

## 透明质酸与两种甲壳素类新保湿剂的吸湿 保湿动力学

汪剑炜, 毕丹霞, 杨柳林, 董炎明

(厦门大学 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 分别研究了透明质酸与两种甲壳素类新保湿剂在 RH81% 和 RH43% 时的吸湿动力学特性, 以及在 RH43% 时的保湿动力学特征. 结果表明它们的吸湿和保湿行为均符合二级吸附动力学方程, 相关系数均达 0.999 以上. 表明它们的吸湿过程主要受化学作用的控制.

**关键词:** 透明质酸; 壳聚糖衍生物; 吸湿; 保湿; 动力学

**中图分类号:** O636

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672 - 3600 (2007) 03 - 0013 - 05

### Kinetic analysis of moisture absorption and retention for HA and two new types of chitin moisturizers

WANG Jian-wei, B I Dan-xia, YANG L iu-lin, DONG Yan-ming

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University 361005, China)

**Abstract:** Kinetic analysis of moisture absorption under RH81% and RH43%, and moisture retention under RH43% for Hyaluronic Acid (HA) and two new types of Chitin moisturizers were studied. The results showed that, the Second-Order Model of adsorption kinetic equation can characterize the adsorption process very well and the relation coefficients are all higher than 0.999. It means the adsorption processes of three moisturizers are controlled by chemistry effect.

**Key words:** hyaluronic acid; chitosan derivatives; moisture absorption; moisture retention; kinetic analysis

保湿性是化妆品最重要的功能之一, 保持皮肤湿度是使皮肤年轻化的最基本的条件. 众所周知, 透明质酸 (HA) 有特殊的保湿功能而被称为“理想的天然保湿因子”. 含有 HA 的化妆品是国际上公认的“第 4 代化妆品”, 因为 HA 对人体皮肤无任何刺激性, 能使皮肤光滑, 有弹性, 能延缓皮肤衰老.

透明质酸的工业生产, 传统是从鸡冠等生物组织中提取, 也有使用乳酸球菌以及其他微生物的发酵法制造的. 但这些方法都存在问题, 如制造成本高、生产效率低等. 甲壳素是自然界含量仅次于纤维素的天然多糖, 是极为丰富的可再生资源. 甲壳素/壳聚糖从结构与透明质酸很相似, 其实壳聚糖已具有一定的水分调节能力. 但由于壳聚糖有较强的分子内氢键, 只能溶于有机或无机酸的溶液中, 而不直接溶于水, 从而限制了它在日化方面的广泛应用. 而且研究工作者也表明壳聚糖本身的吸湿保湿性不理想. 近年来对水溶性壳聚糖衍生物的研制和吸湿保湿性能研究不少<sup>[1-3]</sup>, 研究者合成并表征了羧甲基壳聚糖、丁二酰壳聚糖、季铵盐壳聚糖等各类衍生物在不同湿度环境中的吸湿保湿效果. 虽然透明质酸及壳聚糖类保湿剂已有不少研究, 但是对于它们的吸湿保湿动力学研究鲜见报道. 本文研究了透明质酸和两种新的甲壳素类保湿剂的吸湿保湿动力学, 以动态了解其吸湿保湿的原理.

收稿日期: 2007 - 01 - 10

基金项目: 国家自然科学基金 (20374041), 福建省自然科学基金 (E0310002, E0510003) 和厦门市科技计划项目 (3502Z20055013) 资助项目.

作者简介: 董炎明 (1947 - ), 男, 福建厦门人, 厦门大学教授, 博士生导师, 主要从事高分子液晶, 天然高分子方面的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 原料及药品

壳聚糖,海得贝有限公司产品,粒度 100目,脱乙酰度 91%,分子量  $4.6 \times 10^5$ .试剂均为分析纯.

### 1.2 合成与结构表征

参考文献 [4, 5, 6]的方法,合成 N - 羧甲基 - O - 羟丙基壳聚糖 (CM - HPCS)和 N - 羧丁基 - O - 羟丙基壳聚糖 (CB - HPCS). FT - IR 确认了产物的结构,由  $^1\text{H}$  - NMR 谱测得 CM - HPCS中羧甲基取代度为 0.67,羟丙基取代度为 1.88; CB - HPCS中羧丁基取代度为 0.32,羟丙基取代度为 1.1.

### 1.3 吸湿动力学测定方法<sup>[7]</sup>

将由饱和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液作为相对湿度 (RH) 81%的干燥器和由饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液作为 RH43%的干燥器置于 20 恒温环境中,精确称取 1.0 g干燥试样置于直径为 6 cm的结晶皿中,置于干燥器内,每隔 1 h精确称取各试样质量,由放置前后试样的质量差,求出样品含水量 Q.

