

文章编号:1671-9352(2007)07-0019-03

三种糖类物质的热降解动力学研究

戚桂斌¹, 刘庆阳², 贝逸翎^{1*}, 刘雷¹

(1. 山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 山东大学 环境研究院, 山东 济南 250100)

摘要:以 TGA 为手段,研究了壳聚糖、 β -环糊精、淀粉在氮气环境下的非等温热降解动力学,采用 Ozawa 和 Friedman 方法,计算了三种物质的降解动力学活化能,并使用 Coats-Redfern 法计算了三种物质的反应机理函数和指前因子.结果表明:壳聚糖、 β -环糊精、淀粉降解活化能分别是 147.1, 129.1 和 148.3 kJ/mol, 机理函数是 $-\ln(1-\alpha)$, $[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$ 和 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$; $\ln A$ 为 7.783 8, 8.649 9 和 7.868 8 min^{-1} .

关键词:壳聚糖; β -环糊精; 淀粉; TGA 降解动力学

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

Thermal degradation kinetics of three kinds of poly-saccharide

QI Gui-bin¹, LIU Qing-yang², BEI Yi-ling^{1*} and LIU lei¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong Univ., Jinan250100, Shandong, China;

2. Environmental Research Institute, Shandong Univ., Jinan 250100, Shandong, China)

Abstract: Thermal decomposition kinetics of chitosan, β -cyclodextrin and starch were studied by using thermogravimetric analysis methodology. The degradation activation energies of chitosan, β -cyclodextrin and starch were calculated by the Ozawa and Friedman methods respectively by means of TGA in a nitrogen atmosphere. Moreover, the decomposition mechanism and pre-factor was obtained by the Coats-Redfern method. It was found that the degradation activation energies of chitosan, β -cyclodextrin and starch are 147.1, 129.1 and 148.3 kJ/mol, respectively. The decomposition mechanisms and $\ln A$ are $-\ln(1-\alpha)$, 7.783 8 min^{-1} ; $[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$, 8.649 9 min^{-1} ; $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$, 7.868 8 min^{-1} respectively.

Key words: Chitosan; β -cyclodextrin; Starch; TGA thermal degradation kinetics

0 前言

壳聚糖是甲壳素部分或全部脱乙酰基的产物,是自然界大量存在的天然氨基碱性多糖.壳聚糖作为一种天然高分子材料,可作为材料的基体,形成生物可降解材料,其复合材料的热降解性是国内外学者研究的焦点. X. Qu^[1]采用 DSC 和 TGA 研究了壳聚糖与乳酸和乙醇酸接枝聚合物的热降解特性; Douglas de Britto^[2]则计算了不同季铵化度的壳聚糖分子的降解活化能. β -环糊精也称作环聚葡萄糖,

是由若干 D-吡喃葡萄糖单元环状排列而成的低聚糖的总称.由于其具有独特的内疏水、外亲水结构,所以在模拟酶、手性分离、主-客体化学、分子识别、光谱探针 and 环境保护等领域显示了重要的研究价值.而热分析是研究 β -环糊精及其衍生物与金属络合物,有机客体和抗癌药物的包合物结构的重要手段^[3,4].淀粉是天然多糖,容易用化学、物理和生物方法将淀粉转化为可降解的低分子化合物或高分子聚合物^[5,6],从而提高材料的降解性.本文研究壳聚糖、 β -环糊精、淀粉的热降解过程并计算其活化能、指前因子和机理函数,对描述三种物质在复合体系中

收稿日期:2007-01-24

作者简介:戚桂斌(1982-),男,硕士研究生,研究方向:高分子化学与物理. E-mail: vic7@163.com

* 通讯作者: E-mail: beiyiling@sdu.edu.cn

的降解速度、降解机理和降解状态具有一定的意义.

1 实验部分

1.1 实验试剂

壳聚糖:工业级,山东奥康生物科技有限公司,分子量三十五万,灰白色粉末,脱乙酰度 85%,灰分 < 2.5%; β -环糊精:化学纯,天津大茂化学试剂厂;玉米淀粉:购于中国山东鲁能电力集团金玉米有限公司.

1.2 实验条件

热重分析实验在 TA 公司 SDTQ600 分析仪上进行,升温速率分别是 10, 20, 30, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气流速 50 mL/min. 每次称取 6 mg 左右样品进行实验.

1.3 动力学方法

1.3.1 Friedman 法

Friedman 法^[7]是利用在一定的转化率下,不同升温速率的 TGA 微分曲线中所得到的不同的热失重率的变化率 $d\alpha/dt$ 来计算活化能 E .

$$\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right] = \ln[A(1-\alpha)^n] - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

当热失重率 α 一定时, $\ln A$ 和 $n\ln(1-\alpha)$ 是常数,以 $\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right] \sim 1/T$ 作图可得直线(β 为升温速率),由斜率可进一步计算得到 E 值.

