

配方师科学

这是为工程师提供科学新方法系列文章的第一篇。目的在于讲解配方的基础科学，并将信息转化为实际配方中的运用技巧。阅读快乐！

Tony O' Lenick 是 Siltech 有限责任公司的董事长，在美国乔治亚洲劳伦斯维尔，Tony 于 1989 年加入 Siltech。Siltech 是一间专业生产硅树脂的公司在此之前，他曾在 Lambent、Alkaril、以及 Henkel 和 Mona 等不同的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树脂行业拥有超过 35 年从业经验，在表面活性剂、硅树脂和有机化学方面，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、表面活性剂化学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氧烷？

Part 1 –聚二甲基硅氧烷

关键词：硅树脂，聚二甲基硅氧烷，配方，头发护理。

摘要：个人护理品工程师目前确实有大量的原料可以选择，旧的，新的等等。各种各样的硅氧烷有着不同的功能，性能以及稳定性。这也让工程师处于一种奇怪的境况，他们总会问“为什么要在个人护理品中使用硅氧烷呢？”这个问题有时候的确很难回答，一部分原因是供应商并没有根据工程师的要求，提供正确的硅氧烷。现在，制作一个配方是非常复杂的，配方中有多种成分组成，每个成分必须相互协同作用，达到工程师想要的效果。本文将介绍最基本的有机硅聚合物，即不包含有机官能团，只包含 CH₃，Si 和 O 基团的有机硅聚合物。

简介

有机硅聚合物是一款多元化的化合物，包括传统的聚二甲基硅氧烷、含有多种功能的聚合物等等多种材料。基于有机硅聚合物的功能我们可以得到不同种类的有机硅聚合物：水溶性硅油，油性硅油，氟溶性硅油。问题是工程师的选择却非常单一，可能是因为缺少一个路线图，让每个特定的运用都有相应的硅氧烷。这个路线图的存在是众所周知的，但却被那些了解它人所保护。这个路线图不是指挂在墙上的地图，而是指对于硅树脂技术和技术基础内结构与功能的关系的理解。对“路线图”认识和生产表面活性剂的技术基础的复杂程度差不多。不同的是，它的每一种都是丰富而灵活。我们需要清楚知道的是，如果把个人护理品比作一道美食，硅油添加剂就是其中的佐料，而不是肉或土豆。这意味着少量的使用时，却可以提供和其他材料不同的特性。幸运的是，工程师在用极低浓度的有机硅聚合物时就可以得到他们想要的性能。具体特性请见表 1

今天，很少的工程师可以在短时间用越来越复杂的原材料来做出满足千变万化的市场需求的配方。在监管和专利的要求下，工程师需对原材料更加挑剔，并且更加高效。如果对硅油化学基础有更好的了解，工程师的工作将会变得简单一些。

聚二甲基硅氧烷

最“简单”和最古老的有机硅聚合物一般称为液体硅氧烷或者聚二甲基硅氧烷。它们由(Si(CH₃)₂-O) 的重复单元构成，组成各种不同形式的产品，如低粘液体，橡胶般的弹性体和脆性树脂等。聚二甲基硅氧烷聚合物是由六甲基二硅醚和环聚二甲基硅氧烷平衡化聚合反应合成来的。这是一个开环反应。液体硅氧烷典型合成方法是用一份的 MM 和一份八甲基环四硅氧烷 (D₄) 来反应制得 MD₄M，这是一种简单的聚二甲基硅氧烷。这个反应需要在酸或碱催化剂存在的情况下发生。一般来说，反应需控制在室温，反应时间 12h。加入 2%的硫酸（重量分数）作为催化剂，一般是得到含有 10%游离的环状聚二甲基硅氧烷和 90%线性聚二甲基硅氧烷的液体。如果最终产品被中和并且去掉环状的产品，产品是稳定的。如果在去掉环状产品的同时没有中和，产品最终会变回 MM 和 D₄。（可参考下方“液体硅氧烷的特性”）