### 1.4 保湿动力学测定方法<sup>[11]</sup>

将含水 10%的试样放入装有硅胶的干燥器及装有饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 (RH43%)的干燥器中,20 恒温环境中每隔 1 h精确称取各试样质量,由放置前后试样的质量差,求出试样含水量 Q.

## 2 结果与讨论

### 2.1 透明质酸在 RH81%时吸湿动力学研究

图 1是在 RH81%时透明质酸中含水量的变化曲线,可以看出在整个吸湿过程的前 12 h内,水含量的增加速度由快到慢,吸水初始阶段,吸水速度较快,7 h后速度变慢,12 h时基本达到平衡.

首先考虑用一级吸附动力学方程来拟合动力学实验. Lagergren的一级吸附动力学方程表达式如下<sup>[8]</sup>:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

其中:  $q_e$  和  $q$ 分别为吸附平衡和时间  $t$ 时刻的吸附量 (mg/g),  $k_1$  是一次速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ).

从一级吸附动力学的方程可以看出,  $\log(q_e - q)$ 对  $t$ 作图应有线性关系.而在拟合过程中,需要知道平衡时刻的吸水量  $q_e$ .但是由于很多情况下吸附过程比较缓慢,难以确定  $q_e$ ,并且,相关文献表明, Lagergren一次速率方程在应用于吸附动力学研究时,一般只符合吸附的初始阶段<sup>[9]</sup>,而在整个过程中相关性并不好.现将其应用于吸湿实验的初始阶段,通过拟合考察其相关性.

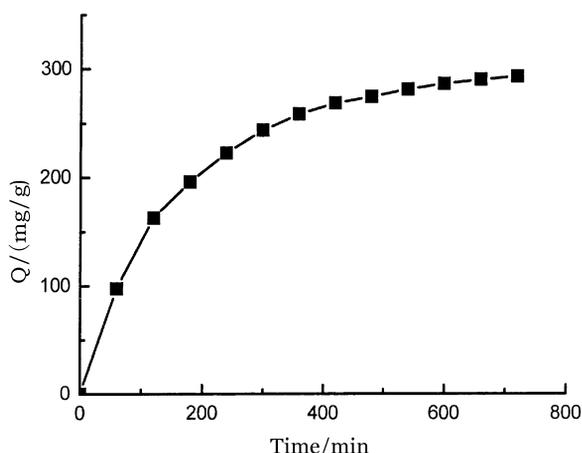


图1 HA 中水含量随时间变化曲线 (RH81%)

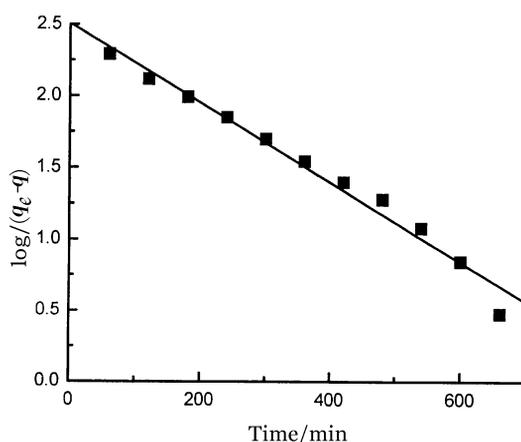


图2 用一级吸附方程拟合HA吸湿过程曲线(RH81%)

由图 2可以看出,将 Lagergren一级吸附动力学方程应用于 HA的吸湿过程中,其相关性也并不好.通过图中透明质酸的一级方程拟合曲线求出各参数的值列出于表 1中.

表 1 HA 的一级吸附方程式拟合曲线参数 (RH81%)

| $q_{e/exp}$ | $k_1$   | $q_{e/cal}$ | 相关系数   |
|-------------|---------|-------------|--------|
| 294         | 0.00714 | 390.6       | 0.9526 |

$q_{e/exp}$ :实验值;  $q_{e/cal}$ :计算值

表 2 HA 的二级吸附方程式拟合曲线参数 (RH81%)

| $q_{e/exp}$ | $k_2$     | $q_{e/cal}$ | 相关系数   |
|-------------|-----------|-------------|--------|
| 294         | 1.93E - 5 | 357.1       | 0.9995 |

