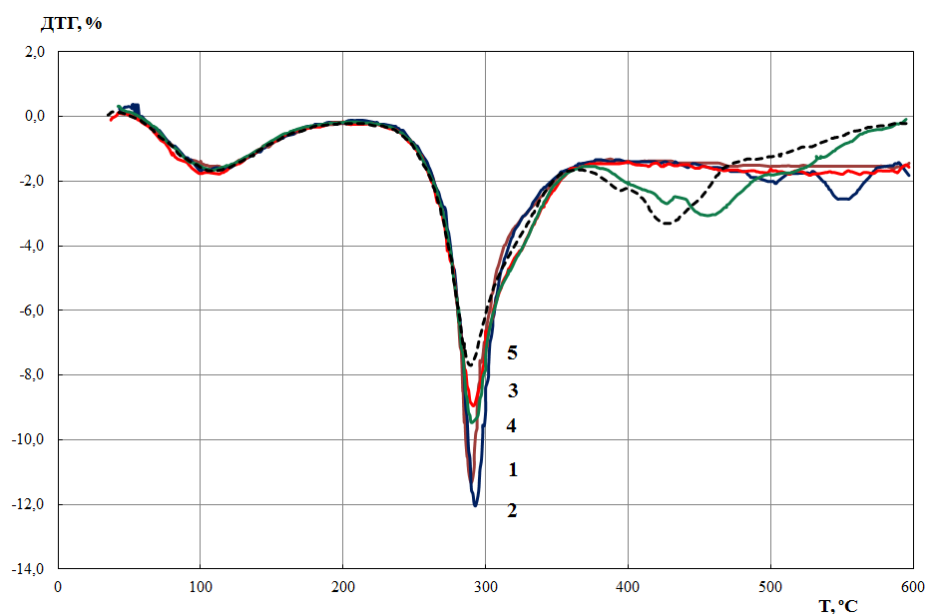


Рис. 2. Дифференциальные термогравиметрические кривые разложения полисахаридов

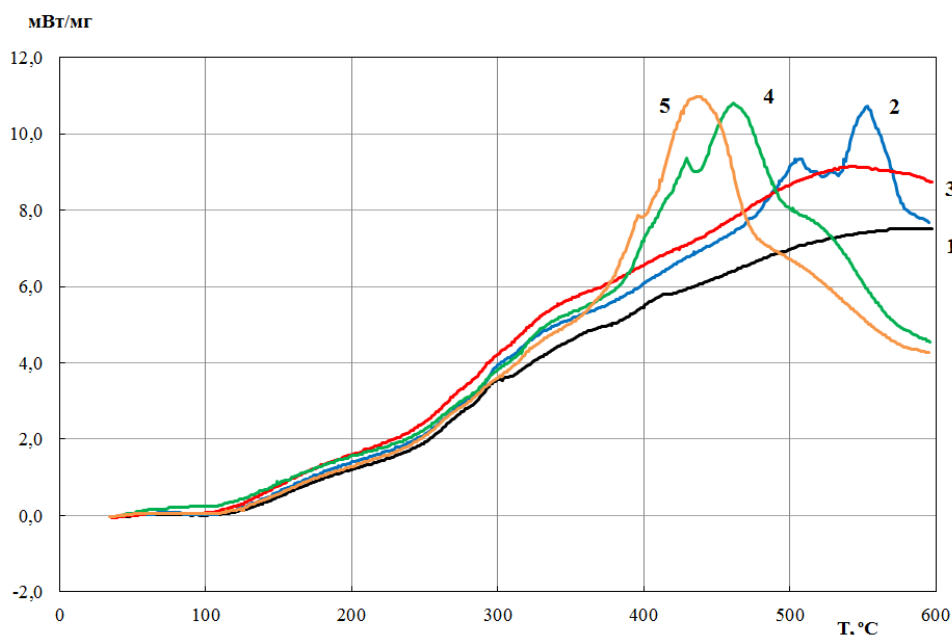


Рис. 3. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии

Известно, что вид кривых ТГ и ДТГ зависит от гетерогенного характера термического разложения, протекания различных химических реакций, разрушения водородных связей, конформационных и фазовых переходов (Шестак, 1987). При термическом разложении, видимо, будет протекать процесс термоокислительной деструкции хитина и хитозана, сопровождающийся разрушением гликозидных и ацетамидных связей (рис. 4).

