

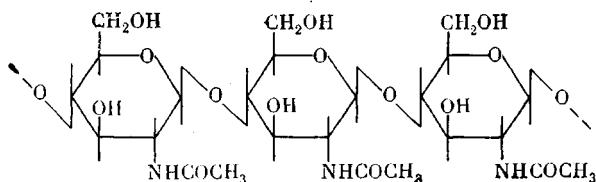
УДК 541.64:536.4

## ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ХИТИНА

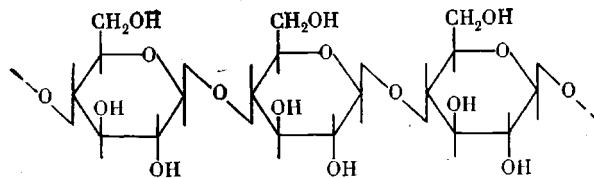
*Марьин А. П., Шляпников Ю. А.*

Изучены кинетика выделения летучих продуктов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), образующихся при деструкции хитина, полученного из крабов в атмосфере гелия и кислорода, а также скорость поглощения кислорода при температуре 230–280°. Определены энергии активации соответствующих процессов. Хитин менее стоек к термическим воздействиям по сравнению с целлюлозой. Закономерности термической и термоокислительной деструкции хитина объясняются существованием областей полимерного вещества, сильно различающихся по реакционной способности: на глубоких стадиях окисления заметную роль в процессе деструкции играет катализ продуктами реакции. Исследовано влияние ди- $\beta$ -нафтил-*n*-фенилендиамина на скорость окисления хитина.

Хитин – природный линейный полимер, состоящий из фрагментов N-ацетилглюкозамина, соединенных между собой  $\beta$ -глюказидными связями у первого и четвертого атомов углерода.



Его можно рассматривать как производное целлюлозы, у которого гидроксильные группы при втором атоме углерода заменены на ацетамидные



Хитин широко распространен в природе. Он входит в состав твердого покрова ракообразных и насекомых главным образом в виде комплекса с белком, содержится в клеточных стенках грибов.

По данным рентгеноструктурного анализа, хитин является кристаллическим полимером, макромолекулы которого уложены параллельно друг другу [1].

Хитин практически нерастворим в разбавленных кислотах, щелочах, органических растворителях и в растворителях, пригодных для целлюлозы. Концентрированные кислоты переводят его в раствор, процесс сопровождается заметным гидролизом, что затрудняет определение молекулярной массы.

Наличие в молекуле хитина ацетамидной группы обуславливает ряд его интересных свойств, отличных от свойств целлюлозы: он является хорошим хелатирующим агентом и может быть использован в хроматографии [1, 2], повышает прочность и окрашиваемость целлюлозных тканей и бумаги [3–5], препятствует коагуляции крови [6] и т. д.

Исследованию свойств хитина посвящено большое число работ [1, 5, 7, 8], однако данные по изучению термической стабильности этого полимера практически отсутствуют.

С целью определения границ применимости полимера и возможности его стабилизации в настоящей работе изучена кинетика термической и термоокислительной деструкции хитина: выделение летучих продуктов, поглощение кислорода при деструкции, влияние ингибитора на скорость окисления. Полученные данные сопоставлены с термической и термоокислительной деструкцией аналога хитина — целлюлозы, исследованной в тех же условиях.

Кинетика термической и термоокислительной деструкции целлюлозы в отличие от хитина изучена подробно [9–17], однако до сих пор нет единого мнения относительно механизма протекающих при этом реакций, что обусловлено сложностью процесса деструкции целлюлозы. Можно считать твердо установленным, что термическая деструкция целлюлозы включает быструю и медленную стадии. Во время быстрой стадии расходуется вещество, содержащееся в неупорядоченных (аморфных) участках, а также некоторые примеси; основная масса полимера разрушается в ходе медленной стадии [9–13]. Наличие кислорода увеличивает скорость деструкции, причем процесс приобретает автокатализический характер, вызванный инициирующим действием продуктов окисления [9, 10, 14–17].

В работе использовали хитин, выделенный из крабов по методу Хакмана [1] в виде чешуек и порошка, целлюлоза марки «Watman» (порошок) без дополнительной очистки.

