



TONY O'LENICK
Siltech L.L.C., 1625 Lakes Parkway,
Suite N., Lawrenceville, GA 30043, USA



配方师科学

这是系列论文的第一篇，为科学配方提供新方案，本文的观念为配方设计提供已知的和潜在的科学依据以及有用的信息，阅读愉快！

第一篇发表在 H&PC Today Vol11(1) 54-59 页

第二篇发表在 H&PC Today Vol11(2) 54-60 页

Tony O' Lenick 是 Silter LLC 的董事长。1989 年，在美国乔治亚洲劳伦斯维尔，Tony 加入了 Silter, Silter 是一家专业生产硅树脂的公司。在此之前，他曾在 Lambent、Alkaril、以及 Henkel 和 Mona 等各种表面活性剂及特种化学品公司任首席技术和管理的职位，他在表面活性剂及硅油行业拥有超过 35 年从业经验，在表面活性剂、硅油和有机化学方面，Tony 曾写过五本著作，同时在行业杂上发表超过 70 篇的专业文献，对另外六本书的出版也有很大的贡献。超过 300 项发明获得专利，他教硅油、化学表面活性剂的专利法规这门学科，他在工作中获得若干奖项，包括：1996 年获得美国石油化学家颁发的 Samuel Rosen 奖，1997 年获得洗涤和清洁协会颁发的 Innovative Use of Fatty Acids 奖，和个人护理行业 Advanced Technology Group 奖，Tony 是化妆品化学家学会和美国化学家协会会员，在化妆品化学家学会中，他是科学事务和继续教育委员会委员，同时他也是化妆品化学家学会的财务主管，副会长，2015 年担任会长。

为什么在个人护理品中使用硅油？ 第 3 部分 – 油溶性硅油聚合物

关键词：硅油、二甲基硅油、配方、头发护理

摘要

在三篇论文中，这是介绍硅油聚合物在个人护理品配方中的应用的第三篇。“为什么在个人护理品中使用硅油？”对所有配方师来说，这是需要考虑的一个重要的问题。事实上，硅油聚合物已经商业化，它可溶于其他硅油聚合物、水和油，使得这些聚合物能在所有的配方中使用。实际上，不同的化合物家族成员在每个阶段的表现都不同，这使得适当的选择和优化成为一个必要条件。正确的个人护理品配方如同美食一般，硅油聚合物在这道美食中起着佐料的作用，而不是肉和土豆；这些多功能的聚合物通常只需添加低浓度的量，就能提升整个配方的效果，配方的整体效果离不开它们。

本系列的第一篇文章讨论了不含官能团的硅油聚合物的溶解性问题，我们第二篇文章讨论了水溶性有机硅表面活性剂在水相中的功能特性。本文将讨论含有油溶性基团的硅树脂聚合物。

简介

使用硅油聚合物来满足配方的基本需求，是使用其他化学物质所不能达到的。使用少量的硅油聚合物，在配方中有显著的特性，如表格--硅油特性。

配方工程师首先需要决定哪些硅油的性能在配方中是必需的，然后评估选择适当的硅油，我们建议最低限度的微调。评估几个含硅油聚合物的配方，这个强大的方法是在改变现有配方中的硅油聚合物，在一个既定的基质中添加低浓度的不同的硅油聚合物来评估，通过微调硅油聚合物来达到配方工程师的期望。

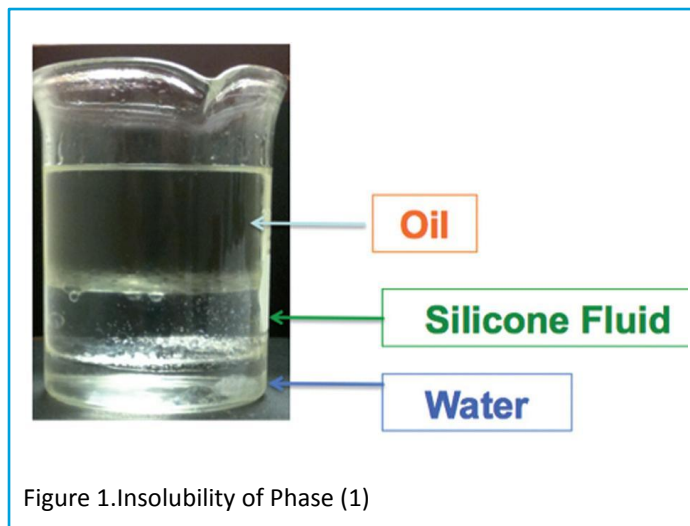
烷基聚二甲基硅氧烷聚合物是一种两亲性材料，含有一个油溶性基团和一个水溶性基团，如果不是在相同的硅酮聚合物上，它们都是不溶于其他的。

