

壳聚糖及其衍生物在化妆品中的应用

张文清 柴平海 金鑫荣 应东飞

(华东理工大学化学系, 上海, 200237)

提要 从壳聚糖及其衍生物的性能以及适用于化妆品的特性出发, 讨论了壳聚糖及其衍生物在化妆品中的广泛应用。

关键词 壳聚糖, 衍生物, 化妆品

近几年来, 人们对化妆品的概念从以美容为主要目的, 转向美容与护理并重, 甚至以科学护理为主, 兼顾美容, 应用于化妆品的原料也由合成材料趋向于使用天然原料。壳聚糖作为一种资源丰富、价格低廉的天然高分子化合物, 具有良好的吸湿、保湿、护发、润肤等功效, 已引起化妆品界的广泛关注。

1 壳聚糖在化妆品中的应用

壳聚糖是由虾、蟹壳经一系列处理而得到, 无毒、无味, 已广泛应用于食品、医药等行业中, 壳聚糖的结构如图1所示。

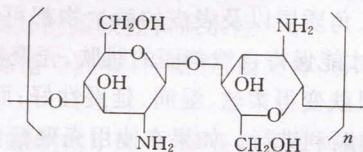


图1 壳聚糖的结构单元

近年来, 随着壳聚糖应用领域的不断拓展, 各国都加大了对壳聚糖及其衍生物开发研究的力度。如日本自1988年以来, 先后有40多家大公司、20多所大学进行壳聚糖产品的开发与研究, 并将多种壳聚糖保健品、医用敷料实现了产业化。而壳聚糖及其衍生物所具有的一些独特性能, 如增粘性、保湿性、金属螯合性、防静电性质等, 可方便用于各类膏霜及护发产品中, 使其在化妆品方面也具有广泛的用途。目前, 日本资生堂、西德WELLA等公司都已有壳聚糖化妆品上市, 我国在该方面的发展尽管滞后一些, 但也有一些壳聚糖产品相继面市, 如北京昂立达公司推出的CD-68甲壳素多糖嫩肤剂精华液体; CD-78水溶性紫外光吸收剂; NMF-26海洋多糖保湿剂; CD-38和CD-39甲壳素多糖润肤剂等。

壳聚糖在酸性条件下可成为带正电荷的高分子聚电解质而直接用于香波、洗发精等的配方中, 使乳胶稳定化, 以保护胶体; 壳聚糖本身的带电性, 使其具有抑制静电荷的蓄积与中和负电荷的作用, 这种带电防止的效能可以防止脱发; 壳聚糖能在毛发表面形成一层有润滑作用的覆盖膜, 与合成聚合物相比, 壳聚糖与头发角蛋白形成的薄膜在高湿度下性能更稳定。而且, 此膜的形成可减少摩擦, 避免因洗



张文清 硕士, 应用化学专业, 现主要从事天然产物甲壳素在食品、生物医药、化妆品方面的应用研究, 获多项科研成果及专利。

发所引起的对毛发的伤害。壳聚糖的保湿性、带电防止性、减少摩擦等功能互相结合,可使毛发柔软,给人以极大的舒适感^[1]。

壳聚糖在洗发精、香波等配方中的应用浓度一般为 0.05%~10%。壳聚糖与两性共聚物、甲醛等混合可制得固发胶,此产品成膜后牢性好,不易碎而且梳理时静电较少^[2~5];添加壳聚糖的洁肤、护肤液具有良好的吸湿、保湿性能,如用脱乙酰度为 40%~60%的壳聚糖与橄榄油、乙二醇、甘油、羟苯甲酸甲酯等成分混合^[6],1%的壳聚糖与氨基酸、葡萄糖酸、氨基葡萄糖盐酸盐复制而得的护肤液具有良好的保湿及润肤性能^[7]。

壳聚糖与其它高分子物质复合制备的面膜,由于壳聚糖这种多糖类物质良好的亲水性、亲蛋白性,对皮肤无过敏、无刺激、无毒性反应,而且在成膜过程中使得整个面膜材料与皮肤接触感明显柔和,所以对皮肤的亲和性明显增加^[8]。

壳聚糖具有免疫调节活性,能有效促进伤口愈合。膏霜类化妆品中适量加入壳聚糖可增加人体对细菌、真菌引起感染的免疫力,阻碍原菌生长,对破损的皮肤不但不会引起感染,还会促使其愈合,消除面部疾患;壳聚糖也可与甲醛水溶液混合,制备含有福尔马林的化妆品,具有良好的杀菌效果^[9]。