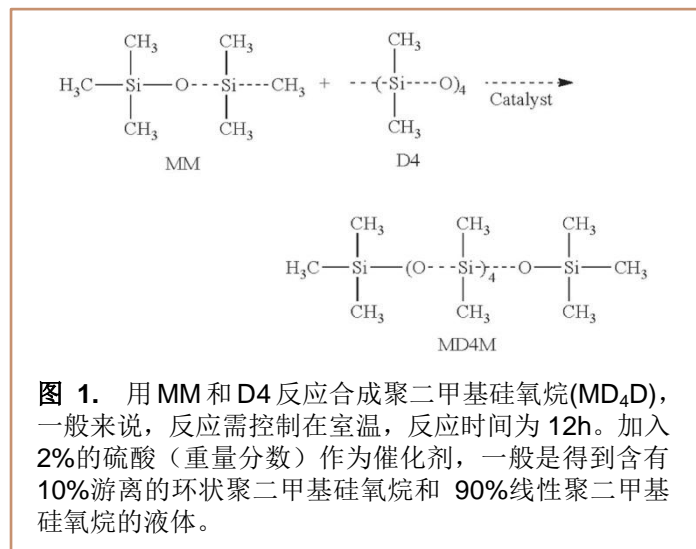
一个“已经完全反应的聚二甲基硅氧烷”液体可以和 D₄、催化剂重新平衡，制得更高粘度的液体。相反的，一个“已经完全反应的聚二甲基硅氧烷”液体可以和 D₄、催化剂重新平衡，制得更低粘度的液体。最后，因为催化剂的存在，在去掉环状产品的同时，产品最终会分解为 MM 和 D₄。有机硅聚合物的这种特性使得它们与有机化合物截然不同。图 1 是这个反应。

平衡过程不仅是生产稳定二甲基聚硅氧烷聚合物的关键，也

Silicone Attributes	
1.	Lowering surface tension to around 25 dynes/cm
2.	Providing unique skin feel, cushion and playtime
3.	Providing unique solubilities (are soluble in silicone, oil, water and fluoro compounds)
4.	Can provide emulsification with unique aesthetics (especially invert emulsions)
5.	Provide film/formation
6.	Provide water resistance
7.	Provide foaming for non-traditional formulations

表 1.硅氧烷的多种特性，使得他们成为个人护理品配方中有趣的成分

是一种将官能团引进聚合物的方法。通常用来生产有机官能化硅氧烷化合物，更多的细节将会在氢化硅氧烷部分讨论。我们需要知道硅氧烷聚合物其中一个重要特性，如果无有机官能团，聚合物是不能溶解在水和一般的油脂中。正是这种特性使得硅氧烷聚合物在个人护理应用中独一无二。



由于不能溶于水和油，使得硅氧烷有一些有趣的特性。除了亲水性和疏水性，原料也可以亲硅油（爱硅油的）或者疏硅油的（憎硅油）

液体硅氧烷的特性

聚二甲基硅氧烷聚合物，也可以称为硅油，或者是简单有机硅，一般是根据它们的黏度（0.65cSt 到 1,000,000cSt）范围进行分类售卖。一般来说，液体硅氧烷的黏度应该与其分子量有关，黏度越大分子量越高。不幸的是，对于化学家来说，情况并非总是如此，两种不同分子量的硅氧烷混合产生的黏度是在两个分子量之间。如果硅氧烷聚合物不是硅氧烷的混合物，它的黏度一般可以近似计算为表 2 中“n”值（或 DP）

Viscosity (25 °C, cSt.)	Molecular Weight _{CAL}	n _{CAL}
5	800	9
50	3,780	53
100	6,000	85
200	9,430	127
350	13,650	185
500	17,350	230
1,000	28,000	375
10,000	67,000	910
60,000	116,500	1,570
100,000	139,050	1,875

表 2. “n” 值的计算(3).