$q_{e/exp}$ :实验值;  $q_{e/cal}$ :计算值

由表 1 可以看出,用一级吸附动力学模拟的相关系数较低,并且计算出的  $q_e$  值与实验值相差较大,这表明 HA 样品对水分的吸收不符合一级吸附动力学。

因而转为用二级吸附动力学模拟,二级吸附动力学的模型可以用如下公式表示<sup>[10]</sup>:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中  $k_2$  ( $g/mg \cdot min^{-1}$ ) 是二级速率常数. 应用二级吸附动力学方程时,  $t/q$  对  $t$  作图应有线性关系,事先无需知道任何参数即可计算得到  $q_e$ . 由二级吸附方程来进行拟合,可得图 3

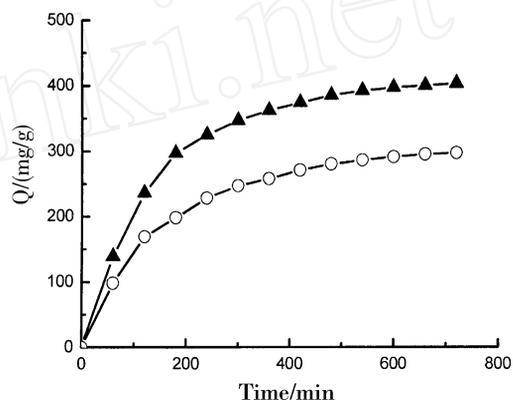
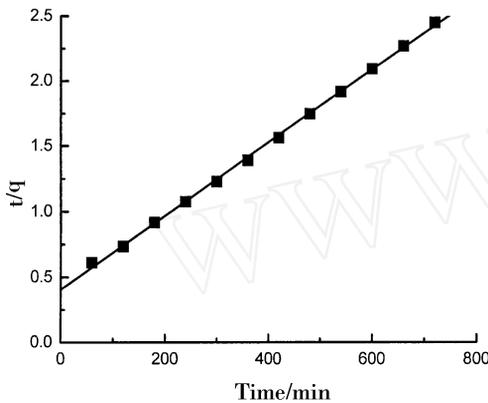


图 3 用二级吸附方程式拟合 HA 的吸湿过程曲线(RH81%)

图 4 CM-HPCS 和 CB-HPCS 样品的水含量随时间变化曲线 (RH81%)  
CM-HPCS ▲; CB-HPCS ○

由图 3 可以清楚地看出,用二级吸附动力学模型拟合透明质酸的吸湿动力学是成功的,所得的拟合曲线近似线性,所得相关参数如表 2,相关系数达到 0.9995 并且通过二级吸附动力学模型计算得到的  $q_e$  值与实验值较为接近,进一步说明透明质酸的吸湿过程可以用二级吸附动力学模型很好地描述。

### 2.2 CM - HPCS 和 CB - HPCS 在 RH81% 时的吸湿动力学研究

图 4 是 CM - HPCS 和 CB - HPCS 样品在 RH81% 下吸湿 12 h 过程中水含量的变化曲线. 在吸水初始阶段,吸水速度较快,7 h 后速度变慢,12 h 时基本达到平衡. 并且可以看出,两种壳聚糖衍生物的吸湿速率是 CM - HPCS > CB - HPCS,前者明显大于 HA,后者与 HA 相当。

类似于透明质酸,CM - HPCS 和 CB - HPCS 的吸湿动力学过程也符合二级吸附动力学. 拟合曲线如图 5,它们近似于线性. 相关参数列于表 3,它们均达到 0.99 以上. 与表 2 比较,  $k_2$  值也是 CM - HPCS > CB - HPCS, CB - HPCS 与 HA 接近,与 3 种样品的水含量变化曲线图所得到的结论一致。

表 3 CM - HPCS 和 CB - HPCS 的二级吸附方程式拟合曲线参数 (RH81%)

| 样品        | $q_{e/exp}$ | $k_2$     | $q_{e/cal}$ | 相关系数   |
|-----------|-------------|-----------|-------------|--------|
| CM - HPCS | 403         | 1.75E - 4 | 454.5       | 0.9988 |
| CB - HPCS | 351         | 2.75E - 5 | 399.0       | 0.9989 |

$q_{e/exp}$ :实验值;  $q_{e/cal}$ :计算值

表 4 HA、CM - HPCS 和 CB - HPCS 的二级吸附方程式拟合曲线参数

|           | $q_{e/exp}$ | $k_2$     | $q_{e/cal}$ | Correl coeff |
|-----------|-------------|-----------|-------------|--------------|
| HA        | 132         | 3.77E - 5 | 163.9       | 0.9996       |
| CM - HPCS | 311         | 2.74E - 4 | 357.1       | 0.9973       |
| CB - HPCS | 194         | 5.7E - 5  | 217.4       | 0.9997       |

