



D5 替代品的探索

TONY O'LENICK^{1*}, VALERIO VERGANI²

*通信作者

1. Siltech LLC, Dacula, Ga, USA
2. AKOTT SRL, Milano, Italy

有许多应用中，干爽的肤感是很重要。环聚二甲基硅氧烷化合物是常用于化妆品的溶剂，可提供干爽的肤感。INCI名称环聚二甲基硅氧烷是引用于环状二甲基硅氧烷家族，其包括环四聚二甲基硅氧烷 (D4)、环五聚二甲基硅氧烷 (D5) 和环己硅氧烷 (D6)，近年来，这些化合物受到了越来越多的环境审查。该系列材料的关键领域包括止汗剂、彩妆以及作为基础溶剂混合芳香精油和芳香油。环聚二甲基硅氧烷是一种透明无味的硅油。涂在皮肤上具有丝绸般的触感。环聚二甲基硅氧烷化合物具有环状结构而不是线性聚二甲基硅氧烷 (dimethicone) 的链结构。低蒸发热和低蒸汽压使它们成为化妆品的载体。换言之，适当或不适当的肤感与挥发性有关。然而，在物理化学上导致环聚二甲基硅氧烷具有干爽肤感是很复杂的。

挥发性只是复杂现象中的一个方面，挥发性导致了环聚二甲基硅氧烷在化妆品中作为溶剂使用会有干爽的肤感。影响 D5 替代品选择的其他因素包括粘度、低表面张力 (影响铺展性)，溶剂的可燃性，溶剂对皮肤的影响和成本。显然，D5 替代品是易燃、脱脂和昂贵的，这是不可接受的。表 1 概述了我们用来作为 D5 替代品的材料的适用性评估假设。

- 1、化妆品通常是在常温环境下使用，高温下的挥发性变得毫不相关。
- 2、易燃性成分是化妆品配方中极不希望出现的成分。

表 1. D5 替代品评估假设

挥发性

挥发性是受测化合物在配方中被使用的温度下蒸发的能力。对于化妆品，这个温度是室温 (25°C)。人们普遍认为，环聚二甲基硅氧烷化合物可以提供这种肤感，因为它们帮助载体油进入表皮最上层之后迅速蒸发。这种能力赋予产品：(1) 干爽的肤感；(2) 无环聚二甲基硅氧烷；(3) 当暴露于催化剂时，无法制造聚二甲基硅氧烷的能力；(4) 不易燃的能力是长期以来需要的，现不满足于化妆品行业的需求。挥发性是造成干爽肤感的一个因素，但更重要的是，铺展性和较低的表面张力是造成干爽肤感的主要因素。假设为了得到干爽肤感所要求的挥发性是由于之前使用 D4 时它本身具有干爽肤感和挥发性。

Hours	D5 Cyclic	D4 Cyclic	0.65 cps	1cps	2cps
0.0	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
1.0	99.4%	97.1%	40.6%	86.5%	99.9%
2.0	98.7%	94.0%	0.0%	74.0%	99.7%
3.0	98.1%	91.0%	0.0%	61.6%	99.5%
6.5	96.1%	82.2%	0.0%	23.3%	98.9%
7.5	95.5%	50.1%	0.0%	12.4%	98.7%
24	86.1%	35.3%	0.0%	0.0%	94.9%