非共混聚二甲基硅氧烷的黏度是其重要特性，决定了聚二甲基硅氧烷用在皮肤或头发上的软垫的作用，作用时间和铺展度。

聚二甲基硅氧烷一般是添加于油相中，几乎总是和其他油脂一起使用，这不仅增加了选择合适乳化剂的困难性，也降低了最终乳液的稳定性。因为乳液中有三相（油脂，硅油和水），而不是两相。

聚二甲基硅氧烷可分为几类：

1. 挥发性聚二甲基硅氧烷

(线性，非交联硅氧烷，粘度小于 5 cSt)

典型产品

- 0.65 cSt (CAS# 107-46-0)(MM)
- 1cSt (CAS# 107-51-7)
- 3cSt (CAS # 63148-62-9)

一般认为低分子量的硅氧烷是具有挥发性的。一旦分子量大于某一个点时，这时硅氧烷聚合物将不再具有挥发性。挥发性硅氧烷一般是用作溶剂，提供干爽的肤感。挥发性硅氧烷最大的特点是：大多数的挥发性硅氧烷被认为是易燃的，如果配方中含有高含量挥发性硅氧烷，则产品必须贴上易燃品红标签。由于易燃品红标签产品在生产环境中是不合适的，所以一般会使用不易燃的原料。

不同类别的产品广泛地使用在止汗剂，护肤霜，护肤乳液，防晒油，沐浴油和护发等产品中，它们提供低的表面张力和极好的铺展性。

INCI Name	Hexamethyl - disiloxane	Dimethicone	Dimethicone	Dimethicone
Common Name	MM	1 cSt fluid	1.5 cSt fluid	2 cSt fluid
Viscosity (cSt)	0.65	1	1.5	2
Molecular Weight	162	236	311	385
Specific Gravity	0.76	0.816	0.85	0.872
Refractive Index	1.375	1.382	1.387	1.389
Solubility Parameter	6.7	6.9	7.0	7.0
Flash Point (°C)	-3	34	56	87

表 3.挥发性硅氧烷的特性

易燃性也是评估 D5 的碳氢化合物替代物一个重要因素，因为大多数适合这个应用的碳氢化合物都是易燃的，D5 则不是。我们觉得在未来的个人护理品市场中，D5 的应用将会受到限制，因为越来越多更有效的原料将会用在含有 D5 的产品中。

配方建议

市场上的碳氢化合物，支链烃，酯类和大量的有机物替代品等都是“D5 的替代品”。同样的，也有很多硅氧烷的替代品，包括 0.65vis 以及其他具有干爽的肤感但易燃的碳氢化合物。选择非常多，因此在使用前认真思考“为什么要用这个原材料呢？”，这是谨慎选择的关键

2. 低粘度聚二甲基硅氧烷

(线性，非交联硅氧烷，粘度介于 5 到 50cSt 之间)

CAS# 63148-62-9

典型产品：

- 5cSt
- 10cSt
- 20cSt

应用

低粘度的聚二甲基硅氧烷硅氧烷没有如同挥发性硅油般干爽的肤感，这是因为他们不具挥发性。但却可以很好的铺展在头发和皮肤上。正是由于它的高铺展性，低的表面张力以及润滑性，在大多数的个人护理产品中都有用到。这些聚合物是清澈的，无味的并且肤感清爽，常常用于各种面霜，润肤乳，防晒霜，沐浴油和护发产品中

3. 常规粘度聚二甲基硅氧烷

(线性, 非交联硅氧烷, 粘度介于 50 -1,000cSt 之间)

CAS# 63148-62-9

典型产品

- 50cSt
- 100cSt
- 200cSt
- 350cSt
- 500cSt
- 1,000cSt

当这些产品用在皮肤上时, 可以提供“软垫”和“作用时间”, 粘度越高则“软垫”和“作用时间”越明显。用于配方时, 一般和其他油相混合并乳化, 当聚二甲基硅氧烷粘度小于等于 200 cSt, 是可以溶于醇中, 当粘度更高时, 则不溶。

4. 高粘度聚二甲基硅氧烷

(线性, 非交联硅氧烷, 粘度介于 10,000cSt -60,000cSt 之间)

CAS# 63148-62-9

典型产品:

- 10,000 cSt
- 60,000cSt

这些聚二甲基硅氧烷聚合物非常厚重, 在个人护理产品中可提供明显的“软垫”和“作用时间”。但是很少在个人护理产品中作为主要的油脂。

5. 极高粘度聚二甲基硅氧烷:

(线性, 非交联硅氧烷, 粘度大于 60,000 cSt)

典型产品:

- 100,000 cSt
- 500,000 cSt
- 1,000,000 cSt

这些聚二甲基硅氧烷极其厚重, 当与低分子量的硅油结合时, 可以作为头发的精华液使用

表 4. 常见材料的粘度类比

cSt	Reference
5	Water
10	Transformer oil
20	Kerosene
50	Sae 5 motor oil
1,000	Light syrup
2,500	Pancake syrup
10,000	Honey
25,000	Chocolate syrup
50,000	Ketchup
60,000	Molasses
100,000	Hot tar
250,000	Peanut butter

聚二甲基硅氧烷混合物

因为聚二甲基硅氧烷聚合物的性能随着粘度的增加而改变, 通常将具有不同粘度的聚二甲基硅氧烷聚合物混合在一起以生产双峰聚体混合物, 该双峰混合物提供了两种硅氧烷都不具有的性质。当一种硅氧烷聚合物不能达到想要的效果时, 将硅氧烷聚合物混合是一种非常常见和重要的方法来制得想要的产品。

在解决混合物的问题前, 重要的是要知道所有的聚合物都是低聚物的混合物, 这说明在一个产品中有一系列不同分子量的聚合物, 这并不是硅氧烷特有的情况, 我们看到, 乙氧基化合物和很多其他聚合物都有高斯分布。

图 3 为典型的聚合物的聚合形态分布的凝胶渗透色谱图

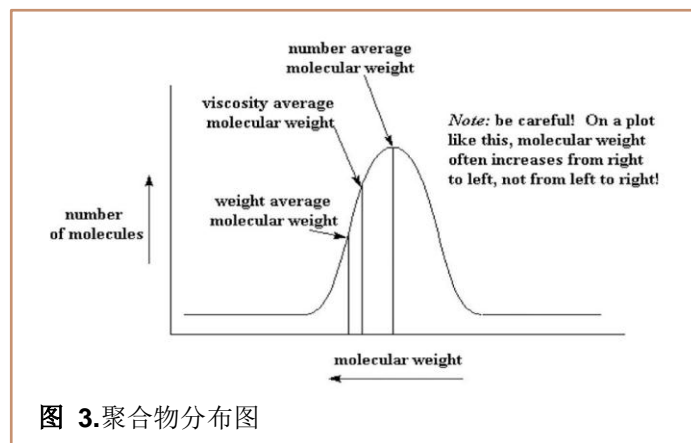


图 3. 聚合物分布图

图 3 展示的聚合物的单峰分布。双峰分布是不同聚合物混合的结果图 4 是两种分子量相差特别大硅氧烷聚合物的双峰分布图

双峰分布

这种双峰分布是有高粘度硅油和低粘度硅油混合的结果, 如 100,000 cSt 和 50cSt 液体硅油混合。假设流动相的流体力学体积是不同的, 则这种双峰流动液体理论上的凝胶渗透色谱图如图 4 所示。这种混合流体的功能性质和相同粘度的单一产品有很大的不同。比如说, 在双峰混合物中, 不存在具有数均分子量的分子, 但是在单峰产品中, 存在数均分子量的聚合物的浓度却很高(如图 3)。

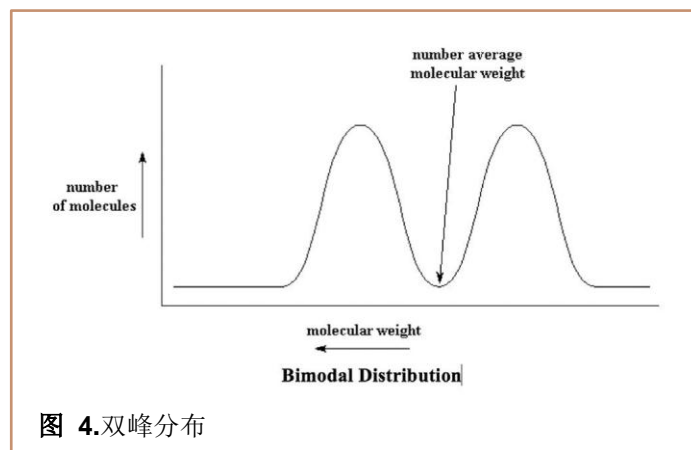


图 4. 双峰分布

从表 4 中可以看出, 纯的 100,000 cSt 的硅油就如同热沥青一样厚重, 不能够很好的铺展在皮肤上, 要用在个人护理品时, 需要以混合物的形式。单独用 50 cSt 的硅油时, 肤感轻薄且几乎没有“软垫”作用。通过混合两种硅油, 50 cSt 的