1.3.2 Ozawa 法

Ozawa 法^[8]是利用在一定的转化率下,不同升温速率的 TGA 曲线中得到的不同温度来计算活化能 E .

$$\lg F(\alpha) = \lg A \frac{E}{R} - \lg \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

以 $\lg \beta \sim 1/T$ 作图,根据斜率即可得到 E 值.

1.3.3 Coats-Redfern 法

Coats-Redfern 法^[9]是利用初级近似温度积分函数对动力学方程积分,利用 31 种机理函数^[10]来计算反应活化能.

$$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

以 $\ln[G(\alpha)/T^2] \sim 1/T$ 作图,根据斜率即可得到 E 值.

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

图 1 是三种物质在不同升温速率下的热失重曲线. 淀粉和环糊精在 800 $^{\circ}\text{C}$ 失重完全;壳聚糖在 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,还有 20% 未降解. 说明壳聚糖有一定的热稳定性. 淀粉和环糊精的热分解起始温度是 277.4 $^{\circ}\text{C}$,壳聚糖的热分解起始温度是 244.3 $^{\circ}\text{C}$.

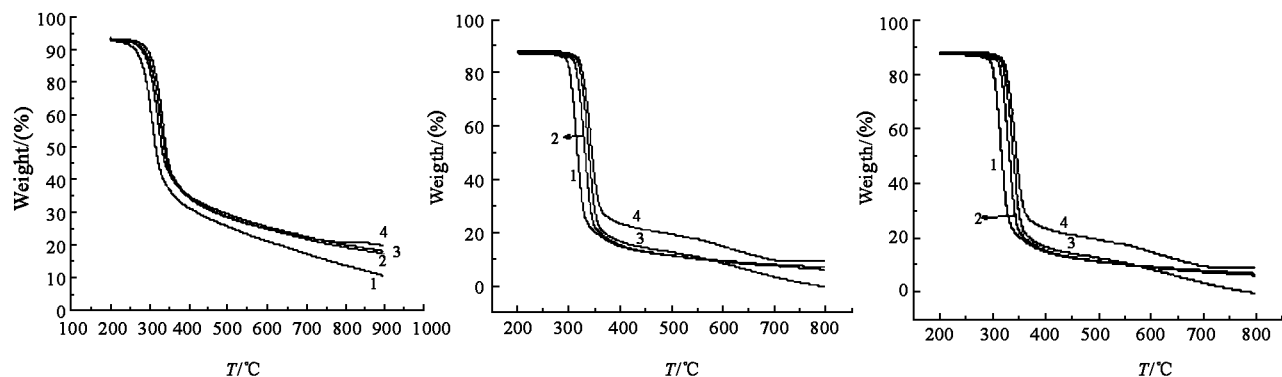


图 1 壳聚糖, β -环糊精,淀粉在不同升温速率下的热失重曲线

a,壳聚糖;b, β -环糊精;c,淀粉;1,10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;2,20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;3,30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;4,40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fig. 1 TGA curves of chitosan, β -cyclodextrin and starch in nitrogen at different heating rates

a, chitosan; b, β -cyclodextrin; c, starch; 1, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 2, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 3, 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 4, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2.2 活化能

Ozawa 法和 Friedman 法主要计算不同升温速率下的降解活化能. Ozawa 法避开了反应机理函数的选择而直接求活化能值. 与其它方法相比,它避免了因反应机理函数的假设不同带来的误差. 但是 Ozawa 方法对温度积分的近似,会对活化能的结果产生一定误差,故采用 Friedman 法作为参照. 由于

热分析方法在计算物质高转化率活化能时会产生系统误差,因此只计算三种糖类转化率小于 70% 时的活化能. 图 2 是采用 Ozawa 法计算三种物质时, $\lg \beta$ 对 $1/T$ 在转化率为 10%, 20%, 30%, 40% 和 50% 的拟和线形图,线性系数都在 0.99 以上. 表 1 则列出了壳聚糖、 β -环糊精、淀粉活化能计算结果.