表 2 在 20°C 时剩下的百分比

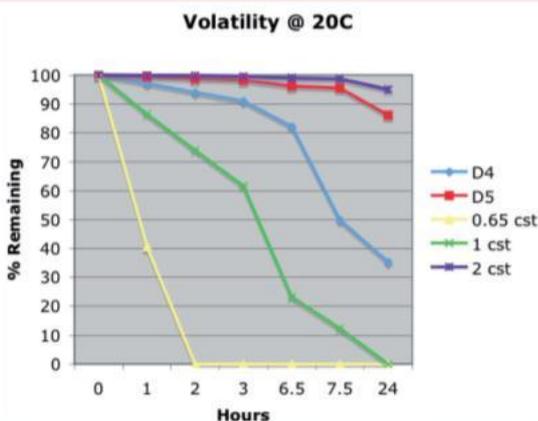


图 2

利用 D5 替代 D4 在配方中使用，并在大多数化妆品应用中已被接受 D5 作为 D4 的替代品，但是导致干爽肤感的根本原因是 D5 的挥发性吗？个人护理产品的独特之处在于，因为它们不像许多工业产品那样在高温下应用。因此，在高温下谈论化妆品溶剂的挥发性是不合理的。应用温度一般在 20°C 到 200°C 以上，然而我们是在高温下测量挥发性。如果在 20°C 时观察，挥发性更接近于外用化妆品。表 2 显示了在 20°C 时 24 小时内剩余物质的百分比，这些硅油化合物通常被认为是 D5 的替代品。0.65 的 cst 液体 (INCI: 二聚硅氧烷) 和 1 cst 液体 (INCI: 三硅氧烷) 在 24 小时内全部蒸发的情况下是不稳定的。D4、D5 和 2 CST 液体是不挥发。但是，同样明显的是，D4 >> D5 > 2 cst。0.65 CST 硅油的问题是易燃性。图 2 中以图形方式给出了数据。

由于化妆品行业已经接受 D5 作为 D4 的替代品，而且很明显，在消费者可能遇到的温度下，它的挥发性要小得多，所以干爽的肤感一定是由其他因素引起的。

结构和性质

硅油命名法。线性化合物

对于只有甲基基团的化合物，末端基团被称为 M 单位，内部基团是 D 单位。该结构如图 1 所示。

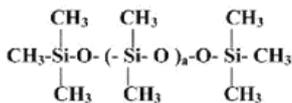


图 1 线性硅油

MM: 六甲基二聚硅氧烷 -a 的平均值是 0。

MDM: 八甲基三聚硅氧烷 -a 的平均值是 1。

MD2M: 十甲基四聚硅氧烷 -a 的平均值是 2。

环状硅油化合物

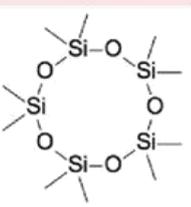


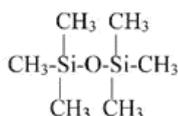
图 2 D5 的结构

环状化合物是由环中的硅原子数目命名的。
D5 的结构如图 2 所示。

原料	Bp(°C)	MP(°C)	CAS	EINECS	危害
D4	175	17.5	556-67-2	209-136-7	可燃的
D5	210	-38	69430-24-6	209-136-7	可燃的
MM	153	12	107-46-0	203-492-7	易燃的
MDM	194	-80	107-51-7	203-497-4	可燃的
MD2M	112	-70	141-63-9	205-492-	可燃的

表 4 硅油的性质

名称：六甲基二聚硅氧烷（INCI：二聚硅氧烷）



CAS 号：107-46-0

产品易燃性：易燃的

闪点：30.2°F

燃烧极限：下限：8%，上限：10.3%

表 5 0.65 cst 硅油 (MM)

名称：八甲基环四硅氧烷（INCI：环四聚二甲基硅氧烷）



CAS 号：556-67-2

注意！对动物的肝脏和生殖有不良影响。可燃液体和蒸汽。

闪点：138°F

在空气中燃烧极限一下限（%）：0.4%（V）。

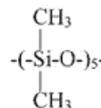
在空气中燃烧极限一上限（%）：11.7%（V）。

表 6 D4

环硅氧烷	线性硅氧烷
D3: 六甲基环三硅氧烷	MM: 六甲基二聚硅氧烷
D4: 八甲基环四硅氧烷	MDM: 八甲基三聚硅氧烷
D5: 十甲基环五硅氧烷	MD2M: 十甲基四聚硅氧烷