硅油降低了体系的粘度，使体系更易扩散，就好像为高粘度硅油的提供了一个输送系统。同时还要记住的是，50 cSt 和 100,000cSt 硅油还有两者的混合物都是有着相同 INCI 名称：聚二甲基硅氧烷

以不同浓度的混合物产生的不同粘度的硅氧烷，让工程师或硅氧烷供应商可以制造出具有高度独特性的配方。一些粘度接近的混合物，如 25cSt 和 50cSt 的混合物，混合物的凝胶渗透色谱图如图 5 所示。与图 4 相比，这个谱图的确很奇怪。这是一个几乎没有分离的双峰式凝胶渗透色谱图。这种类型的硅氧烷在配方中的性能与单模的或者是有明显的双峰硅氧烷有很大的不同。

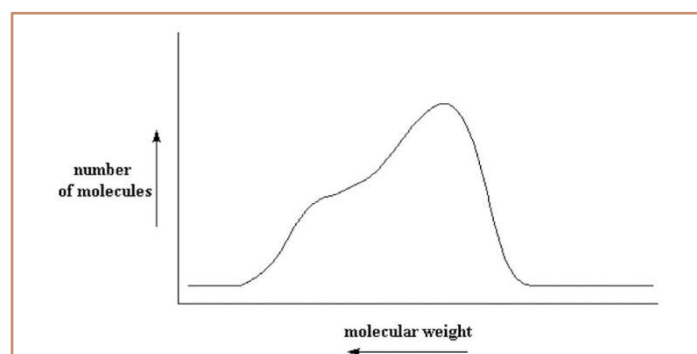


图 5. 混合的聚二甲基硅氧烷聚合物——相近的粘度

聚二甲基硅氧烷混合物在配方中的应用的的重要性将会在下章讲解

头发护理

观察需要修复的受损头发，我们也明白为什么要在头发护理的配方中使用聚二甲基硅氧烷。聚二甲基硅氧烷聚合物可以通过各种方式如精华液，二合一香波（覆盖在头发上）或护发素（通常是构建一个层状凝胶网络）等传递到头发上。尽管传递方式不一样，（不同的配方有不同的挑战性），但当硅氧烷传送到头发上时，它的功能是不会发生改变的。为了让我们的头发更加美观，头发受到了很大的损伤，头发损伤来自于各种各样的源头，包括：

- I. 晒伤
- II. 机械损伤
- III. 热损伤
- IV. 过程伤害
- V. 环境（污染）损害

一般来说，头发损伤是逐步发生的，如下所示：

- I. 头发变得脆弱
- II. 表皮层开始破裂
- III. 表皮层一层层掉落
- IV. 皮质层暴露
- V. 开始出现分叉
- VI. 头发损伤形成

二甲基硅氧烷聚合物表面张力低，可以很好的铺展在头发上；它们高度润滑，可以润泽受损发丝。聚二甲基硅氧烷聚合物可以锁住水分，在冲洗头发时，也能保护发色。问题是要用不溶于水的硅油制作可溶于水的产品，就好像大多数的香波一样，加入悬浮剂可以解决这些问题。含有硅氧烷的二合一香波通常是不透明的，一般会加入一些带有有机官能团的硅氧烷来制成透明香波。