Термическую и термоокислительную деструкцию хитина и целлюлозы изучали в кольцевом реакторе (петле) объемом 7 см<sup>3</sup> в атмосфере гелия и кислорода. Выделяющиеся в ходе реакции газы через определенные промежутки времени удаляли из зоны нагревания потоком гелия и анализировали хроматографически: воду — на колонке с полисорбом при 30°, скорость потока гелия 90 мл/мин; CO и CO<sub>2</sub> при термической и CO<sub>2</sub> при термоокислительной деструкции — полисорб, -3°, скорость гелия 40 мл/мин; CO в присутствии кислорода — молекулярное сито размером 5 Å, 18°, скорость гелия 40 мл/мин. Длина колонок 0,8 м.

Поглощение кислорода в ходе окисления измеряли с помощью циркуляционной вакуумной установки [18] с вымораживанием продуктов реакции жидким азотом. Перед началом опыта реакционный сосуд с навеской полимера откачивали, заполняли кислородом и помещали в терmostат. Время нагревания составляло 5 мин.

Хитин, в молекуле которого имеются гидроксильные и ацетамидные группы, обладает повышенной способностью сорбировать воду: в образцах хитина, находящихся на воздухе, содержится в среднем 1,2–1,7 моль/кг воды (~2–3 молекулы воды на 10 мономерных звеньев). Целлюлоза «Watman» содержит около 0,5–0,7 моль/кг воды и (~1 молекула воды на 10 глюкозидных остатков). Хитин и целлюлоза при 100° в атмосфере гелия легко теряют растворенную в них воду. Количество выделившейся из хитина воды остается неизменным при нагревании в течение 5–8 мин. при постоянной температуре в интервале 100–200°. При более высокой температуре заметную роль играет термическая деструкция полимера, и количество десорбированной воды увеличивается: при 240° за первые 8 мин. дополнительно выделяется 0,05, а при 260° – 0,09 моль/кг воды.

При комнатной температуре обезвоженные образцы хитина быстро поглощают влагу из воздуха. Поэтому перед началом опыта полимер, прогретый в вакууме при 100° в течение 2 час., дополнительно нагревали 8 мин. при 150 или 200°.

Термическая деструкция хитина, как и целлюлозы, сопровождается выделением газообразных продуктов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и обугливанием самого полимера. На рис. 1, а, б приведены кинетические кривые десорбции указанных газов из хитина при  $260^\circ$  в сравнении с целлюлозой. Как видно из рисунка, образование легких продуктов начинается без заметного периода индукции (исключая время нагревания реактора в термостате), причем скорость реакции быстро уменьшается (рис. 2, а, б).

Если предположить, что  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  образуются вследствие разрыва связей в макромолекулах по закону случая, то за время (100 мин.), в течение которого разрушается не более 15% звеньев, скорость деструкции не должна заметно измениться. Уменьшение скорости в начале процесса свидетельствует о неоднородности структуры, о наличии в полимере небольшой концентрации более реакционноспособного вещества, доля которого быстро уменьшается. В целлюлозе после деструкции 4% мономерных звеньев скорость остается практически постоянной. В хитине же после быстрого снижения скорости в первые 40 мин. наблюдается более медленное ее изменение, при этом разрушается не менее 6% звеньев, что можно объяснить наличием по крайней мере двух типов реакционноспособного вещества.

Энергия активации деструкции хитина, вычисленная из начальной максимальной скорости выделения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в интервале  $230$ – $280^\circ$ , составила соответственно 130, 117 и 117 кДж/моль.

Хитин менее стоек к термическим воздействиям по сравнению с целлюлозой. Максимальная скорость выделения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  из хитина при  $260^\circ$  равна соответственно  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/кг·сек, а для целлюлозы –  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $0,6 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/кг·сек. За первые 80 мин. реакции хитин теряет в 2 раза больше  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$  и в 1,4 раза больше  $\text{CO}_2$ , чем целлюлоза за то же время.

Соотношение летучих продуктов хитина изменяется от  $50\text{H}_2\text{O} : 1,7\text{CO}_2 : 1\text{CO}$  в начале до  $26\text{H}_2\text{O} : 2\text{CO}_2 : 1\text{CO}$  в конце реакции; для целлюлозы –  $33\text{H}_2\text{O} : 1,7\text{CO}_2 : 1\text{CO}$  и  $21\text{H}_2\text{O} : 2,6\text{CO}_2 : 1\text{CO}$ .

