

Синтез, кинетичен анализ и термична стабилност на омрежен хитозан-епихлорохидрин

Диляна Звездова, Неделчо Неделчев

Synthesis, kinetic analysis and thermal stability of the crosslinked chitosan-epichlorohydrin: *The nanoparticles of templated crosslinked chitosan, was prepared through using epichlorohydrin (ECH) as a crosslinker. A decomposition thermal analysis of the crosslinked chitosan-epichlorohydrin (CTS-ECH) was carried out. The destruction processes of a complex solid-phase were researched. The method of non-isothermal thermogravimetry was applied for this purpose. The data show that most relevant results are obtained by separating the complex process into five sub-processes. The data obtained allowed several general conclusions for high thermal stability.*

Key words: *synthesis, crosslinked chitosan-epichlorohydrin, non-isothermal TG kinetic study, thermal stability.*

ВЪВЕДЕНИЕ

В последните години се отделя значително внимание на премахване на замърсителите, изпускани околната среда. Потенциалните източници замърсители в отпадъчните води са торове, фунгициди, метали използвани в производството, бои, пигменти и др. За отстраняване на токсични метални йони са използвани различни методи като йонообмен, утаяване, адсорбция, мембранни процеси и др.

Хитозанът (CTS) е изследван поради високият му капацитет да адсорбира йони на тежки метали, багрила и протеини. Други полезни функции на CTS са изобилието му, нетоксичност, хидрофилност, биосъвместимост, биоразградимост и антибактериални и антимикуробни свойства [3].

Епихлорхидринът (ECH) е омрежващо монофункционален агент, използван за образуване на ковалентна връзки с въглеродните атоми, на който се свързват с хидроксилните групи на хитозан, в резултат на разкъсване на епоксиден пръстен и отстраняване на хлорен атом [6].

Целта на настоящата разработка е да се синтезира омрежен хитозан-епихлорохидрин, да се изследва чрез неизотермичен кинетичен анализ и да се установи неговата термична стабилност.

Синтез на омрежен хитозан-епихлорохидрин (CTS-ECH)

За синтез на CTS-ECH е използван хитозан от скариди на фирма „Sigma–Aldrich Co“, USA. CTS е със степен на деацетилиране (DD=79.1%), която е определена чрез спектрални методи за анализ. Епихлорхидринът (ECH) е на фирма Fluka и е с чистота 98%.

Наночастиците от омрежен CTS-ECH са получени чрез модифицирана методика, описана от Chen и колектив [2]. Приготвя се разтвор от 50 mg CTS в 50 ml воден разтвор на оцетна киселина (0.5 об %). Разтворът се разбърква в продължение на 30 min. Добавя се на капки 5.0 ml воден разтвор на ECH при разбъркване в продължение на 2 h при 50°C. След това, с помощта на спринцовка, в условия на механично разбъркване, се добавя на капки 30 ml от 1.45% разтвор на TP до получаване на бяла емулсия. Емулсията се замразява при -4°C и след размразяване се получават наночастици, които се отделят чрез центрофугиране. Утайката от наночастици се промива няколкократно с разтвор на NaOH и центрофугира за отстраняване на несвързания ECH и другите омрежващи агенти. Степента на почистване се контролира чрез спектрофотометър.

Математичен апарат за неизотермичен кинетичен анализ и термична стабилност

Обобщеното кинетично уравнение на процесите на деструкция на твърди вещества най-често се дава във вида [12]

$$v_{\alpha} \equiv \frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) h(p), \quad (1)$$

където α е степен на конверсия за съответния процес или подпроцес и се изчислява по формулата

$$\alpha_{\tau} = \frac{m_i - m_{\tau}}{m_i - m_f}, \quad (2)$$

В която m_i , m_f и m_{τ} са съответно началната, крайната и текущата (в момент τ) маси на пробите;

$f(\alpha)$ е диференциална кинетична функция, структурата на която най-често се описва с уравнението на Šesták - Berggren (SB) [11]

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p, \quad (3)$$

в което някои от коефициентите m , n и p могат да бъдат нули;

$h(p)$ - функция, която отчита влиянието на налягането върху v_{α} . При експериментални данни, получени при налягане, близко до атмосферното, $h(p) \approx 1$. В настоящите изследвания е прието $h(p) = 1$.

На логаритмуваната форма на уравнение (1) се основава изо-конверсионния метод на Friedman [4] за определяне на активиращата енергия за определени степени на конверсия.

