

• 研究简报 •

一种新型高效保湿剂的吸湿保湿动力学研究

汪剑炜, 毕丹霞, 杨柳林, 董炎明

(厦门大学化学化工学院 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过分子设计, 合成了一种新型高效的保湿剂, *N*-羧丁酰基-*O*-羧甲基壳聚糖(CB-CMCS), 其吸湿保湿效果优于透明质酸. 重点研究了该保湿剂和透明质酸的吸湿保湿动力学特性, 结果表明采用二级吸附动力学方程能够很好的描述两种保湿剂的吸湿行为, 相关系数均达 0.999 以上, 由此说明它们的吸湿过程主要受化学作用的控制.

关键词: *N*-羧丁酰基-*O*-羧甲基壳聚糖; 吸湿; 保湿; 动力学

中图分类号: O 636.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007)05-0738-03

近年来对水溶性壳聚糖衍生物的吸湿保湿性能研究十分普遍^[1-3], 研究者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的吸湿保湿效果, 但是对于整个过程的动力学研究尚未发现. 本文通过分子设计, 以透明质酸(HA)为先导分子模型, 用具有吸湿保湿功能的两种官能团即羧甲基和羧丁酰基对壳聚糖进行双重取代, 合成了一种新型高效的壳聚糖类保湿剂, 重点研究了这种保湿剂和透明质酸的吸湿保湿动力学特性, 探索其吸湿保湿的机理.

1 实验部分

1.1 原料及药品

原料: 壳聚糖, 海得贝有限公司产品, 粒度 100 目, 脱乙酰度 91%, 分子量 4.6×10^5 (黏度法). 试剂均为分析纯.

1.2 测试方法

(1) 吸湿动力学测定方法^[4]

将 1.0 g 干燥试样分散于直径 6 cm 的结晶皿中, 置于含有饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液相对湿度(RH) 81% 的干燥器和含有饱和 Na_2CO_3 水溶液 RH43% 的干燥器内, 20℃恒温环境中每隔一小时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 .

(2) 保湿动力学测定方法^[1]

将含水 10% 的试样 1.0 g 放入装有饱和 Na_2CO_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 .

1.3 合成与表征

分别参考文献[5]和参考文献[6]的合成方法, 先合成 *O*-羧甲基壳聚糖, 所得产物再同丁二酸酐反应, 获得目标产物 *N*-羧丁酰基-*O*-羧甲基壳聚糖(CB-CMCS). FT-IR 谱图中, $1\ 606, 1\ 411\ \text{cm}^{-1}$ 处出现两个强吸收峰, 分别属于 COO^- 的对称及不对称伸缩振动吸收峰, 原壳聚糖中 $1\ 026\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C_6 羟基峰位移至 $1\ 065\ \text{cm}^{-1}$, C_3 位的羟基峰则基本无变化, 说明取代主要发生在 C_6 位的氧上^[7]. 二次取代羧丁酰基后, $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 处出现一强峰, 归属于 *N* 取代羧丁酰基后的仲胺基吸收峰^[8], 同时 $1\ 734\ \text{cm}^{-1}$ 出现的强峰与 C_3 位羟基峰的减弱说明取代同时也发生在 C_3 位的氧上. $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, $\delta 1.93$ 为残余的乙酰基上的甲基质子峰, $\delta 2.46, 2.61$ 为羧丁酰基中的亚甲基($-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$) 质子峰^[9], $\delta 3.05$ 为壳聚糖分子骨架 C_2 位上的质子峰, $\delta 3.5 \sim 3.9$ 为 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ 位上的质子峰, $\delta 4.27$ 为 *O* 取代羧甲基中的亚甲基质子峰($-\text{CH}_2\text{COOH}$)^[10]. 根据不同取代基对应的峰面积同 C_2 位的质子峰面积之比计算得产物的羧甲基取代度为 0.61, 羧丁酰基取代度为 0.56.

2 结果与讨论

2.1 吸湿动力学研究

图 1 为 CB-CMCS 与 HA 在 RH81% 和 RH43% 下吸湿 12 h 过程中水含量的变化曲线. 两种样品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 CB-CMCS 的最终含水量高于 HA, 说明其吸湿效果优于 HA.