$q_{e/exp}$ :实验值;  $q_{e/cal}$ :计算值

### 2.3 HA、CM - HPCS 和 CB - HPCS 在 RH43% 时的吸湿动力学研究

为了进一步证实二级吸湿动力学的结论,改换湿度为 RH43% 进行试验. RH43% 气氛中透明质酸、CM - HPCS 和 CB - HPCS 的吸湿过程也用二级吸湿动力学方程模拟,所得的拟合曲线接近线性. 并由此曲线求得相关参数如表 4。

从表 4 看到,通过二级吸附动力学模型计算得到的  $q_e$  值与实验值较为接近.说明二级吸附动力学模型也同样符合透明质酸、CM - HPCS和 CB - HPCS在 RH43%气氛中的吸湿过程.  $k_2$  值也是 CM - HPCS > CB - HPCS, CB - HPCS与 HA 接近,遵循与 RH83%气氛中吸湿动力学相似的规律.

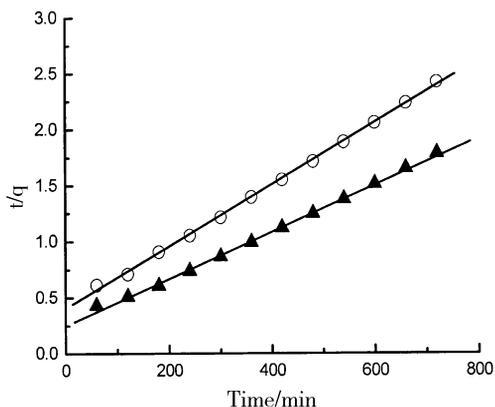


图 5 用二级吸附动力学方程拟合 CM-HPCS 和 CB-HPCS 样品的吸湿曲线 (RH81%) CM-HPCS ▲; CB-HPCS ○

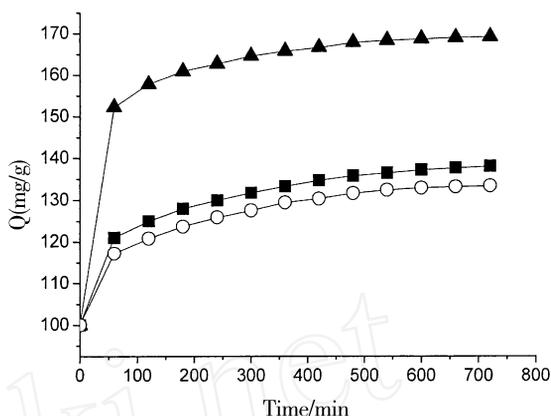


图 6 3 种样品水含量随时间变化曲线 HA ■; CM-HPCS ▲; CB-HPCS ○

### 2.4 HA、CM - HPCS和 CB - HPCS在 RH43%时的保湿动力学研究

由图 6 可知,与吸湿试验现象不同,在 RH43%气氛中受试样品水含量在前 3 h 内迅速增加,而后增加速度减慢,进入水分保持阶段.应用二级吸附动力学方程模拟此过程,得到拟合曲线如图 7 所示.由图 7 可见,用二级吸附动力学模型拟合 3 种受试样品在 RH43%环境中的保湿动力学效果也很好,所得的拟合曲线基本为线性.根据相应的拟合曲线计算得到参数如表 5.从表 5 可见,对于 RH43%气氛中的保湿过程来说,用二级吸附动力学模拟线性很好,相关系数均接近于 1,并且通过二级吸附动力学模型计算得到的  $q_e$  值与实验值十分接近.3 种受试样品的  $k_2$  值之间的规律,也是 CM - HPCS > HA,而 CB - HPCS与 HA 接近.

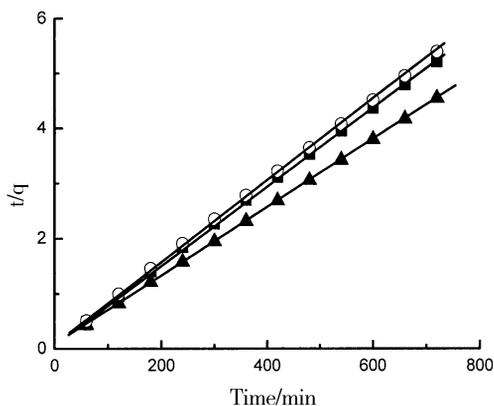


图 7 用二级吸附动力学拟合 3 种样品水含量随时间变化曲线 HA ■; CM-HPCS ▲; CB-HPCS ○

表 5 用二级吸附方程拟合 3 种样品保湿过程 (RH43%) 曲线参数

| 样 品       | $q_{e/exp}$ | $k_2$     | $q_{e/cal}$ | 相关系数   |
|-----------|-------------|-----------|-------------|--------|
| HA        | 138.2       | 4.20E - 4 | 139.7       | 0.9998 |
| CM - HPCS | 169.3       | 5.10E - 4 | 172.4       | 0.9999 |
| CB - HPCS | 133.5       | 4.16E - 4 | 137.0       | 0.9998 |

$q_{e/exp}$ :实验值;  $q_{e/cal}$ :计算值

## 3 结 语

透明质酸与两种甲壳素类新保湿剂在 RH81%和 RH43%时的吸湿动力学以及在 RH43%时的保湿动力学特征均符合二级吸附动力学方程,相关系数均达 0.999 以上.表明它们的吸湿过程主要受化学作用的控制.