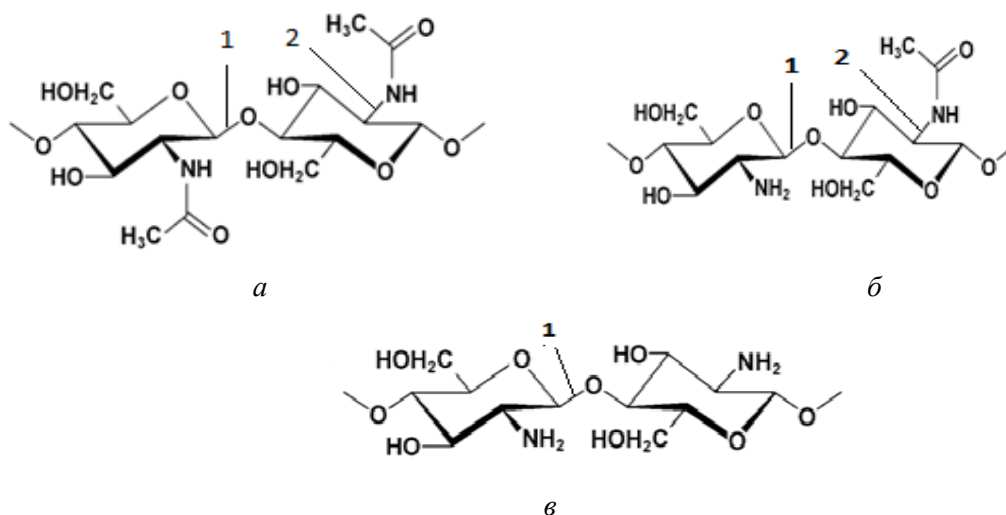


Рис. 4. Структурная формула хитина (а), частично деацетилированного хитина (б) и хитозана (в); 1 – гликозидные связи; 2 – ацетамидные связи

Данные, приведенные на рис. 1 и 2, свидетельствуют о том, что потеря массы в интервале температур 40-600 °С происходит в три этапа. На кривых ТГ и ДТГ указаны два значения температуры, соответствующие максимальной скорости потери массы: 100-110 и 290-295 °С. При температуре 100-110 °С на кривых ДСК (рис. 3) имеется эндотермический пик, соответствующий удалению из образцов адсорбционной воды. При температуре 100-110 °С потеря массы всех образцов составляет 5-10 %, скорость потери массы равна 1,5-2 % в минуту. Анализ ДТГ-кривых (рис. 2) показал, что десорбция связанной воды происходит до температуры 150-200 °С. Этот факт можно объяснить затрудненностью разрыва водородных связей между молекулами воды и полярными функциональными группами полисахаридов (Осовская и др., 2010).

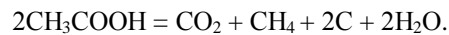
Температура, при которой скорость разложения образцов максимальна, равна 290-295 °С (рис. 2) и не зависит от степени деацетилирования образцов. Однако скорость потери массы образцов (максимальная скорость деструкции) при этой температуре (глубина пика) зависит от степени деацетилирования, составляющей для образцов 1 и 2 11-12 % в минуту, для образцов 3 и 4 – 9, для образца 5 – 7,6 % в минуту.

Таким образом, с увеличением степени деацетилирования скорость потери массы образцов (скорость деструкции) уменьшается в 1,5 раза. В работе (Долгопятова и др., 2011) показано, что скорость деструкции и полной деполимеризации хитина и хитозана уменьшается с увеличением степени деацетилирования.

При нагревании образцов выше 300-400 °С развивается термоокислительная деструкция, приводящая к потере массы образцов примерно до 40 %.

На кривых ДСК (рис. 3) при температуре 430-540 °С наблюдаются экзотермические пики (примерно одинаковые по величине и равные 8-9 мВт/мг). С увеличением степени деацетилирования экзотермические пики становятся более выраженными и смещаются в сторону более низких температур: с 510 °С (образец 1) до 430 °С (образцы 4, 5).

Наличие экзотермических пиков на кривых ДСК можно объяснить горением газообразного продукта, образующегося при разложении уксусной кислоты. Уксусная кислота выделяется при термическом деацетилировании хитина. При температуре выше 430 °С разложение уксусной кислоты сопровождается образованием и горением метана и протекает по реакции



Нагрев образцов до 600 °С приводит к дальнейшей потере массы вплоть до образования скоксованного остатка. Потеря массы образцов 1-3 составила 68-70 %, образцов 4, 5 – 60 %. Полученные экспериментальные данные согласуются с литературными сведениями. Так, в работе (Роговина и др., 2010) установлено, что изменение массы при деструкции хитина составляет 70 %, а хитозана (со степенью деацетилирования 87 %) – 54 %. Максимальная скорость потери массы для хитина наблюдается при температуре 375 °С, а для хитозана – при 298 °С. К сожалению, авторами этой работы не указано, из какого хитинсодержащего сырья получены хитин и хитозан.