表 3 硅油的类型

名称：十甲基环五硅氧烷（INCI：环五聚二甲基硅氧烷）



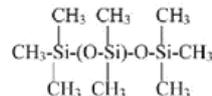
CAS 号：69430-24-6

闪点：164°F

易燃性：可燃的

表 7 D5

名称：八甲基三聚硅氧烷（INCI：三硅氧烷）



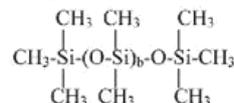
CAS 号：107-51-7

闪点：86°F

易燃液体

表 8 1 cst 硅油

名称：十甲基四聚硅氧烷



CAS 号：141-63-9

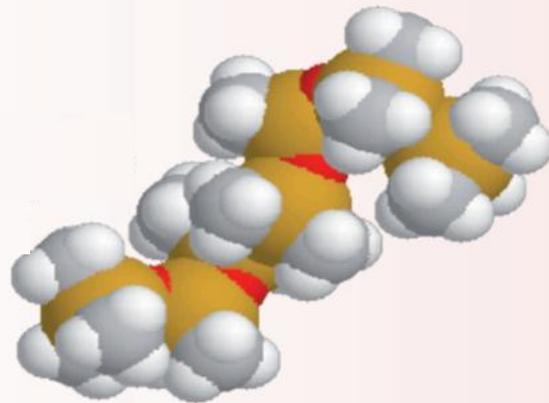
闪点：188.6°F

可燃液体

表 8 2 cst 硅油

表面张力

令硅油在个人护理品中得到关注的关键特性之一是它具有降低表面张力的能力。脂肪族化合物表面张力约为 30 dynes/cm²。硅油化合物表面张力约为 20 dynes/cm²。这是因为脂肪族化合物在界面上主要有亚甲基(- CH₂ -)，而硅油有甲基(- CH₃)。图 2 显示了在硅油聚合物上存在许多甲基。事实上，上述所有的化合物的表面张力值在 22 - 25 dynes/cm² 之间。