表1 Ozawa 和 Friedman 方法计算的反应活化能
Table 1 Activation energies calculated by Ozawa and Friedman method

样品	活化能 $E/(kJ \cdot mol^{-1})$	方法
壳聚糖	145.1	Ozawa
	148.9	Friedman
β -环糊精	130.9	Ozawa
	129.1	Friedman
淀粉	147.3	Ozawa
	168.2	Friedman

2.3 反应机理函数

根据常用的 31 种动力学机理函数^[10]. 采用

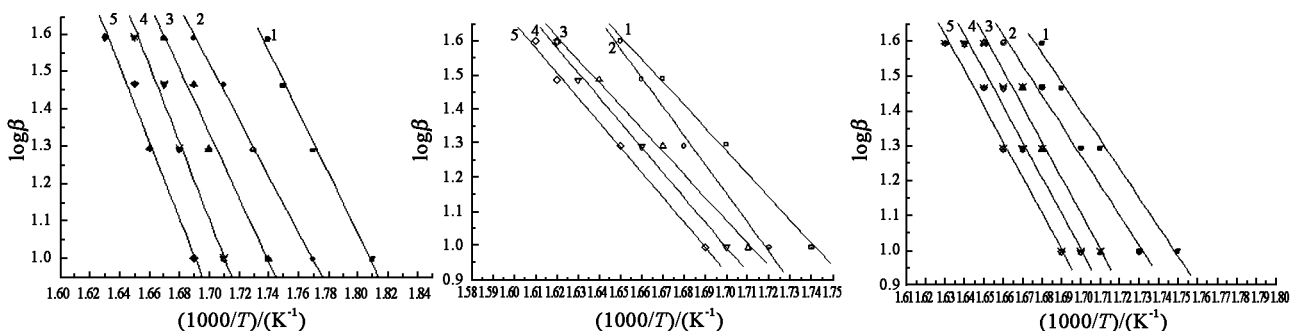


图6 Ozawa 法计算得到的壳聚糖、 β -环糊精、淀粉在不同转化率下的 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 的关系图
a, 壳聚糖; b, β -环糊精; c, 淀粉

(1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 0.2$; 3, $\alpha = 0.3$; 4, $\alpha = 0.4$; 5, $\alpha = 0.5$)

Fig.6 Ozawa plots of chitosan, β -cyclodextrin and starch at different conversion rates

a, chitosan; b, β -cyclodextrin; c, starch

1, $\alpha = 0.1$; 2, $\alpha = 0.2$; 3, $\alpha = 0.3$; 4, $\alpha = 0.4$; 5, $\alpha = 0.5$

3 结论

(1) Flynn-Wall-Ozawa 和 Friedman 方法计算的壳聚糖、 β -环糊精、淀粉活化能值符合良好,其线性相关系数都在 0.99 以上。

(2) Coats-Redfern 法计算了常用的机理函数的活化能,得到了壳聚糖、 β -环糊精、淀粉的机理函数: $-\ln(1-\alpha)$; $[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$; $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$; $\ln A$ 为 7.783 8, 8.649 9 和 7.868 8 \min^{-1} 。

参考文献:

- [1] X Qu, A Wirse'n, A C Albertsson. Effect of lactic/glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives[J]. Polymer, 2000, 41:4 841 ~ 4 847.
- [2] Douglas de Britto, Sergio Paulo Campana-Filho. A kinetic study on the thermal degradation of N, N, N-trimethylchitosan [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84:353 ~ 361.
- [3] HE Yi, SUN Ting. Mechanism and kinetics of thermal dissociation of inclusion complex of β -cyclodextrin and 1-methylcyclopropene[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2005, 19: 89 ~ 92.

Coats-Redfern 法,假设不同的机理函数对 $1/T$ 做直线,得到活化能的值与 Ozawa 法计算的结果相比较,活化能和相关系数符合的最好的就是其降解的机理函数. 采用 Coats-Redfern 法计算了常见的 31 种机理函数在升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的活化能和指前因子. 和表 1 的相比较发现,壳聚糖、 β -环糊精、淀粉的热降解机理函数分别是 $-\ln(1-\alpha)$, $[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$ 和 $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$; $\ln A$ 为 7.783 8, 8.649 9 和 7.868 8 \min^{-1} ,线性相关系数分别是 0.995 6, 0.981 2, 0.994 5.

- [4] YANG Zhao-gang, Gulisitan Awuti, CAO Yi, et al. Preparation and physicochemical characterization of Quercetin-HP- β -CD inclusion complexes[J]. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2006, 15:69 ~ 75.
- [5] 涂克华,王利群,王焱冰.淀粉接枝共聚物在淀粉聚乳酸共混体系中的作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18:108 ~ 111.
- [6] 吴航,冉祥海,张坤玉,等.淀粉和生物降解大分子间的半互穿聚合物网络的耐水性研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27:975 ~ 978.
- [7] YANG MH. On the thermal degradation of poly (styrene sulfones) V: Thermalgravimetric kinetics simulation of polyacrylamide pyrolysis [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86:1 540 ~ 1 548.
- [8] Popescu C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method [J]. Thermochemica Acta, 1996, 285:309 ~ 323.
- [9] Coats AW, Redern JP. Kinetic parameters from the thermogravimetric data [J]. Nature (Lond), 1964, 201:68.
- [10] 胡荣祖,史启楨.热分析动力学[M].北京:科学出版社, 2001: 127 ~ 131.

(编辑:胡春霞)