Съпътстващите грешки в TG-данните се отразяват по-силно върху v_{α} , отколкото върху α . Поради това по-често се използват интегралните методи за кинетичен анализ. Ако скоростта на нагряване по $\beta = dT/d\tau = \text{const.}$, то след преобразуване на уравнение (1) ще се получи

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (4)$$

Левият интеграл на (4) е решим за частни случаи на $f(\alpha)$, при които един или два от степенните показатели на уравнение (3) са нули.

Десният интеграл (интеграл на Arrhenius) е аналитично нерешим. При определени приближения са получени корелационни зависимости, които се прилагат при кинетични разчети. В настоящото изследване е използван разработения от авторите метод и формули за решаването му [9].

Ако в интегралът на Arrhenius се направи субституцията $x = E/RT$, то уравнение (4) ще добие вида

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \equiv \frac{AE}{\beta R} p(x). \quad (5)$$

Интегралът, означен като $p(x)$ също няма аналитично решение. Най-често той се представя във вида

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} h(x), \quad (6)$$

при което функцията

$$h(x) = \frac{x^2}{\exp(-x)} \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (7)$$

се нормира в границите $0 \leq h(x) \leq 1$.

Функцията $h(x)$ е корелирана с изрази от вида

$$h(x) = \frac{Ax^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx}{Ex^4 + Fx^3 + Gx^2 + Kx + L} \quad (8)$$

Корелационните коефициенти с точност до седмия десетичен знак и точността на корелациите са дадени в таблица 1. Коефициентите с точност до 15-я знак са дадени в [9]

Таблица 1. Коефициенти на регресия за избраните области на параметъра x и корелационна структура – уравнение (8)

| Коефициенти на регресия | Обхват на изменение на x | | |
|---------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| | $0.05 \leq x < 5.00$ | $5.00 \leq x < 15.00$ | $15.00 \leq x \leq 100.00$ |
| A | 1.0000000 | 0 | 0 |
| B | 5.3241644 | 1.0000000 | 1.0000000 |
| C | 5.7091177 | 6.1591891 | 8.3355776 |
| D | 1.0510414 | 5.9298467 | 11.9185796 |
| E | 1.0003172 | 0 | 0 |
| F | 7.3152685 | 1.0000136 | 1.0000000 |
| G | 14.4840329 | 8.1582798 | 10.3355724 |
| K | 8.5146559 | 16.275470 | 26.5903203 |
| L | 1.1005345 | 7.0428253 | 15.1319487 |
| Максимална отн. грешка, % | 1.10^{-6} | 1.10^{-7} | 1.10^{-8} |

За областта $0.5 \leq x \leq 50.0$, в която протичат повечето процеси на неизотермична деструкция, предимството на предлаганите корелации е най-силно изразена. Високата точност е особено важна при кинетичен анализ на сложни процеси.

Термична стабилност е стабилността на молекулите при висока температура, т.е. молекулите с по-висока стабилност имат по-силно съпротивление към декомпозиция при по-високи температури. Количествено тя може да се изрази чрез времето на стареене τ_f (lifetime) – времето, през което се губи 5% от масата. То може да се изчисли по формулата [7]

$$\tau_f = \frac{1 - 0.95^{1-n}}{A(1-n)} \exp\left[\frac{E}{RT}\right] \quad (9)$$

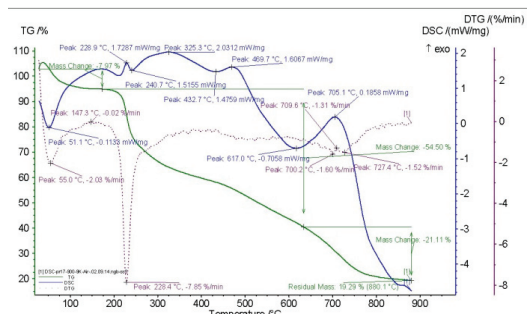
Декомпозиционна идентификация на процесите на термична деструкция на хитин. Експеримент

Термогравиметричните експериментите са проведени на апарат за комплексен термичен анализ STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). Получени са експериментални данни за температурния интервал 293-1200 K при скорости на нагряване $\beta = 6.0, 9.0, 12.0$ и $15.0 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са $2.1 \div 2.4 \text{ mg}$. Продухването се осъществява с изкуствен въздух със скорост 25 ml min^{-1} .