硅油特性

一个恰当的封闭的有机硅聚合物可以在配方中提供以下属性：

1. 将表面张力降低到 25 dynes /cm
2. 提供独特的肤感、软垫效果和作用时间
3. 提供独特的溶解度(溶于硅酮、油、水和氟化合物)
4. 可以提供独特的乳化(特别是倒置乳剂)
5. 提供成膜感
6. 提供水的阻力
7. 为非传统配方提供泡沫

怎样区分这些衍生至硅油聚合物的聚合物，事实上，它们结构上都有一个亲油的基团，我们必须清楚地了解水、油脂和硅油，他们三者之间是互不相溶的，图 1 显示油、水和硅酮都是不相溶的，并被分离成三种不同的效果。



烷基聚二甲基硅氧烷聚合物的结构如表 2 所示。蓝色的烷基是 C16 或鲸蜡基。这种化合物的反应是氢化硅反应，在这个反应中，一个含有聚合物的硅烷氢与一个烯烃反应。通过控制“a”和“b”的比值，可以控制油溶烷基基团的存在。相对于“a”值来说，“b”值越高，聚合物就越具有油性(亲油性)。

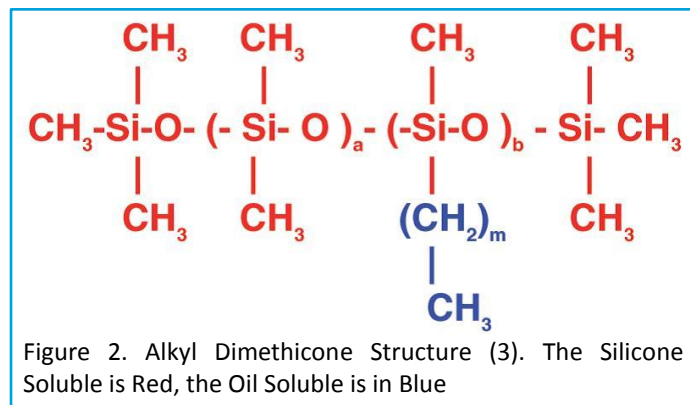


Figure 2. Alkyl Dimethicone Structure (3). The Silicone Soluble is Red, the Oil Soluble is in Blue

Product	“a” D units	“b” D* Units	“m” Alkyl
Alkyl 2-1	0	4	25
Alkyl 2-2	32	8	17
Alkyl 2-3	12	12	17
Alkyl 2-4	20	10	25

Table 1. Representative Alkyl Dimethicone Polymers.

增加“m”值不仅能增加油性，而且还能增加聚合物的熔点。烷基聚二甲基硅氧烷聚合物可追溯到 20 世纪 50 年代(4)，但是最近才在个人护理产品中优化使用的 (5)

Product	Water	Mineral Oil	Mineral Spirits	Propylene Glycol	D5	Silicone Fluid 350 cps	IPA	Aromatic Hisol 15
Alkyl 2-1	I/I	S/S	D/D	I/I	I/D	I/D	I/I	S/D
Alkyl 2-2	I/I	S/S	S/S	I/I	S/S	D/D	I/I	S/S
Alkyl 2-3	I/I	S/S	S/S	I/I	I/D	I/D	I/I	S/S
Alkyl 2-4	I/I	S/S	D/D	I/I	I/I	I/I	I/I	S/S

Table 2. Typical Solubility at 1% and 10% by weight Polymers in Table 1.

Legend: I = Insoluble; D = Dispersible; S = Soluble

熔点

随着烷基基团中碳原子数的增加，熔点的增加如表 3 所示。烷基聚二甲氧基硅氧烷聚合物在烷基链中含有小于 18 个碳原子的化合物在常温下是液态的。在烷基链中有 18 个以上碳原子的是固体。碳原子的数目越高，熔点越高。

Product	State RT	% Sil	% Alk	MP
Cetyl dimethicone	liquid	50.2	49.8	-
Behenyl dimethicone	Solid	68.0	32.0	46
Behenyl dimethicone	Soft solid	45.0	55.0	37
C26 dimethicone	Solid	41.0	59.0	47
C26 dimethicone	Solid	69.0	31.0	43
C26 dimethicone	Solid	81.0	19.0	37
C32 dimethicone	Hard solid	64.0	36.0	60

Table 3. Melt Point of Alkyl Dimethicone Compounds (6).