Процесс термоокислительной деструкции хитина и целлюлозы сопровождается поглощением кислорода (рис. 3), и на кинетических кривых можно выделить три последовательные стадии: быструю начальную, медленную среднюю и стадию ускорения. Аналогичная зависимость количества поглощенного кислорода от времени окисления наблюдалась другими авторами при изучении целлюлозы [15].

Такой характер зависимости скорости поглощения кислорода хитином, по-видимому, связан с выгоранием дефектных структур и катализитическим влиянием продуктов деструкции. Известно, что термоокислительная деструкция целлюлозы ускоряется в присутствии воды и других продуктов окисления [13, 17]. С целью изучения влияния продуктов реакции на процесс окисления мы по ходу опыта кратковременно прекращали вымешивание продуктов. Это привело к увеличению наблюдаемой скорости окисления хитина в 2–4 раза.

Как видно из рис. 3, хитин при  $260^\circ$  окисляется значительно быстрее целлюлозы «Watman»: количество кислорода, поглощенного хитином за 60 мин., в 20 раз больше, чем целлюлозой. Такое различие в скорости окисления нельзя объяснить только разной химической структурой обоих полимеров. Хитин оказывается более термостойким, чем целлюлоза в виде пуха, скорость деструкции которой при  $180^\circ$  [15] равна скорости деструкции хитина при  $230^\circ$ .

Скорость поглощения кислорода в интервале 25–150 тор линейно растет с давлением кислорода. Экстраполяция прямой зависимости скорости от давления на ось ординат отсекает отрезок, отличный от нуля, что можно объяснить инициирующей ролью процессов термической деструкции полимера.

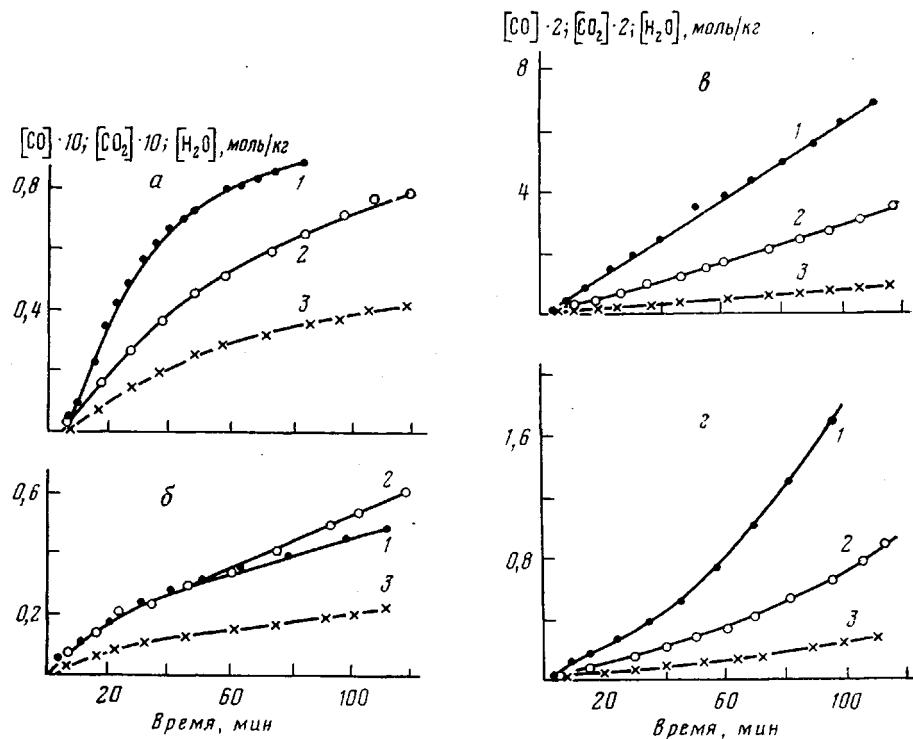


Рис. 1. Выделение H<sub>2</sub>O (1), CO<sub>2</sub> (2) и CO (3) при термической (а, б) и термоокислительной деструкции (в, г) хитина (а, в) и целлюлозы (б, г). Здесь (в, г) и на рис. 2 и 4  $P_{O_2}=150$  тор., 260°