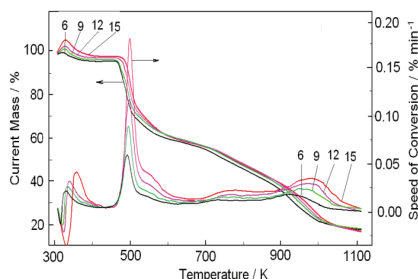
Термогравиметричен анализ

Резултати от неизотермичен анализа на проба от CTS–ECH за $\beta = 9/ \text{deg min}^{-1}$ са показани на Фиг.1. Термогравиметричният (TG) анализ показва, че процесът се състои от два основни етапа на загуба на маса. Първият етап протича в температурния интервал 64–115°C, със загуба на маса от 7.97%, състояща се основно от вода, физически адсорбирана на повърхността на материала. Във

вторият – основен - етап протичат процесите на деструкция на CTS–ECH със загуба на маса от 65.61% и приключва при около 880.1°C.



Фиг. 1. Неизотермичен анализ на проба от CTS–ECH при скорост на нагряване 9/deg min⁻¹



Фиг. 2. Изменение на масата на пробите и скоростите на конверсия от температурите 6, 9, 12 15 означават съответно скорости на нагряване $\beta = 6.0, 9.0, 12.0$ и 15.0 deg min⁻¹

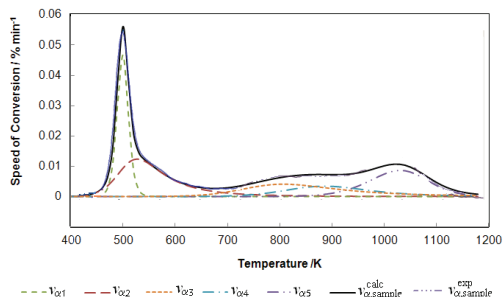
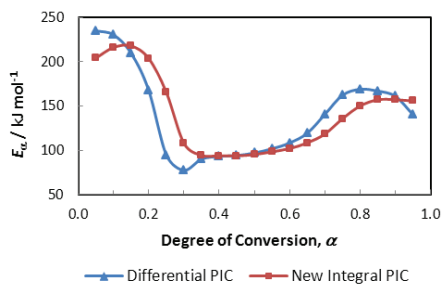
Диференциално-сканиращата калориметрична (DSC) термограма показва, че първият етап включва един ендотермичен пик в температурния обхват 85–115°C. До достигане на стабилен режим в апарата за комплексен термичен анализ преобладават адсорбционните процеси на влага в сухата проба, поради което масата нараства до 105.37%, след което е приоритетен десорбционния процес и масата се понижава до 92.03%.

Вторият етап може да се раздели на две зони. В първата зона (140–550°C) протичат основно екзотермични, а във втората (550–800°C) преобладават ендотермичните процеси. Зоната има три пика при температури, съответно 229, 320 и 472°C. Температурният обхват на първата зона е съпоставим с обхвата на термична деструкция на хитозан от скариди на фирма „Sigma-Aldrich“ [1]. Това ни дава основание да предположим, че в тази зона протича деструкцията на несвързания с ECH или освободения CTS по схема, дадена в [13.] и продукти на разпадане, описани в [1].

Във втората зона протича основно деструкцията на CTS–ECH и на подпродуктите му. Зоната има един изразен пик при 617°C ($-0.7058/\text{mV mg}^{-1}$) и един силно размит пик в края на температурния интервал. Пикът при 705.1°C е с топлинен поток $H = 0.1858 / \text{mV mg}^{-1}$ която стойност е близо до нула и може да се приеме, че това е края на предшестващия пик.

С увеличаване на скоростите на нагряване пиковите се изместват надясно. При по-ниски температури някои от пиковите на DSC-кривите стават по-слабо забележими.

На фиг. 2 са дадени зависимостите на процентното изменение на масите на пробите и скоростта на конверсия (v_a) от температурата при зададените скорости на нагряване. Ходът на кривите показва, че процесът на деструкция на пробата CTS–ECH започва при около 150°C и завършва практически при 880°C. В този температурен интервал v_a винаги е със стойности, значимо различни от нула, поради което процесът не може да се раздели коректно на отделни степени на деструкция. Ходографите на v_a -линиите имат по два силно изразени и по три частично препокрити пика.



Фиг. 3. Изчислена активиращата енергия при различни стойности на α и при различни подходи.

Фиг.4. Температурни зависимости на скоростта на конверсия (v) за експерименталната (exp), изчислената (calc) и на отделните подпроцеси за $\beta = 9 / \text{deg min}^{-1}$

На Фиг. 3 е представена активиращата енергия при различни стойности на α , определена по диференциален псевдо-изоконверсионния метод (Differential PIC) [10] и α -метод в който се използват предлаганото решение на интеграла на Arrhenius с уравнение (8) и Табл.1.(New Integral PIC). Ходът на двете линии, съгласно методиката, предлагана в [14], ни дава основание процесът на деструкция да декомпозираме на четири или пет подпроцеса.