配方的影响

液态烷基聚二甲基硅氧烷是一种用于制备极性油的添加剂，它在美学上有独特的改变。极性油的涂抹性更好，并且有一种烘干的感觉，这是由于皮肤或头发表面的表面张力更薄的缘故。

- 作用时间
- 肤感
- 使用后的肤感

软垫效果和作用时间 (7)

软垫效果和作用时间通常用来描述添加成分和配方产品在皮肤上的感觉。取一些成分或配方产品在手指上并在前臂涂开，用来评估它的软垫效果和作用时间。

软垫效果跟保留在手指与前臂间混合物的数量相关。意思就是说手指跟前臂之间的间隙的厚度越大，软垫效果越好。蜂蜜具有很好的软垫效果。当以这种方法测试的时候，在手指和前臂之间会有一种巨大的物料感。水是没有软垫效果的，因为手指和前臂间没有什么厚度。

作用时间跟软垫效果持续的时间长度有关。如果软垫效果比较持久，说明作用时间长。如果软垫效果迅速消失，说明作用时间短。

在多数物质中，软垫效果和作用时间是直接相关的。蜂蜜具有较高的软垫效果和使用时间。然而，有些材料有好的软垫效果，然而由于它的作用时间很短，所以会迅速消失。在这一类物质中，最重要的产品就是多领域烷基聚二甲基硅氧烷混合物，它们在同一分子中有液体和固体的部分。许多应用希望得到的是有较强的软垫效果以及较短作用时间，这些应用包括口红、防晒产品和一些乳液产品。

配方提示

在过去，软垫感和作用时间被认为是在油相中发现的两个密不可分的特性。例如，蜂蜜有很长的作用时间和很强的软垫感。肉豆蔻酸烷基聚二甲基硅氧烷聚合物具有较弱的软垫感和较短的作用时间。现在需要摒弃那种观念。选择正确的烷基聚二甲基硅氧烷聚合物，会让你得到一个强软垫感及短作用时间的混合物。

临界胶束浓度 (CMC)

另一个非常重要的观察是，在油相中研究烷基硅聚合物时，尽管它们是可溶的(添加的时候是透明的)，分子具有表面活性剂的功能。这是他们首先通过增加在界面上的浓度来降低表面张力，然后形成胶束。正是这种特性使它们具有两亲性，并使它们在低浓度下发挥作用。图 3 显示了在大豆油中加入山嵛基聚二甲基硅氧烷的情形。

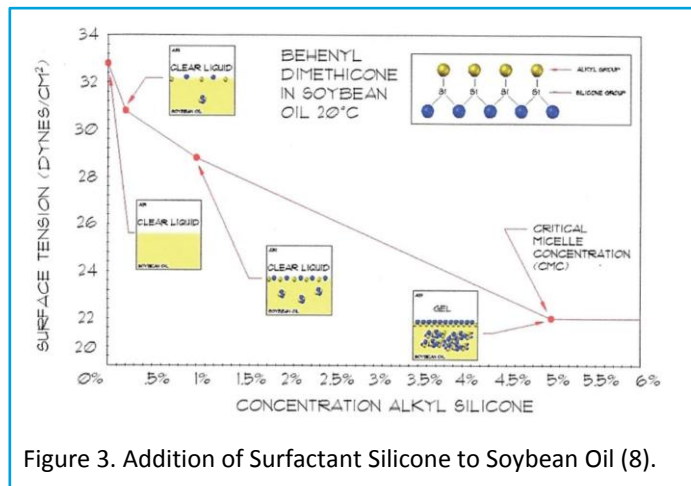


Figure 3. Addition of Surfactant Silicone to Soybean Oil (8).