- 护发素含有聚二甲基硅氧烷（聚二甲基硅氧烷主要沉积在最有受损的表皮层鳞片边缘）
- 微细的液滴让头发光滑，有光泽（更少的“飞离”）

- 无论是干燥还是潮湿的环境下，聚二甲基硅氧烷都是减少擦拭，梳理和做造型时的摩擦力，达到保护头发的目的

健康的头发和受损的头发之间的区别如图 6 和图 7 所示。硅氧烷能够铺展在头发上，也可以润滑发纤维。这至少包括两个功能，润湿/铺展，调理/润滑。

受损头发上的“鳞片”表明润滑/调理必须在润湿/扩散前进行，高粘度的硅氧烷可以很好的停留在头发上。通过调节聚二甲基硅氧烷混合物的粘度和浓度来平衡硅油的两种性质

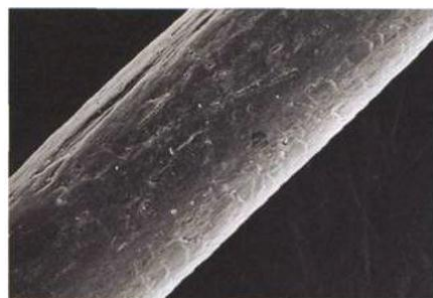


图 6. 健康头发是光滑且均一的

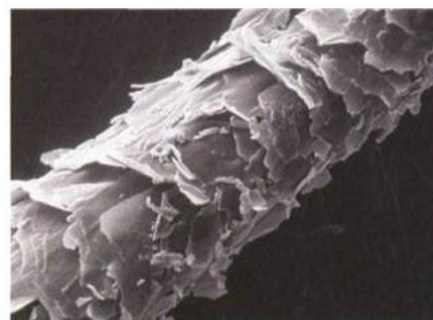


图 7 受损发丝：有明显可见的“银屑”，银屑逐渐脱落

做一个将精华液用于受损头发的实验。简单来说，假设精华液的最佳粘度是 800 cSt。这里的最佳粘度是指精华液扩散和润湿速度都是令人满意的。目前的问题是：怎样找出一个聚二甲基硅氧烷的单品或者混合物的性能最能满足这个运用。

最简单的方法是用一种 800 cSt 单模硅氧烷进行研究，但记得，低粘度的硅氧烷一般作为润湿剂，高粘度为调理剂，人们会觉得混合物才是最好的。事实上，很多混合物都能做到 800 cSt。表 5 展示了其中的 7 中聚二甲基硅氧烷⁸。

Example	High Viscosity Viscosity	High Viscosity %	Low Viscosity Viscosity	Low Viscosity %
1	1,000	93.0	50	7.0
2	1,000	68.0	500	32.0
3	1,000	96.0	5	4.0
4	1,000,000	42.0	5	58.0
5	10,000	52.0	50	48.0
6	100,000	36.0	50	64.0
7	1,000,000	28.0	50	72.0

表 5. 聚二甲基硅氧烷混合物（目标粘度: 800 cSt）.

混合物中的高黏硅油的粘度范围是 1,000 到 1,000,000 cSt，低粘硅油的粘度范围是 5 到 500 cSt。高黏硅油的浓度越高，就越难达到目标粘度。这说明需要更多低粘硅油才能达到目标粘度。这几种产品的排名如表 6（评分标准：1 最好，8 最差）

由上可知，最好的产品是由最大粘度和最小粘度制成的，最差的是单模硅油。两种不同的硅油但有着相同的 INCI 名称组成的混合物会比单独的硅油性能更好吗？这是在配方中是否使用硅油重要的考虑因素，答案是：首先问“为什么要用硅油？”然后再进行选择。

Example	Ranking
800 CSt	7
1	6
2	8
3	5
4	1
5	4
6	3
7	2

表 6. 护发精华的等级. 等级由 1 (最好) 到 8 (最差)

配方提示

在混合硅氧烷前，首先需要明白你想要的硅氧烷的性能是什么，然后考虑是单独一种硅氧烷的性能更好还是两种甚至更多硅氧烷的混合物的性能更好。确保要考虑到混合物黏度比例的变化会影响到产品的差异性。可以想到的是，对于正常发丝和受损发丝，极高粘度和极低粘度硅油的比例可能会发生改变。当然，你可能还会问，混合物在热保护中是起什么作用呢？

基础硅油(9)

将油相引入水中会打断水分子间的氢键，只有在能量足够打断氢键时才可以完成混合。当混合停止时，由于氢键重新组建，油相与水相便会重新分离。利用这个现象，可以将油相和水相混合。硅油也是这样的。