В процессе обработки результатов термического анализа используют метод Фримена – Кэрролла (Шестак, 1987). Для описания процесса термического разложения твердых веществ предложено уравнение линейной регрессии (Петрюк и др., 2010), которое описывает кинетику термического разложения и позволяет рассчитать энергию активации процесса E :

$$\Delta \ln(R_t) = n \Delta \ln(W) - (E/R)(1/T),$$

где $R_t = dW/dT$ – скорость потери массы образца; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; W – масса образца, вступившая в реакцию; E – энергия активации.

Энергию активации, рассчитанную этим методом, называют эффективной. Величина эффективной энергии активации термического разложения является одним из важнейших показателей, который характеризует устойчивость природных и синтетических полимеров к действию высоких температур. Энергия активации используется также при изучении механизмов термической деструкции, старения и стабилизации полимерных материалов.

При линеаризации экспериментальных данных ТГ (рис. 1) с помощью метода Фримена – Кэрролла кинетические кривые термического разложения хитина и хитозана были построены в координатах $\ln(R_t) = f(1/T)$. На рис. 5 приведен пример графического определения эффективной энергии активации разложения для образца 2.

Процесс термической деструкции исследованного образца (рис. 5) можно разбить на три линейных температурных интервала: 100-240, 240-300 и 320-600 °С. Эти температурные интервалы соответствуют стадиям потери образцом адсорбционной воды, максимальной скорости термоокислительной деструкции, стадии образования скоксованного остатка.

Построение кинетических кривых в координатах $\ln(R_t) = f(1/T)$ позволило определить энергию активации процесса разложения образцов хитина и хитозана на этих стадиях, поскольку тангенс угла наклона данных зависимостей соответствует величине $(-E/R)$.

Расчеты показали, что стадии потери адсорбционной воды для исследованных образцов соответствует энергия активации процесса E , равная 10-11 кДж/моль, стадии максимальной скорости термоокислительной деструкции – $E = 56-65$ кДж/моль, образованию скоксованного остатка – $E = 7,7-8,4$ кДж/моль.

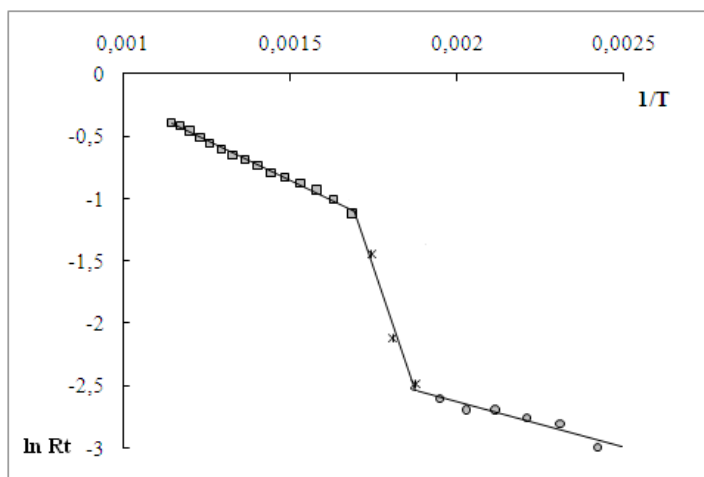


Рис. 5. Линейризация экспериментальных данных термогравиметрии методом Фримена – Кэрролла

4. Заключение

Приведены результаты термогравиметрического анализа креветочного хитина и хитозана с различной степенью деацетилирования. Температура, при которой скорость разложения образцов максимальна, составляет 290-295 °С и не зависит от степени деацетилирования образцов. Скорость потери массы образцов при температуре 290-295 °С обусловлена степенью деацетилирования. Энергия активации процесса разложения образцов хитина и хитозана на стадии максимальной скорости термоокислительной деструкции, рассчитанная по методу Фримена – Кэрролла, составляет 56-65 кДж/моль.

Литература

- Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Коновалова И.Н. Влияние степени деацетилирования на скорость кислотной деструкции хитина и хитозана и выход гидрохлорида D(+) глюкозамина. Журн. приклад. химии. 2011. Т. 84, № 10. С. 1734-1738.
- Новиков В.Ю., Коновалова И.Н., Долгопятова Н.В. Химические основы технологии получения хитина и его производных из панциря ракообразных. СПб., ГИОРД, 2012. 208 с.
- Осовская И.И. и др. Хитин-глюкановые комплексы. Физико-химические свойства и молекулярные характеристики. Учебное пособие. Изд-во Санкт-Петербургского гос. технологического университета растительных полимеров, 2010. 52 с.
- Петрюк И.П., Гайдадин А.Н., Ефремова С.А. Определение кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии. Метод. указания. Волгоград, ВолгГТУ, 2010. 12 с.
- Роговина С.З. и др. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов. Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 45-50.
- Шестаков Я. Теория термического анализа. М., Мир, 1987. 456 с.