事实上，由于表面张力较低，油的感觉就像 D5。随着浓度增加，形成了胶束。如果所选择的烷基聚二甲基硅氧烷熔点高于周围环境，则会在冷却时形成一种凝胶。凝胶是可逆的，在加热时液化，冷却后再凝固。这种凝胶在外界压力下液化。

这种降低表面张力的能力在一些有机硅聚合物中能够被看到，如表 4 所示。表面张力的降低对提高烷基聚二甲基硅氧烷聚合物改性后的油相美学效果具有重要意义。烷基聚二甲基硅氧烷聚合物有一个经典的 CMC(临界胶束浓度)曲线，就像观察水中的传统表面活性剂一样。

Solvent	Surface Tension (as is) Dynes/cm ²	Silicone Added (0.5% weight)	Surface Tension Dynes/cm ²
Toluene	28.9	C-26 alkyl dimethicone	25.0
2-butoxy ethanol	29.1	Stearyl dimethicone	22.0
Methanol	23.4	Octyl PEG-8 dimethicone	22.2
Water	72.3	PEG-8 dimethicone	20.1

Table 4. Reduction of surface tension of oils with silicone derivatives

如果有人要观察鲸蜡基聚二甲基硅氧烷作为表面活性剂加入大豆油中后的表面张力和浓度曲线的关系，她/他将得到如图 4 的结果。虽然这与水中的十二烷基硫酸钠类似，但还不算太糟。至少可以看到一个近似的“CMC”。

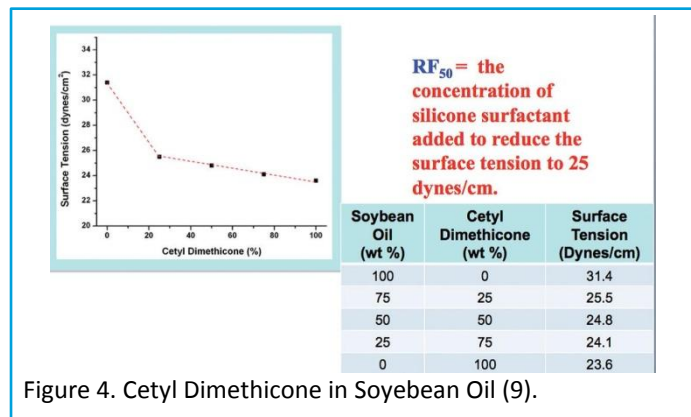


Figure 4. Cetyl Dimethicone in Soybean Oil (9).

然而，还有其他的 CMC 分析，它们与标准 CMC 图不太一样。参考图 5 所示的信息。如前面测试的，加到大豆油中的相同的鲸蜡基聚二甲基硅氧烷加到矿物油中。这张图上，在添加范围内，尽管有折点，但是没有最低粘度。

能找到烷基聚二甲基硅氧烷的最低浓度而减少表面张力，这对减少表面张力的经济学是至关重要的。它将是烷基聚二甲基硅氧烷选择的显著性质，并随油相的类型或油相的混合物而变化。由于明显的临界胶束浓度不能由上图所决定，我们建议对混合系统进行评估，以比较表面张力降低的有效性。在每个系统中，RF50 是每个硅胶表面活性剂的还原因子 50%。定义如下(11):

RF50 = 将表面张力降低到 25 dynes/cm 时有机硅表面活性剂的浓度

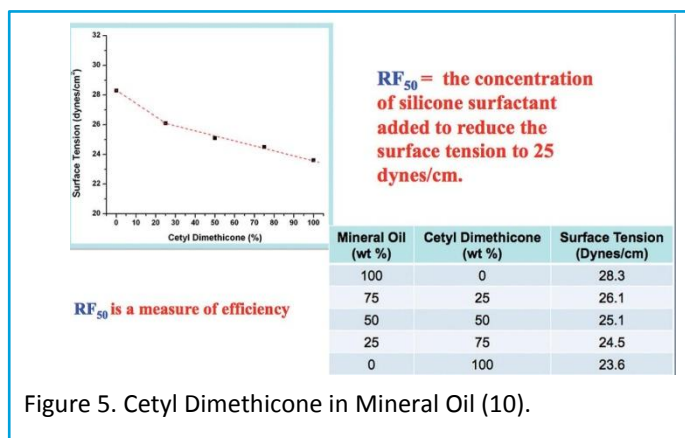


Figure 5. Cetyl Dimethicone in Mineral Oil (10).