通过额外引进分子来提高硅油间的粘结性，常见的机理包括：

- **离子间相互作用：** 分子间的电荷会影响油脂向底物传递的过程，带正电荷的油相和带负电荷的基底结合形成离子键。两种相反的电荷形成了一种所谓的“离子对”。因为离子电荷普遍存在于纺织物，纤维，头发和皮肤上，这种成键方式变得相当重要
- **一般粘合力：** 油脂传递到基底时，渗透，然后聚合，最终形成聚合物的连锁网络。虽然没有和基底直接结合，但是聚合物网络会附着在基底上
- **化学性黏附：** 油脂传递到基底，渗透然后与基底中的基团反应，最终形成化学键。这种是最牢固和最恒久的结合机理。
- 由于聚二甲基硅氧烷聚合物的疏水性，它几乎很难与其它物质发生反应。为了增强聚二甲基硅氧烷的性能，可以引入其他基团。有机官能团聚二甲基硅氧烷聚合物在很大程度上依赖这些引入的基团，为硅油带来彻底有效的调理性，润滑性和柔软性

聚二甲基硅氧烷聚合物在化妆品中的用量(10)

表 7 列出了聚二甲基硅氧烷聚合物在几种化妆品中的用量

在很多配方体系中聚二甲基硅氧烷的用量都很低，是由于它们是疏水的，易在皮肤上沉积。沉积物有很多好处，比如去除有机产品（就好像皮肤上的肥皂）带来的黏腻感，同时也可以润滑肌肤，带来极好的肤感。

虽然使用机理是相同的并且与所选择的粘度无关，但用不同粘度的聚二甲基硅氧烷聚合物制成的化妆品的性质是相当

不同的。合理的选择聚二甲基硅氧烷可以明显改变产品的肤感。高分子量的产品肤感更油腻，低分子量的产品肤感更清爽。

Cosmetic Use of Dimethicone polymers		
Product Type	Desired Effect	Use Level
Skin Lotion	Desoaping	0.1%
	Rub-out	1 - 0.5%
	Protection	1 - 30%
	Feel	0.5 - 2%
Skin Cleaner	Lubricity Wetting	0.1 - 0.5% 0.1%
Antiperspirant	Anti-whitening Detackification	0.5 - 2% 0.5 - 2%
Preshave Lotion	Lubricity	0.5 - 2%
Aftershave Lotion	Feel	0.5 - 2%
Makeup	Water Resistance	1 - 5%
Shaving Cream	Reduce Razor Drag	0.5 - 2%

表 7. 聚二甲基硅氧烷聚合物在化妆品中的用途

限制在配方中使用聚二甲基硅氧烷的主要因为它在配方中必须维持极低的浓度，由于其疏水性，硅氧烷大多不溶于水的，容易残留在皮肤上。为避免沉积，配方用量极少是硅氧烷的有效浓度。如果过多的使用，产品很容易分层，难起泡，也缺少个人护理品最基本的美感。经验也许有帮助，但是对产品进行改性和引入有机官能团才是解决聚二甲基硅氧烷聚合物缺点的主要方法。

配方提示

如图 7 所示，在不同的产品中，究竟该用多大粘度硅氧烷呢？具体而言，就是对于市场上可接受的产品，该如何权衡溶解度，美观性以及终产品的粘度这三者间的关系呢？之后的文章将讨论油可溶和水可溶的聚二甲基硅氧烷以及它们各自的优点。

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. <http://www.google.com.na/patents/US20140245784>
3. O'Lenick, Tony, Understanding Silicones Cosmetics and Toiletries Vol. 121 No.5 May 2006
4. Siltech LLC Technical Brochure, Multidomain Alkyl Dimethicone Polymers, 2008.
5. O'Lenick, Thomas et al Cosmetics and Toiletries Vol 119 No. 5 May 2005. http://www.scientificspectator.com/documents/silicone%20spectator/Equilibration_Reaction_of_Silicone_Fluids.pdf
6. O'Lenick, Anthony Silicone for Personal Care, Allured Publishing 2008 p. 43.
7. O'Lenick, Anthony Silicone for Personal Care, Allured Publishing 2008 p. 45.
8. http://scriptasylum.com/rc_speed/oil_mixer.html
9. O'Lenick, Anthony Silicone for Personal Care, Allured Publishing 2008 p. 47.
10. O'Lenick, Anthony Silicone for Personal Care, Allured Publishing 2008 p. 49.