采用二级吸附动力学模型拟合该吸湿过程, 该模

收稿日期: 2007-04-15

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

E-mail: ymdong@xmu.edu.cn

©1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

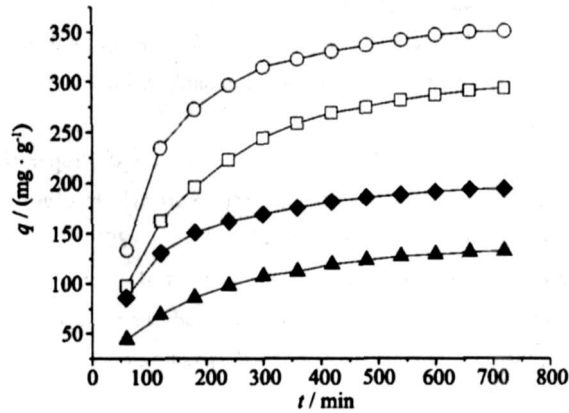


图 1 不同湿度下 CB-CMCS 和 HA 的含水量随时间的变化
○CB-CMCS (RH 81%); □HA (RH 81%); ◆CB-CMCS (RH 43%); ▲HA (RH 43%)

Fig. 1 Moisture content of CB-CMCS and HA varies along with time under different humidity

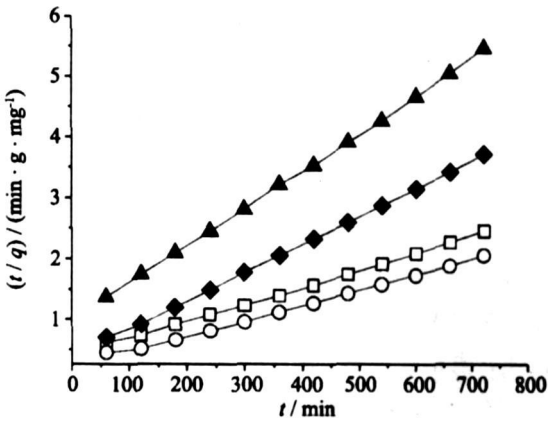


图 2 CB-CMCS 和 HA 的吸湿动力学曲线
○CB-CMCS (RH 81%); □HA (RH 81%); ◆CB-CMCS (RH 43%); ▲HA (RH 43%)

Fig. 2 Moisture absorption kinetic curve of CB-CMCS and HA

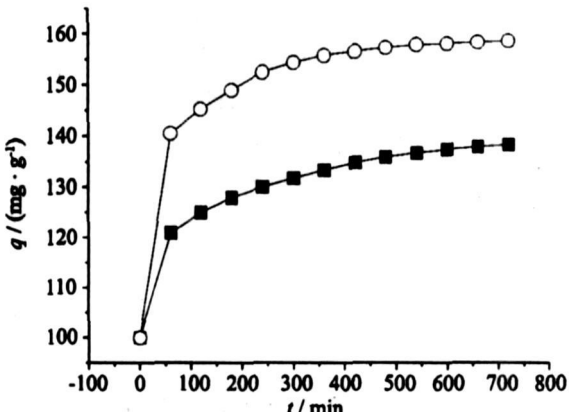


图 3 CB-CMCS 和 HA 的含水量随时间的变化
○CB-CMCS (RH 43%); ■HA (RH 43%)

Fig. 3 Moisture content of SU-CMCS and HA varies along with time.

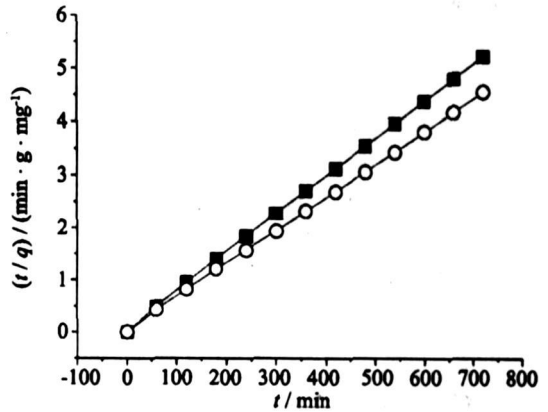


图 4 CB-CMCS 和 HA 的保湿动力学曲线
○CB-CMCS (RH 43%); ■HA (RH 43%)