化妆品的制造过程中如混入金属离子会导致产品质量的恶化,但壳聚糖分子结构中的游离氨基,可与金属离子产生螯合作用,对金属离子予以封锁,使产品质量提高。

肌肤的好坏依赖于皮肤的巧妙运作,以促其水分与脂肪的平衡及新细胞与旧细胞的更替,以及其它一切新陈代谢的顺利进行。倘若使人体生理活动理想化,自然有细嫩美丽的肌肤。然而肌肤时时都会受到外界的威胁。皮质膜、角质层以及表皮的微生物都可保护皮肤,通过调节水分、调节体温、防御以及各器官的综合作用,才能保持自然美丽的肌肤。壳聚糖用于化妆美容时,很容易形成保护膜,其吸湿、保水作用,可使肌肤变得柔软、湿润、延展性好;而壳聚糖口服时,可促进体内各器官充分发挥功能,促进新陈代谢的顺利进行。如果在使用壳聚糖化妆品的同时,外加口服壳聚糖保健品,则美容效果更佳。

2 壳聚糖衍生物在化妆品中的应用

壳聚糖虽然可应用于化妆品中,但因其不溶于水,只能溶于酸中,使得产品呈微酸性,对皮肤稍有刺激作用,因而对壳聚糖进行改性以制备水溶性壳聚糖衍生物显得非常有必要。近年来,改性壳聚糖方面的研究越来越多,并将多种壳聚糖衍生物用于制备洁肤和护肤液、护肤霜、乳液、护发香波、面膜等。

壳聚糖与酰氯在吡啶-氯仿介质中反应得到的酰化产品可作为指甲上光剂^[10]。与丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、缩水甘油等进行酰化反应得到的酰化衍生物,与环氧烷类反应得到的羟基化衍生物都可直接溶于 H₂O 中,并且显示了良好的吸湿性和形成水凝胶的保湿性^[11,12]。

壳聚糖与一氯乙酸反应制得羧甲基化壳聚糖,具有乳化稳定、增稠、抗静电作用,适应于膏、乳、霜、露等各种化妆品配方,且与配方中各种成分相容性极好。同时羧甲基壳聚糖可用在食品保鲜方面作为防腐剂,因此用在化妆品方面时,产品可不用另外加入防腐剂^[13~15]。羧甲基壳聚糖用于护发用品中,护发作用明显,可以防止头发在烫发、染发时破裂,使头发不发粘,光滑且具有自然光泽。另外,羧甲基壳聚糖具有类似于生物高分子透明质酸的结构,也具有与透明质酸相似的性能,如透明质酸钠的吸湿增加率为 15.8,羧甲基壳聚糖则为 15.2。透明质酸是目前化妆品中应用很广泛的一

种基本原料,它具有抗衰老、防皱,可增加皮肤弹性等功能。但由于制备工序复杂,成本极高,使其应用受到了限制。而羧甲基壳聚糖的制备工艺简单,原料廉价易得,用以代替透明质酸可显著降低化妆品的成本。

其它的一些壳聚糖衍生物,如 3、4、5-三甲氧基苯甲酰壳聚糖具有吸收紫外线的作用,可用于化妆品中作为防晒护肤的添加剂^[16];羟丙基三甲基氯化铵与壳聚糖反应制得壳聚糖季铵盐,它与椰油酰胺、甜菜碱的配伍性良好,可用作阳离子表面活性剂^[17];壳聚糖与羟基胺盐如吡哆素等反应制得壳聚糖-有机基盐,是一种有效的保湿剂^[18];甲壳素硫酸盐、甘醇酸酯甲壳素与磷酸酯复合后可制洁肤液^[19]。

3 低聚壳聚糖在化妆品中的应用

壳聚糖在适当条件下降解可制得低聚壳聚糖^[20],若分子量降至 10^3 时则可直接溶于水中。低聚壳聚糖具有降胆固醇^[21]、抗肿瘤^[22]、增进人体免疫力和抵抗疾病的能力^[23]等诸多的生理功能,在各国已有多种保健品投放市场,而将低聚壳聚糖用作化妆品的原料更是具有一些独特的功能及功效。因为低聚壳聚糖分子量较小,较之大分子壳聚糖更易于被皮肤所吸收、促进血液循环,以此制成的膏、霜类化妆品可通过毛孔等直接渗入皮肤内部甚至于细胞内部,起到调理、保护、滋润皮肤的功能。