References

- Dolgopyatova N.V., Novikov V.Yu., Konovalova I.N. Vliyanie stepeni deatsetilirovaniya na skorost kislotnoy destruktсии hitina i hitozana i vyhod gidrohlorida D(+) glyukozamina [Influence of the degree of deacetylation on the rate of acid degradation of chitin and chitosan and on the yield of D(+)-glucosamine hydrochloride]. Zhurn. priklad. himii. 2011. T. 84, N 10. P. 1734-1738.
- Novikov V.Yu., Konovalova I.N., Dolgopyatova N.V. Himicheskie osnovy tehnologii polucheniya hitina i ego proizvodnyh iz pantsirya rakoobraznyh [Chemical bases of technology of chitin and its derivatives from Crustacea carapace]. SPb., GIORD, 2012. 208 p.
- Osovskaya I.I. i dr. Hitin-glyukanovye komplekсы. Fiziko-himicheskie svoystva i molekulyarnye harakteristiki [Chitin-glucane complexes. The physicochemical properties and molecular characteristics]. Uchebnoe posobie. Izd-vo Sankt-Peterburgskogo gos. tehnologicheskogo universiteta rastitelnyh polimerov, 2010. 52 p.

Petryuk I.P., Gaydadin A.N., Efremova S.A. Opredelenie kineticheskikh parametrov termodestruktsii polimernykh materialov po dannym dinamicheskoy termogravimetrii [Determination of the kinetic parameters of polymer thermal degradation according to dynamic thermogravimetry]. Metod. ukazaniya. Volgograd, VolgGTU, 2010. 12 p.

Rogovina S.Z. i dr. Issledovanie termostabilnosti smesey na osnove sinteticheskikh polimerov i prirodnykh polisaharidov [Study of thermostability of intermixtures on the basis of synthetic polymers and natural polysaccharides]. Himiya rastitelnogo syrya. 2010. N 4. P. 45-50.

Shestak Ya. Teoriya termicheskogo analiza [The theory of thermal analysis]. M., Mir, 1987. 456 p.

Сведения об авторах

Кучина Юлия Анатольевна – Естественно-технологический институт МГТУ, кафедра химии, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, e-mail: uak2008@mail.ru

Kuchina Yu.A. – Institute of Natural Science and Technology MSTU, Chemistry Department, Cand. of Tech. Sci., Research Scientist, e-mail: uak2008@mail.ru

Долгопятова Наталия Владимировна – Естественно-технологический институт МГТУ, кафедра химии, канд. техн. наук, доцент, e-mail: iranion@yandex.ru

Dolgopyatova N.V. – Institute of Natural Science and Technology MSTU, Chemistry Department, Cand. of Tech. Sci., Associate Professor, e-mail: iranion@yandex.ru

Новиков Виталий Юрьевич – Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М. Книповича (ПИНРО), канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, e-mail: nowitaly@yandex.ru

Novikov V.Yu. – Knipovich Polar Research Institute of Marine Fisheries and Oceanography (PINRO), Cand. of Chem. Sci., Senior Researcher, e-mail: nowitaly@yandex.ru

Коновалова Ирина Никандровна – Естественно-технологический институт МГТУ, кафедра химии, канд. техн. наук, профессор, e-mail: konovalova-mgtu@rambler.ru

Konovalova I.N. – Institute of Natural Science and Technology MSTU, Chemistry Department, Professor, e-mail: konovalova-mgtu@rambler.ru

Принцева Мария Юрьевна – Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России, канд. техн. наук, зам. начальника отдела исследовательского центра экспертизы пожаров, e-mail: printseva75@mail.ru

Prinsteva M.Yu. – St.-Petersburg University of State Fire Service of Russian Ministry of Emergency Situations, Cand. of Tech. Sci., Deputy Chief of Department of Fire Examination Exploratory Centre, e-mail: printseva75@mail.ru

Сагайдачный Вадим Александрович – Естественно-технологический институт МГТУ, кафедра химии, аспирант, e-mail: vevenum@rambler.ru

Sagaidachny V.A. – Institute of Natural Science and Technology MSTU, Chemistry Department, Ph.D. Student, e-mail: vevenum@rambler.ru