Fig. 4 Moisture retention kinetic curve of CB-CMCS and HA

型建立在速控步骤为化学反应或通过电子共享、得失的化学吸附基础上, 其方程可表达为

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

其中 q 为吸附量 (mg/g), q_e 为平衡吸附量 (mg/g), t 为时间 (min), k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}^{-1}$) 为二级吸附速率常数^[11]. 由图 2 可知, 用二级吸附动力学模型拟合 HA 及 CB-CMCS 的吸湿动力学所得的曲线近似线性, 相

表 1 二级吸附动力学模型的吸附速率常数

Tab. 1 Adsorption rate constant of second-order model

类别	相对湿度/%	样品	$q_e \cdot \text{exp}$	K_2	$q_e \cdot \text{cal}$	相关系数
吸湿	81	HA	294	1.93 E- 5	357.1	0.9995
		CB-CMCS	351	2.75 E- 5	399.0	0.9989
	43	HA	132	3.77 E- 5	163.9	0.9996
		CB-CMCS	194	5.70 E- 5	217.4	0.9997
保湿	43	HA	138.2	4.20 E- 4	139.7	0.9998
		CB-CMCS	133.5	4.16 E- 4	137.0	0.9998

$q_e \cdot \text{exp}$: 实验值; $q_e \cdot \text{cal}$: 计算值.

关系数达 0.999 以上(如表 1 所示),说明此吸湿过程主要受化学作用控制。

2.2 保湿动力学研究

由于样品初始水含量为 10% 未达到其吸湿能力的饱和状态,所以在这种湿度环境中,样品仍会吸收一定量的水分,然后进入保湿阶段。因此对于此状态下的保湿过程,其前期仍是一个吸湿阶段,同样可以用二级吸附动力学方程来模拟其保湿过程。图 3 表明,样品含水量在 3 h 内迅速增加,其后则基本平衡,进入保湿阶段,CB-CMCS 的含水量高于 HA,前者的保湿效果更好。图 4 和表 1 均表明,样品在 RH43% 环境中的保湿动力学也是二级的。

参考文献:

- [1] Chen Lingyun, Du Yumin, Zeng Xiaoqing. Relationships between the molecular structure and moisture absorption and moisture retention abilities of carboxymethyl chitosan II. Effect of degree of deacetylation and carboxymethylation[J]. Carbohydrate Research, 2003, 338: 333–340.
- [2] 邵志会,王爱勤.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*-羧丁基壳聚糖的吸湿性和保湿性[J].应用化学,2002,19(11):1091–1093.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Peng Yanfei, Han Baoqin, Liu Wanshun, et al. Preparation and antimicrobial activity of hydroxypropyl chitosan[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340: 1846–1851.
- [7] Xie Wenming, Xu Peixin, Wang Wei, et al. Preparation of water soluble chitosan derivatives and their antibacterial activity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85: 1357–1361.
- [8] 王银松,李英霞,宋妮.不同分子量 *N*-琥珀酰壳聚糖的制备及其与 K562 肿瘤细胞间亲和性的初步探讨[J].高分子学报,2004(3):378–382.
- [9] Sashiwa H, Shigemasa Y. Chemical modification of chitin and chitosan 2: preparation and water soluble property of *N*-acylated or *N*-alkylated partially deacetylated chitins[J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 39: 127–138.
- [10] Sun Liping, Du Yumin, Fan Lihong, et al. Preparation, characterization and antimicrobial activity of quaternized carboxymethyl chitosan and application as pulp cap[J]. Polymer, 2006, 47: 1796–1804.
- [11] Ho Y S, McKay G. Pseudo second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34: 451–465.

Kinetic Analysis of Moisture Absorption and Retention for a New Type and High Efficiency Moisturizer

WANG Jianwei, BI Daxia, YANG Lirun, DONG Yaming

(Department of Material Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A new type of high efficiency moisturizer, *N*-carboxybutyryl-*O*-carboxymethyl chitosan (CB-CMCS) was synthesized. Its chemical structure and degree of substitution were characterized by means of FTIR and ¹H NMR. Its capabilities of moisture absorption and retention are better than that of hyaluronic acid. Kinetic analysis of absorption about these two moisturizers showed that, the second order model of adsorption kinetic equation can characterize the absorption process very well and the relation coefficients all are higher than 0.999. It means the absorption processes of two moisturizers are both controlled by chemical effect.

Key words: *N*-carboxybutyryl-*O*-carboxymethyl chitosan; moisture absorption; moisture retention; kinetic analysis