Декомпозицията е проведена по комплексен метод, описан в [8]. Използвани са TG-данни от обхвата $0.025 \leq \alpha \leq 0.975$ и скорости на нагряване $\beta = 6.0, 9.0, 12.0$ и $15.0 \text{ deg min}^{-1}$. Комплексната идентификация включва избор на модел от колекция от 27 конкретни [5] и 3 обобщени модела [1], активиращата енергия E , предекспоненциалния коефициент на Arrhenius A , и тегловния коефициент w за всеки подпроцес. Критерий за коректност на идентификацията е обобщен критерий [14], който осигурява реализиране на максималните стойности на корелационните коефициенти по отношение на α (R_{α}^2) и на v_{α} ($R_{v_{\alpha}}^2$), както и на максимална близост между тях.

Предварителните изследвания показаха, че най-добра адекватност се получава при избор F_n модел за всички подпроцеси.

Резултатите от декомпозицията на CTS-ECH са дадени в табл.2. Те са получени при коефициенти на корелация $R_{\alpha}^2 = 0.99984$ и $R_{v_{\alpha}}^2 = 0.99694$ и остатъчни дисперсии $\sigma_{\alpha} = 1.524 \times 10^{-3}$ и $\sigma_{v_{\alpha}} = 4.429 \times 10^{-4}$.

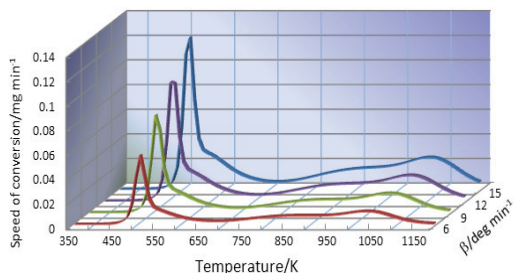
Таблица 2. Оптимални параметри при декомпозиционна идентификация- на CTS-ECH чрез комплексет подход за областта $0.025 \leq \alpha \leq 0.975$.

| Results | Number of Subprocess | | | | |
|--------------------|------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Type of Model | F_n | F_n | F_n | F_n | F_n |
| Activate Energy | 273.808 | 93.573 | 92.745 | 112.372 | 182.657 |
| Arrhenius Coef. | 2.954×10^{28} | 9.228×10^8 | 1.57×10^5 | 4.50×10^5 | 8.57×10^8 |
| Exponent | 1.852 | 3.408 | 2.854 | 2.149 | 1.401 |
| Weight Coefficient | 0.2192 | 0.2674 | 0.1795 | 0.1250 | 0.2089 |

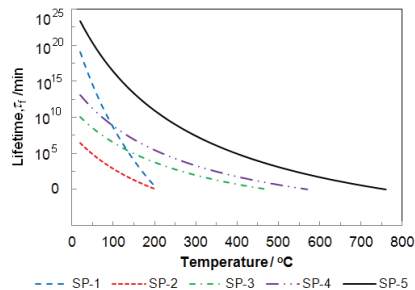
На Фиг. 4 са представени температурните зависимости на скоростите на конверсия на декомпозираните подпроцеси $v_{\alpha 1} \div v_{\alpha 5}$, на изчислената $v_{\alpha, sample}^{calc}$ и на

експерименталната скорост $v_{\alpha, sample}^{exp}$. От нея се вижда добрата адекватност между декомпозиция модел и пробата и значимото разграничаване между отделните подпроцеси. Още по-висока и адекватността при степените на конверсия.

От Фиг. 4 се вижда, че първите два подпроцеса са изцяло в температурния интервал на термичната деструкция на хитозан [1]. Петият подпроцес започва от 880 K, т.е. той се реализира в зона, в която е приключила термичната деструкция на CTS и е в ендотермичната зона на процеса. Следователно, той се дължи на деструкцията на мрежестия CTS-ECH. Високата температура на деструкция е гаранция за стабилността на комплекса. Подпроцеси 3 и 4 са разположени в междинен температурен интервал и вероятно се дължат на частична деструкцията на мрежестия CTS-ECH.



Фиг.5. Зависимости на изчислените скорости на конверсия от температурата за експерименталните скорости на нагряване



Фиг.6. Зависимост на времето на стареене от температурата при 5% деструкция

На Фиг. 5 са представени зависимостите на изчислените скорости на конверсия от температурата за експерименталните скорости на нагряване. Техния ход следва хода на експерименталните данни.