RF50 越低，硅表面活性剂与表面活性剂相竞争的能力越强，硅表面活性剂的效率越高。这一技术使我们能够设计出针对特定配方进行优化的分子。不仅可以评估表面活性剂系统，还可以评估复杂的配方，通过简单地将脂肪表面活性剂的表面张力消除为配方的初始表面张力。不仅表面张力，而且泡沫等可以通过评估泡沫作为性能而不是表面张力来进行测试和优化。

所谓的 RF50 值是在混合系统中降低表面张力的有效性度量。当一个硅表面活性剂加入到油中时，RF50 值越低，在表面张力达到 25 dynes/cm 所需的浓度越低。

降低表面张力的能力取决于所选择的油的类型以及它与烷基聚二甲基硅氧烷的相互作用。乙基聚甲基聚硅氧烷，低分子量硅胶在降低表面张力方面比大豆油中的鲸蜡基更有效。乙基聚甲基聚硅氧烷在豆油中的 RF50 为 2%，而鲸蜡基在豆油中的 RF50 为 20%。如图 6。

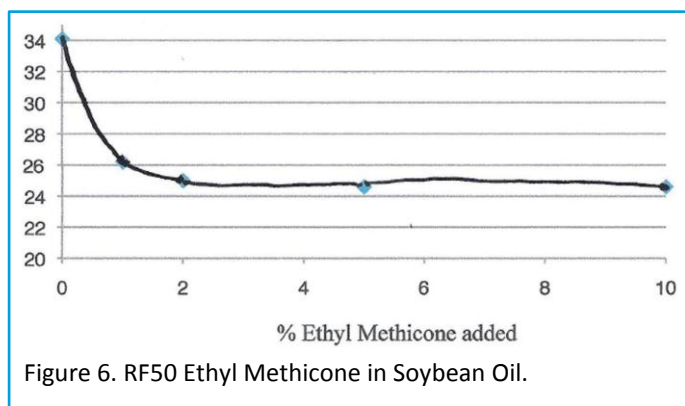


Figure 6. RF50 Ethyl Methicone in Soybean Oil.

配方提示

在确定哪一种烷基聚二甲基硅氧烷时，应用它来获得最低的表面张力和所需的美学，从而提供最佳的美学和最低值的 RF50。油的极性和部分的相互作用会影响结果。尽量减少烷基聚二甲基硅氧烷的用量，降低成本，并提供更环保的产品。

油凝胶 (12)

到目前为止，已向配方师推荐烷基聚二甲基硅氧烷用于改善美学和降低表面张力，以提高皮肤的可展性和油的厚度。随着烷基基团中碳原子数的增加，烷基聚二甲基硅氧烷聚合物在室温下变为固体。这个增加的因素提供了许多新的可能性。

烷基聚二甲基硅氧烷中碳原子的数目是决定烷基聚二甲基硅氧烷溶化的主要因素。为了制作凝胶，在室温条件下，烷基聚二甲基硅氧烷必须是固体。将油和烷基聚二甲基硅氧烷加在一起加热到 80℃，这样它们就会变得清晰(透明溶液)。在冷却凝胶形式。凝胶的范围从柔软的不可流动的固体到坚硬的不可流动的固体。这些凝胶在手指的压力下液化，不扩散到皮肤，提供了极佳的美感。在需要交付时，会添加活动。

表中显示，烷基聚二甲基硅氧烷聚合物中烷基所占百分比增加时带来的效果。这是通过调整分子结构中“a”：“b”比率来实现的。其效果如图 7 所展示。

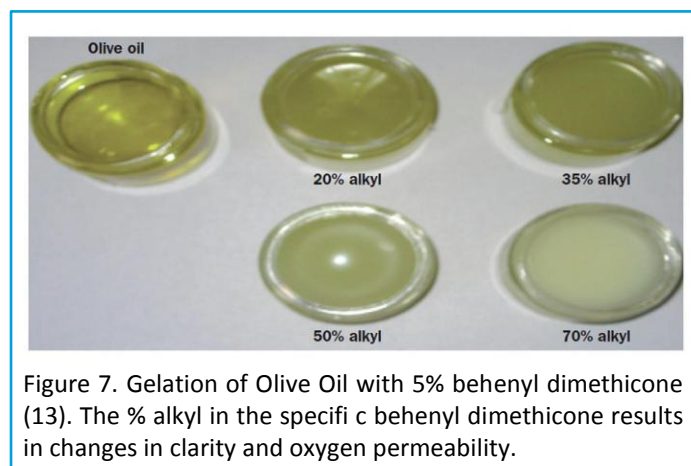


Figure 7. Gelation of Olive Oil with 5% behenyl dimethicone (13). The % alkyl in the specific behenyl dimethicone results in changes in clarity and oxygen permeability.