### 参考文献:

[1] Lingyun Chen, Yun in Du, Xiaoqing Zeng Relationships between the molecular structure and moisture-absorption and moisture-retention abilities of carboxymethyl chitosan . Effect of degree of deacetylation and carboxymethylation[J]. Carbohydrate Research, 2003, 338: 333 - 340.

- [2] 邵志会,王爱勤,等. 甲壳素壳聚糖及其衍生物吸湿保湿性研究进展[J]. 日用化学工业, 2001(10): 43 - 45.
- [3] 邵志会,汪琴,王爱勤. N-羧甲基壳聚糖的吸湿性和保湿性[J]. 应用化学, 2002, 19(11): 1091 - 1093.
- [4] Muzzarelli R A A, Tarsi R, Emanuelli et al Solubility and structure of *N*-carboxymethylchitosan[J]. Int J. Biol Macromolecule, 1994, 16(4): 177 - 180.
- [5] Yanfei Peng, Baoqin Han, Wanshun Liu, Xiaojuan Xu Preparation and antimicrobial activity of hydroxypropyl chitosan[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340: 1846 - 1851.
- [6] 汪琴,王爱勤. *N*-琥珀酰壳聚糖的合成和性能研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(1): 51 - 54.
- [7] 刘玉兰,王娟,胡晓蓓,等. 皮肤保湿剂性能评价方法的探讨[J]. 青岛医学院学报, 1998, 34(4): 273 - 274.
- [8] Dogan M, A lkan M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite[J]. Chemosphere, 2003, 50: 517 - 528.
- [9] Mckay G, Ho Y S The sorption of lead( ) ions on peat[J]. Water Research, 1999, 33: 578 - 584.
- [10] Ho YS, McKay G Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451 - 465.

【责任编辑:徐明忠】

·学术动态·

## 全国第 16 次原子、原子核物理研讨会暨 全国近代物理研究会第 9 届年会纪要

由商丘师院和河南省物理学会承办的全国第 16 次原子、原子核物理研讨会暨全国近代物理研究会第 9 届年会于 2006 年 7 月 23 日在商丘市天宇大酒店隆重开幕. 国内物理学界著名学者中国科学院院士、郑州大学霍裕平教授, 原中国物理学会副理事长、《大学物理》杂志主编、北京大学赵凯华教授, 原教育部高等学校物理学和天文学教学指导委员会主任委员、全国近代物理研究会名誉理事长、北京大学高崇寿教授, 全国近代物理研究会理事长、教育部高等学校物理学和天文学教学指导委员会委员、上海理工大学张学龙教授, 商丘市副市长李英杰、我院院长孙天华、副院长蒋志民等出席了开幕式. 来自全国部分高等院校的 70 余名专家学者参加了为期 6 天的会议. 大会就物理学理论研究的前沿发展和物理学教学改革的有关问题展开研讨.

开幕式上, 全国近代物理研究会理事长张学龙教授首先致开幕辞. 张学龙教授对全国原子、原子核物理研讨会暨全国近代物理研究会的工作进行了认真回顾, 对本届年会的主要内容作了简单介绍. 我院院长孙天华教授和商丘市副市长李英杰分别致词. 中国科学院院士、郑州大学霍裕平教授作了题为《近代物理教学改革的必要性》的学术报告.

本次会议为期 6 天, 会议的中心议题是介绍近代物理学前沿进展与高新技术, 交流近代物理学精品课程建设经验和教学成果获奖体会, 研讨近代物理教学改革、专业教学规范及创新思维培养与和谐教育等问题.

全国原子、原子核物理研讨会暨全国近代物理研究会开始于 1981 年, 从 1988 年起研究会年会每 2 年召开一次. 本届年会经国家教育部高教司批准同意, 由全国近代物理研究会、教育部高等学校物理学与天文学教学指导委员会、中国核物理学会教学专业组、《大学物理》编辑部等联合举办, 并委托河南省物理学会和商丘师范学院承办.