日本开发了油包水乳剂化妆品,是在乳酸溶液中用壳聚糖酶于 37℃ 降解壳聚糖 8h,制得壳聚糖寡糖,然后用 4%~8% 壳聚糖寡糖与表面活性剂、油、多元醇或水制得乳剂化妆品。这种用低聚壳聚糖制得的高级化妆品具有良好的柔软性和保水性^[24]。

低聚壳聚糖特别是壳聚糖寡糖与乳酸、柠檬酸、山梨醇、香料等成分制成的护肤霜具有抑制皮肤表面黑素生成的良好功效^[25]。

壳聚糖与葡萄糖、二甲胺甲硼烷在甲醇-乙醇介质中反应得到葡萄糖取代的壳聚糖,可用于制备固发胶^[26];配以硬脂酸、单酸甘油酯等可得到对皮肤护理有特殊疗效的洁面乳^[27];配以羊毛脂等可制得雪花膏,产品不发粘^[28]。

总之,壳聚糖作为一种具有优良性能的天然高分子材料,其大分子壳聚糖、壳聚糖衍生物以及低聚壳聚糖都可方便用于各种化妆品中,且表现出良好的效果,从目前的研究进展及其应用前景来看,壳聚糖及其衍生物在化妆品方面具有不可估量的应用潜力。

4 参考文献

- 1 金子·今朝夫·蟹壳健康法·周鸣凤译·台湾:正义出版社,1981,155~164
- 2 Guenther L, et al·DE, 3644097. 1998
- 3 Paul G, et al·US, 4202881. 1980
- 4 George C G, et al·US, 4035267. 1977
- 5 Kinjiro M, et al·US, 4369037. 1982
- 6 Tooru K, et al·JP, 03-99 004. 1991
- 7 Hugues N·EP, 414608. 1991
- 8 严俊·化学通报, 1984, 11: 27
- 9 Takanori Y·JP, 08-03020. 1996
- 10 Fuji S, et al·Carbohydr Res, 1980, 83: 389
- 11 Loubaki Z, et al·Eue Polym J, 1989, 25(4): 379~384
- 12 松村秀一等·油化学, 1989, 38(6): 492~500

- 13 松村秀一等, JP, 01-14202. 1989
- 14 Hiroshi T, et al. JP, 01-249711. 1989
- 15 Hiroshi T, et al. JP, 01-249712. 1989
- 16 Hiroshi T, et al. JP, 01-249710. 1989
- 17 Thomas C, et al. DE, 3912122. 1990
- 18 许晨, 卢灿辉, 应用化学, 1996, 13(5): 718
- 19 Yasushi K, et al. EP, 392665. 1990
- 20 金鑫荣, 柴平海, 张文清. 化工进展, 1998, 2: 17~21
- 21 Sugano, Lipids, 1988, 23: 187~191
- 22 Suzuki K, Mikami T, Okawa Y, et al. Carbohydr Res, 1986, 151: 403
- 23 Fukamizo T. Agric Biol Chem, 1991, 55: 2653~2655
- 24 Masaaki I, et al. JP, 02-14 201. 1990
- 25 Rinjiro S. JP, 02-262504. 1990
- 26 Hisao O, et al. JP, 02-134312. 1990
- 27 Hisao O, et al. JP, 02-134310. 1990
- 28 Hisao O, et al. JP, 02-134311. 1990

The Usage of Chitosan and its Derivative in the Field of Cosmetics

Zhang Wenqing, Chai Pinghai, Jin Xinrong, Ying Dongfei

(*Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237)

Summary This paper discusses the usage of chitosan and its derivative in the field of cosmetics with regard to their character and speciality that is fit for cosmetics.

Key words Chitosan, Derivative, Cosmetics

(上接 44 页)

Study on Functional PolyNIPAAm Series Polymers

Zhai Maolin, Ha Hongfei

(*Department of Technical Physics, Peking University, Beijing* 100871)

Summary In this paper, a general review with 68 refs. on the progress of polyNIPAAm series polymers is presented. The methods of syntheses, characteristics, and applications of polyNIPAAm linear polymers, hydrogels and grafting polymers are described in detail, respectively.

Key words Temperature sensitive polymer, Hydrogel, Grafting polymer, Immobilization, Drug delivery system(DDS)