图中左上角是橄榄油，一种黄色的液体。在橄榄油中加入 5% 的山嵛基聚二甲基硅氧烷，可以得到半透明，几乎透明的凝胶。使用不同的 a:b 比例产生的凝胶效果是不同的，当山嵛基聚二甲基硅氧烷中烷基的含量是 35% 时，凝胶外观是稍微半透明。当山嵛基聚二甲基硅氧烷中烷基的含量是 50% 时得到的凝胶外观是不透明的。最后，当山嵛基聚二甲基硅氧烷中烷基的含量是 70% 时得到了完全不透明的凝胶。

可以达到的典型效果是，将山嵛基聚二甲基硅氧烷加入橄榄油中，如表 12 所示。烷基的浓度越高，得到的凝胶越接近清澈，油就越封闭。随着硅的部分在烷基硅油中的浓度增加，所产生的凝胶结构变得更加透气，不再闭塞。通过选用合适的折射率的烷基硅油，可以设计出清晰的系统。

配方提示

美国专利 7875,263 公开了一种凝胶成分，它包括一种特殊的固体烷基硅聚合物，与特种低粘度液体相结合，包括天

然油、甘油酯、三羟甲基丙烷酯和季戊四醇酯。

这些凝胶对皮肤来说是一种润肤剂，可以用来改变皮肤的软垫效果和作用时间。最后，本发明还适用于防晒霜活性物、羟基酸、抗氧化剂、黄酮类、生育酚、维生素等的应用，和类似于皮肤的凝胶状。通过选择非常干燥的低粘度酯，用合适的固体烷基聚二甲基硅氧烷聚合物形成凝胶，可以独立改变油的软垫效果和作用时间。

凝胶浓度 (14)

在选择烷基聚二甲基硅氧烷生产一种油凝胶时，一般都想要最有效的产品，即使用烷基硅油的最低浓度生产凝胶。为了鉴定凝胶的效应，我们创造了一个术语“凝胶浓度”。

凝胶浓度=烷基硅的最小浓度，可以添加到油中，在环境中产生凝胶不流动的温度。

测试凝胶浓度的步骤如下：

在被测试的油中，将含有 0、10、20、30 和 40% 的 4 个单独的 100 克溶液添加到 250 毫升的烧杯中。将反应物料加热到 80℃，如果没有得到清澈溶液，则停止测试。如果得到了清澈溶液，那么将其在 25℃ 的 250 毫升烧杯中冷却。然后对冷却的烧杯进行检查，以使烷基聚二甲基硅氧烷的浓度最低。将烧杯倒置五分钟。如果材料仍继续附着在没有破损的烧杯上，凝胶浓度是在倒置条件下保持固态的最低浓度。如果需要的浓度刚好低于凝胶浓度，就可以重新进行测试，从而更精确地测定凝胶浓度。

效果如图 8。

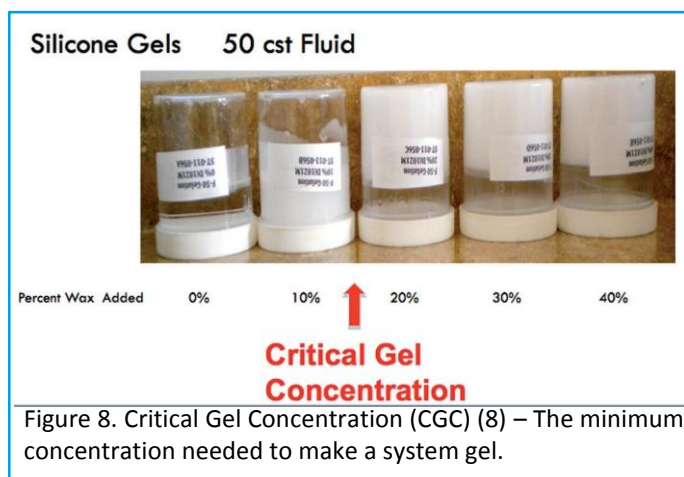


Figure 8. Critical Gel Concentration (CGC) (8) – The minimum concentration needed to make a system gel.