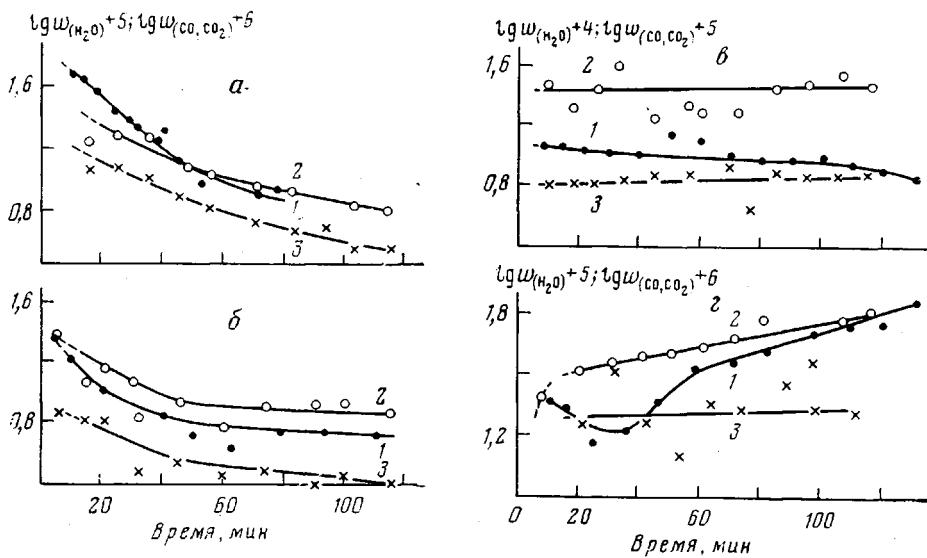


Рис. 2. Изменение скорости выделения H<sub>2</sub>O (1), CO<sub>2</sub> (2) и CO (3) при термической (а, б) и термоокислительной деструкции (в, г) хитина (а, в) и целлюлозы (б, г)

Скорость выделения газообразных продуктов, образующихся при деструкции хитина в атмосфере кислорода, больше, чем при деструкции целлюлозы (рис. 1, в, г). Так, за 80 мин. окисления из хитина выделяется в 6 раз больше CO<sub>2</sub> и в 3 раза больше H<sub>2</sub>O и CO. Соотношение этих продук-

тов в ходе опыта сохраняется примерно постоянным и равно при  $260^\circ$  для хитина  $17\text{H}_2\text{O} : 3,4\text{CO}_2 : 1\text{CO}$ , для целлюлозы —  $11\text{H}_2\text{O} : 1,7\text{CO}_2 : 1\text{CO}$ .

На глубоких стадиях реакции скорость образования продуктов деструкции целлюлозы экспоненциально растет со временем окисления, в хитине скорость остается примерно постоянной (рис. 2, в, г). В зависимости от соотношения скоростей одновременно протекающих реакций — деструкции по слабым связям, быстро замедляющейся со временем, и реакции, катализируемой продуктами окисления,— может наблюдаться то или иное течение процесса окисления.

Рис. 3. Поглощение кислорода при окислении хитина (1) и целлюлозы (2) ( $P_{\text{O}_2}=150$  tor), а также зависимость стационарной скорости поглощения кислорода хитином от давления кислорода (3);  $260^\circ$

Рис. 4. Изменение отношения количества выделенной  $\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CO}_2$  (2) и  $\text{CO}$  (3) к поглощенному кислороду в ходе окисления хитина

Рис. 5. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода от концентрации ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамина при деструкции хитина,  $P_{\text{O}_2}=150$  tor,  $240^\circ$