两性分子化合物

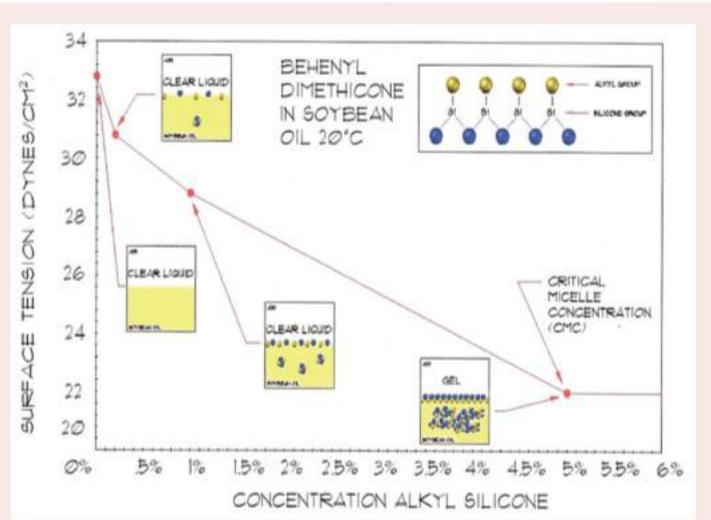


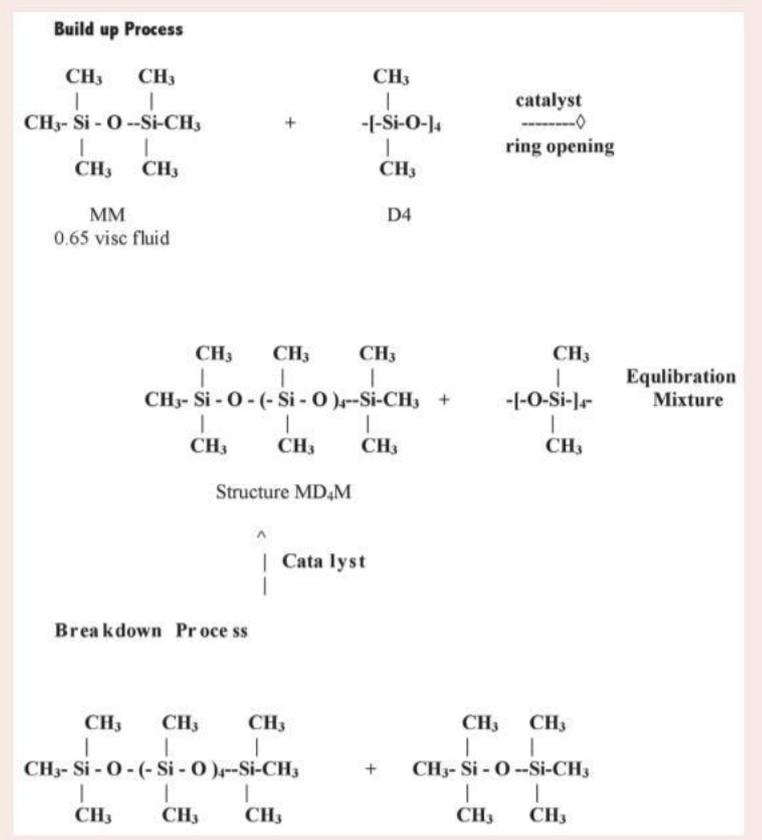
图 1. 山嵛基聚二甲硅氧烷在大豆油中

含有烷基基团的硅油化合物是两性的，也就是说，它们在同一分子上具有双亲基团，如果以纯粹的形式混合就互不相容。尽管烷基硅油是可溶于油，但它们是表面活性剂。烷基硅油加入到油中包括即使是低浓度的、较低表面张力的甘油三酯类。这种较低的表面张力和较低的黏度，会使硅油在皮肤上快速铺展从而导致干爽肤感。图 1 显示了添加了 C22 烷基硅油到大豆油中的效果。随着烷基硅油浓度的增加，油变成了凝胶。

通过使用少量烷基硅油有效降低了天然油脂的表面张力，从而可以在皮肤上获得干爽的效果，是一种专利技术，对于配方设计师是一种有价值的配方工具。替代 D5 的方法是使用天然油和少量的烷基硅油的组合作为 D5 替代品，不仅仅是替代品更环

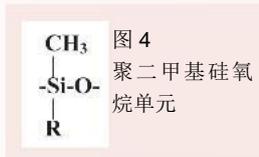
保（因为天然油脂是自然存在的），而且不易燃的，在许多配方中都是有效的，而且是低成本高效益，因为使用的大部分材料都是相对便宜的天然油脂。

硅油平衡



方案 1. 平衡反应流程

硅油液体通常由 D4 和 MM（二甲基硅油）达到平衡来制备。这种平衡是指通过硅氧烷键的开环和缩合来催化聚合的过程。反应的产物通常含有反应的原料。过量的原料可以在催化剂被移除后的后续步骤中剥离。该反应已被证明是一个可以用酸、碱或其它催化剂建立的平衡过程（1）。反应途径如表 3 所示。在 D4 或 D5 浓度低的非零含量的替代品中，硅油在出售前剔除了残留的 D4。然而，反应是可逆的这一事实意味着，在配方中，不影响流体被剥离的程度，如果存在酸、碱或其他催化剂，就有可能形成 D4。这一点应使配方设计师谨慎使用低分子量硅油聚合物，制备聚二甲硅氧烷化合物时通常用 D4 作为反应物。