上述过程可以重复 10 到 20 次，以进一步缩小凝胶形成的浓度。

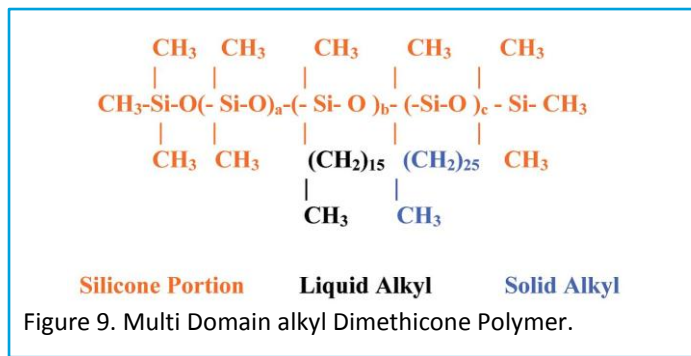
配方提示

当用烷基聚二甲基硅氧烷确定所需的含量时，考虑凝胶的临界浓度和凝胶的美学，利用油组优化配方。

多领域硅酮

已经讨论过烷基硅表面活性剂在硅酮基体上有一个烷基。

目前已经有一系列专利，其中包括两种不同的烷基化合物，一种在常温下是液体，另一种在常温下是固体。这些聚合物为化妆品配方提供了独特的美学。如图 9 所示。



固体和液体领域的“R”基团的特殊结构对产品的流变学和美学有深刻的影响，这个家族的产品是在压力下液化的固体。在聚合物的配方中，聚合物能够改变软垫效果和作用时间的能力。

通过查看图 10，可以很容易地确定多领域硅胶和单个领域硅胶之间的区别。图中所示的两种聚合物的成分与 C22 和 C16 完全相同，一种是两种单域烷基硅聚合物的混合物在同一分子上有两种烷基基团的多域烷基硅酮聚合物。

分子中液体部分的存在抑制了产物变成硬固体。取而代之的是柔软的，触变性的凝胶状。所产生的半透明凝胶在压力作用下具有软垫效果，但具有较短的作用时间。



Figure 10. Multi-Alkyl Dimethicone. Comparison: Co-reacted dialkyl dimethicone and blended alkyl dimethicone.

此外，上述两种材料的照片显微技术表明，多领域硅树脂聚合物的结构是高度结构化的，而这两种单领域硅胶聚合物的混合则是相当随机且缺乏结构的。这在表 16 中可以看到。正是这种结构解释了聚合物中所见到的不同功能。INCI 的名字也能识别这种差异。这两种单晶硅分子的混合物具有 INCI 的名称山嵛醇聚二甲基硅氧烷和乙酰基聚二甲基硅氧烷，而多领域的硅酮的 INCI 的名称为山嵛醇/乙酰基聚二甲基硅氧烷。

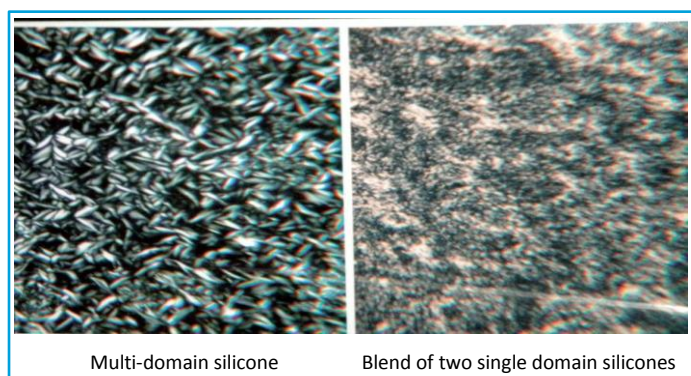


Figure 11. Photomicrograph of a blend of two single domain silicones multi-domain silicone.

通过 Microtrace LLC 公司对上述材料进行了研究，结果表明：“样品 1 和 2 是完全不同的。样品 2 是一种不透明的、蜡状的、白色的、在室温下结晶的固体。它的颜色和固相结构是完全由无色、互锁的晶体组成的一个直接结果。这些晶体融化在 56°C(132.8°F)固体变成液体。这个变换是完全可逆的。样品 1 是在室温下，一种透明凝胶，在压力下会产生液体。它由两个阶段组成。液相在室温下是液态的。固相是晶体，相对较大的细长晶体散射光，使产品半透明，而不是像样品 1 或完全透明和无色的样品 1 或完全透明和无色，如果晶体不存在的话。水晶阶段完全融化在 38°C(100.4°F)但当温度低于再结晶。