На Фиг. 6 са показани изчислените по формула (9) зависимости на времето на стареене τ_7 на CTS-ECH от температурата. Стойностите за подпроцеси 1 и 3 са съизмерими с приведените по-рано изследвания за хитозан [5]. Петият подпроцес е с много по-голямо време на стареене и за по-голям температурен интервал. Подпроцеси 3 и 4 също имат висока термична стабилност.

Тези резултати ни дават основание да считаме, че CTS-ECH може да се използва самостоятелно или в комплекси като адсорбент за пречистване на различни в широк температурен обхват.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезиран е CTS-ECH по модифицирана методика, описана в [2].
2. Проведени са кинетични изследвания на процесите на неизотермична деструкция CTS-ECH. Процесът е декомпозиран до 5 подпроцеса.
3. Определени са кинетичните параметри на всеки подпроцес и тегловните им коефициенти.
4. Доказано е че, CTS-ECH е термично многократно по-стабилен от хитозан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Звездова Д. Т., Н. М. Неделчев. Неизотермичен кинетичен анализ на термичното разпадане на хитозан чрез директен диференциален метод за изследване сложни твърдофазни процеси. *Int. Sci. on-line J., "Science & Technologies"*, Stara Zagora, 2013, 3, 4, 139-145.
- [2] Chen Chia-Yun, Jen-Chao Chang, Arh-Hwang Chen. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the template crosslinked-chitosan nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185, 430–441.
- [3] Fangkangwanwong, R. Yoksan, S. Chirachanchai, Chitosan gel formation via the chitosan–epichlorohydrin adduct and its subsequent mineralization with hydroxyapatite, *Polymer*, 2006, 47, 6438–6445.
- [4] Friedman H. L.: A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. *J. Polym. Lett.*, 1966, 4, 323.
- [5] Georgieva V., D. Zvezdova L. Vlaev, Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan, *Chemistry Central Journal*, 2012, 6:81, 2-10.
- [6] Goncalves V.L., M.C.M. Laranjeira, V.T. Favere, R.C. Pedrosa, Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium, *Polymers*, 2005, 15, 6–12.
- [7] He W., F. Deng, G. X. Liao, W. Lin, Y. Y. Jiang and X. G. Jian, "Kinetics of Thermal Degradation of Poly(aryl ether) Containing Phthalazinone and Life Estimation," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 100 (3), 1055-1062. doi:10.1007/s10973-009-0515-4.
- [8] Nedelchev N. M., D. T. Zvezdova. Direct differential method for analysis of the kinetics of the destruction of complex solid-phase processes with data from nonisothermic thermogravimetry. *Int. Sci. on-line J., "Science & Technologies"*, Stara Zagora, 2013, 3, 4, 66-74.
- [9] Nedelchev N. M., D. T. Zvezdova. New correlations for approximate solution of Arrhenius integral and their application to the study of kinetics of non-isothermic destruction. Part 1: New correlation. *Int. Sci. on-line J., "Science & Technologies"*, Stara Zagora, 2014, 3, 4, 95-101.
- [10] Nedelchev, N. M., & Zvezdova, D. T. New approach to differential methods for non-isothermal kinetic studies. *Oxidation communications*, 2013, 36(4), 1175-1194.
- [11] Šestak J., G. Berggren: Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid-state Reactions at Increased Temperature. *Thermochim Acta*, 1971, 1 (3), 1.
- [12] Vyazovkin, S., A. K. Burnham, J. M. Criado., L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta*, 2011, 520 (1), 1-19.
- [13] Zeng, L., C. Qin, L. Wang, W. Li, Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83, 1553–1557.
- [14] Zvezdova D.T., N. M. Nedelchev. New correlations for approximate solution of Arrhenius integral and their application to the study of kinetics of non-isothermic destruction. Part 2: Kinetic decomposition of complex processes. *Int. Sci. on-line J., "Science & Technologies"*, Stara Zagora, 2014, 3, 4, 67-72.

За контакти:

Гл.ас. д-р Диляна Звездова, Кат. "Органична химия", Университет „Проф. Ас. Златаров“-Бургас, e-mail dzvezdova@yahoo.com.

Гл.ас. Неделчо Неделчев, Кат. "Компютърни и информационни технологии", Университет „Проф. Ас.Златаров“-Бургас, телефон 056700193, e-mail: nnelchev@btu.bg.

Докладът е рецензиран