在每个硅上有两个甲基基团，如图 4 所示。聚甲基硅氧烷化合物不使用 D4 作为反应物。

它们是通过聚甲基硅氧烷的氢化硅烷化制成的，符合图 5 的结构，每一个重复的硅氧烷单元只有一个甲基。

我们申请的专利是用聚甲基硅氧烷代替 D5，而不是聚二甲基硅氧烷。作用机理与图 1 所示类似：硅油在低浓度下降低了天然油脂的表面张力，使其混合物与 D5 有相似的特性。乙基聚甲基硅氧烷（Silwax D-02）符合图 6 所示的通用结构。



图 5. 聚二甲基硅氧烷单元

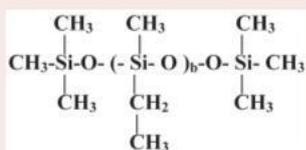


图 6. 乙基聚甲基硅氧烷

既然它是聚甲基硅氧烷，而不是聚二甲基硅氧烷，它不是用 D4 制成的。所以不管什么配方它都无法重新平衡到 D4。

此外，在有机原料中，乙基聚甲基硅氧烷是获取更低粘度、更好铺展性和更低表面张力的有效之选，作为 D5 的替代产品，与酯或甘油三酯组合应用形成以下的独特特性使它们更受关注：

- 低表面张力。
- 在其他油脂中只需要很少用量即可使其具有硅油般效果。
- 不凝胶油。
- 不易燃。
- 可单独使用或在合适的酯类中使用。
- 在多种油脂中，用量低于 5% 即可有效。
- 更优的性价比。

止汗剂中的应用

两种配方都与化妆品美学的控制方式相似。如右边所示 D5 也已在其他配方中被替代。

参考文献和注释

1. A.J. O'Lenick et al, *Cosmetics and Toiletries*, **119(5)**, pp. 89-98 (2003).

止汗剂 w / D5 替代品

配方 FA800

部分	原料	INC 名称	A %w/w	B %w/w	C %w/w
A 相	Reach AZP-908	四氯羟铝锆	24.0	24.0	24.0
	(Summit Research)	GLY 配位化合物			
	Silsurf DMC-AP (Siltech)	PEG/PPG-18/6 聚二甲基硅氧烷	2.50	2.50	2.50
B 相	DC-245(Dow Corning)	环五聚二甲基硅氧烷	30.00		
	Silwax D02 (Siltech)	乙基聚甲基硅氧烷		30.00	
	Silwax D02 (Siltech)	乙基聚甲基硅氧烷			0.90
	Soybean Oil	野大豆 (Glycine Soja) 油			29.10
C 相	Fancol-CG (Fanning)	异十六烷	9.00	9.00	9.00
	Probutyl 14 (Croda)	PPG-14 丁醚	9.00	9.00	9.00
	Castorwax NF (Vertellus)	氢化蓖麻	2.50	2.50	2.50
	Protomate 400-DS (Protameen)	PEG-8 二硬脂酸酯	1.00	1.00	1.00
	Crodacol S-95 NF (Croda)	硬脂醇	18.00	18.00	18.00
D 相	270764 Talc USP 300 BC 127 (Brenntag)	滑石粉	3.00	3.00	3.00
	Cab-O-Sil M-5 (Cabot)	硅石	0.50	0.50	0.50
E 相	Fragrance Blue Musk (Lebermuth)	香精	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>
			<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

步骤:

1. 在侧容器中，把 A 相原料混合，搅拌均匀。
2. 在主容器中，在搅拌下加热 B 相原料到 70 °C。加入 A 相继续搅拌混合加热到 75 °C。
3. 在侧容器中，混合 C 相原料，在搅拌下加热到 85 °C，搅拌混合均匀。
4. 在均质化的条件下将 C 相加入到 AB 相。并维持在 80 °C。
5. 预混合 D 相后，在均质化的条件下加入到 ABC 相中，开始冷却。
6. 在 70 °C 搅拌均质加入 E 相，继续冷却。
7. 在 65 °C 倒入棒状模具。
8. 热处理表面。