样品 1 中的晶体也似乎是液晶，而不是普通的晶体，例如形成蜡质固体的样品 2。这需要一些时间和努力来确认，但最初的观察似乎指向这个方向。最令人信服的证据是


当压力被应用到盖片上时，当压力被释放时，在样品 1 的薄膜中，大多数的晶体会消失。

配方提示:油相的结构改善乳状液稳定性


在室温条件下，用烷基聚二甲基硅氧烷聚合物进行乳化，但在加工温度下的液体可以提供乳化稳定性。

“Structured” Emulsion

Addition of a solid alkyl dimethicone to an emulsion heating to above the melt point of that alkyl dimethicone and making the emulsion provides structure to the oil and improved emulsion stability



Cetyl dimethicone



Multi Domain

Material	Non-Structured Gel (%)	Structured (%)
Olive Oil	36.0	36.0
Water	56.0	56.0
Lauryl PEG 8 Dimethicone	4.0	4.0
Cetyl Dimethicone (liquid)	4.0	
Cetyl Behenyl Dimethicone (Solid)		4.0

Figure 12. “Structured” emulsion

为了演示这一配方，如图 12 所示。两种油都加热到 60°C，然后用标准工艺制备乳液。橄榄油乳剂是一种具有蓝色色泽的白色稳定乳剂。以鲸蜡基聚二甲基硅氧烷为原料，一种无结构的液体烷基聚二甲基硅氧烷，产生不稳定的乳剂。如有可能，在乳液中制作一个结构油相，以增加稳定性。

结论

1. 在油溶性硅酮化合物中发现的许多最有趣的特性都是基于一种或两种“表面活性剂”性质。
2. 一个显著的特性是表面张力降低，可以包括产生润湿、乳化和发泡，这取决于所选择的烷基硅的特定结构。
3. 另一个显著特征是油的凝胶化。生产一种稠化油取决于在室温下有熔点，当烷基聚二甲基硅氧烷聚合物熔点高于室温时，就会被加入到油中，一种可逆的热凝胶发生。这是加热的凝胶融化(不像弹性体凝胶的系统，是热不敏感的)。

4. 多领域烷基硅聚合物是一种新型的材料，既包括液体，也包括固体，提供了一种独特的凝胶形式，也可用于改善乳液的稳定性。
5. 由于有机硅聚合物几乎从来不是配方中唯一的成分，所以评价各种成分在配方中的相互作用至关重要。我们已经介绍了允许这种测试的工具，包括 RF50 和临界胶浓度。这些总是与美学的修饰结合使用，以满足配方的要求。
6. 评价硅表面活性剂在配方中的作用，是许多不同配方的计算机辅助评价的理想选择。

参考文献

1. O'Lenick, Thomas and O'Lenick, Anthony Refractive index modification of silicone polymers Personal Care Magazine November 2012, p.59.
2. Siltech LLC Technical Brochure, Multidomain Alkyl Dimethicone Polymers, 2008.
3. Spier, J, J Amer Chem Soc 79, 974 (1957).
4. O'Lenick, Tony and O'Lenick, Thomas Altering Organic Oils with Silicones Household and Personal Care Today No 1, 2011.
5. O'Lenick, Anthony, Silicones for Personal Care., Allured Publishing 2008.
6. O'Lenick, Anthony, Silicones for Personal Care., Allured Publishing 2008.
7. Siltech LLC Technical Brochure, Multidomain Alkyl Dimethicone Polymers, 2008.
8. O'Lenick, Tony and O'Lenick, Thomas Altering Organic Oils with Silicones Household and Personal Care Today No 1, 2011.
9. O'Lenick, Tony and O'Lenick, Thomas Altering Organic Oils with Silicones Household and Personal Care Today No 1, 2011.
10. O'Lenick, Tony and O'Lenick, Thomas Altering Organic Oils with Silicones Household and Personal Care Today No 1, 2011.
11. O'Lenick, Anthony, Silicones for Personal Care., Allured Publishing 2008.
12. O'Lenick Kevin, U.S. Patent 7,875,263 entitled Polymeric structured gels, issued January 25, 2011.
13. O'Lenick, Anthony, Silicones for Personal Care., Allured Publishing 2008.
14. O'Lenick, Anthony, Silicones for Personal Care., Allured Publishing 2008.