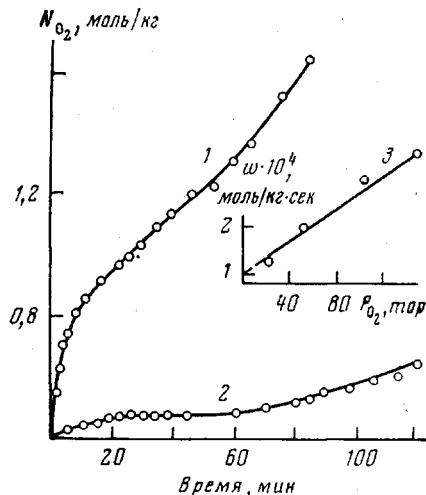


Рис. 3

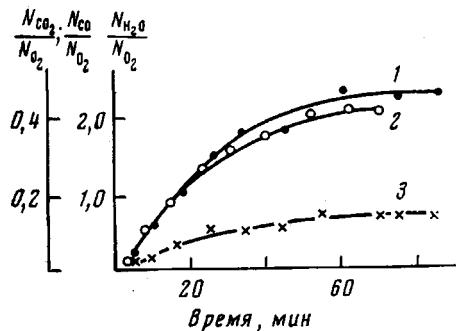


Рис. 4

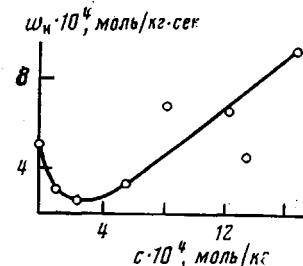


Рис. 5

Как видно из рис. 4,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  образуются со значительным опозданием по сравнению с поглощением кислорода. Причиной этому может быть образование промежуточных продуктов окисления, являющихся основным источником образования этих газов.

Скорость образования перечисленных продуктов окисления хитина в интервале  $230-280^\circ$  подчиняется закону Аррениуса с энергией активации 92 кДж/моль, тогда как энергия активации поглощения кислорода 130 кДж/моль.

Для выяснения возможности торможения термоокислительной деструкции хитина было изучено влияние ингибитора ди- $\beta$ -нафтил- $n$ -фенилендиамина на скорость окисления. Из рис. 5 видно, что небольшие добавки ингибитора к хитину при  $240^\circ$  снижают начальную скорость окисления хитина приблизительно в 2 раза, при больших концентрациях она, наоборот, возрастает. Скорость окисления на глубоких стадиях существует.

венно не изменяется. Таким образом, окисление хитина тормозится акцепторами свободных радикалов, хотя наблюдаемый при этом эффект незначителен.

Как следует из приведенных выше данных, по своему поведению при термической и термоокислительной деструкции хитин ведет себя качественно подобно целлюлозе, отличаясь от нее в основном абсолютными значениями скоростей соответствующих процессов.

Авторы считают преждевременным обсуждать механизм деструкции хитина.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. A. Muzzarelli, Natural Chelating Polymers, 55, 83, 1973.
2. K. Nagasawa, H. Watanabe, A. Ogano, J. Chromatogr., 47, 408, 1970.
3. Бао-Чи-Мин, Химич. волокна, 1960, № 3, стр. 39.
4. Англ. пат. 930765, 1963; Chem. Abstrs, 59, 11758, 1963.
5. Е. А. Плиско, Д. А. Нудьга, С. Н. Данилов, Успехи химии, 46, 1470, 1977.
6. T. Astrup, I. Galsmar, M. Volkert, Acta Physiol. Scand., 8, 215, 1944; Chem. Abstrs, 39, 4976, 1945.
7. A. B. Foster, J. M. Webler, Advances Carbohydr. Chem., 15, 371, 1960.
8. P. W. Kent, Comparative Biochemistry, 7, 93, 1964.
9. F. Shafizadeh, Advances Carbohydr. Chem., 23, 419, 1968.
10. W. D. Major, Tappi, 41, 530, 1958.
11. E. J. Murphy, J. Polymer Sci., 58, 649, 1962.
12. S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standards, 56, 343, 1956.
13. K. T. Walter, J. Polymer Sci., C 6, 65, 1964.
14. D. F. Arsenean, Canad. J. Chem., 49, 632, 1971.
15. S. Hernadi, Papiripar, 18, 50, 1974.
16. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андреевская, Р. Г. Крылова, Докл. АН СССР, 115, 1122, 1957.
17. I. K. Walker, W. J. Harrison, H. Fay Jackson, N. Z. J. Sci., 13, 623, 1970; 14, 925, 1971.
18. В. В. Ефемская, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1973.

---

#### THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF CHITINE

Mar'in A. P., Shlyapnikov Yu. A.

#### Summary

The kinetics of evolving of volatile products (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) of degradation in helium and oxygen media of chitine obtained from crabs has been studied and the rate of the oxygen absorption at 230–280° has been determined. The activation energies of correspondent processes were calculated. Chitine is less stable to the thermal action than cellulose. The regularities of thermal and thermooxidative degradation of chitine are explained by the existence of domains with different reactivity in polymer substances. In the late stages of oxidation the catalysis by the reaction products is rather essential. The influence of di-β-naphthyl-p-phenylenediamine on the rate of chitine oxidation is studied.

---