

硅氧烷聚合物的折光率调整作用

由于有机硅聚合物能给产品带来特殊的性能，所以近年来化妆品产品中有机硅聚合物的使用急剧增加。有机硅聚合物理想的属性包括：

- 降低表面张力
- 酒精溶液发泡
- 乳化作用
- 改善肤感
- 成膜

在有机硅聚合物的许多可以改变的特性中，折光率是一个经常被忽视的特性。用于化妆品配方中材料的折光率可用于“折光率配对”，以此制造出透明的乳化体。¹

在化妆品应用中，透明乳化体的重要性很难被忽视，正如大多数营销广告说的那样，化妆品不仅要性能很好，而且也要看起来很有吸引力。制作透明乳化体可以通过做微乳液²或调节折光率一致来完成。烷基硅油的折光率可以通过改变分子上有机官能团的类型和百分比来调整，这就给使用烷基硅油的应用带来了新优势，因为它们可以被修饰成与化妆品配方匹配的折光率。



图 1

物质的折光率是描述光在这种物质中传播多少的数据，简单地说，光以不同的速度传播取决于它所穿过物质的密

摘要

有机硅化合物正在成为许多化妆品中常用的原料。他们提供给应用的特性是无法从其他低成本的原材料中获得的。这类材料有一个往往被忽视的特性是可以被修改的折光率。折光率在化妆品配方应用中制作透明乳化体是很重要的。

度。当光束进入不同密度的材料时会发生弯曲，每个曾经用吸管喝过水的人都见过这种现象。另一个例子如图 1 所示，如果把笔放在水里，笔就会好像如图上显示的那样弯曲。³

正如在插图中所看到的，这支笔在水中似乎是弯曲的，但我们都知道这支笔不是弯曲的，这种错觉是水和空气之间的折光率差造成的结果。另一个例子是在高速公路上出现波浪状的幻觉，这是由于热空气和冷空气折光率的不同造成的。

折光率被定义为辐射的波长和辐射速度随其真空值而降低的因素。

材料的折光率随波长而变化，这就是光的色散，它导致棱镜和彩虹中白光的分裂，以及透镜的色差。在不透明的介质中，折光率是一个复数：光照射在不透明部分会被折射，照射在偏透明的那部分上就会被吸收。⁴一些常用原料的折光率值被列在表 1 中。⁵

那么，为什么化妆品化学家会对折光率感兴趣呢？Mark Garrison，一位著名的化妆品化学家指出：“化妆品化学家对折光率很感兴趣，因为如果两个相的折光率一致的话，那么油分散在水里就会看起来是均一的。”这一发现被用来做“透明乳化体”。⁶

美国专利 5, 290, 555 上声明：“当两种透明的、不互溶的液体混合时，这个混合物通常是浑浊的。然而，如果两种液体具有相同的折光率，混合物将表现出人眼可辨的透明，并且看起来是均一的。

想要折光率一致可能比较麻烦，那么化学家如何去调节使折光率值一致呢？

Sun JZ et al 指出：“现在的消费者更倾向于透明的化妆品。前面提到的微乳液已经被广泛研究，导致许多微乳液产品出现在市场上。相比之下，折光率相匹配并没有得到广泛的探索，因为物理原理没有得到很好的解释，并且没有实际的方法论来实现许多不同的应用。

表 1：常见物质折光率

物质	折光率 (n)
乙酸	1.37
丙酮	1.36
乙醇	1.36
甲醇	1.33
二硫化碳	1.63
癸烷	1.41
十二烷	1.41
醚	1.35
乙二醇	1.43
庚烷	1.38
己烷	1.37
辛烷	1.40
丙烷	1.34
丙烯	1.36
丙二醇	1.43
水	1.33

在对化妆品配方折光率匹配的研究中，已经有一种很实用的方法，并得到了许多独特的配方。折光率匹配使化学家能够创造出许多无法通过其他方法获得的独特的配方。折光率匹配应当成为化妆品配方师常用的配方技巧。⁷

折光率匹配可能会很困难，因为它需要精确地控制配方中使用的原材料，两个相的折光率必须非常接近，才能获得透明的乳化体。通常情况下，乳化体两个相的折光率值相差必须在 0.0078 个单位范围内。⁸调节两个相的折光率可以通过以下两种方法：

- 调整配方
- 处理原料

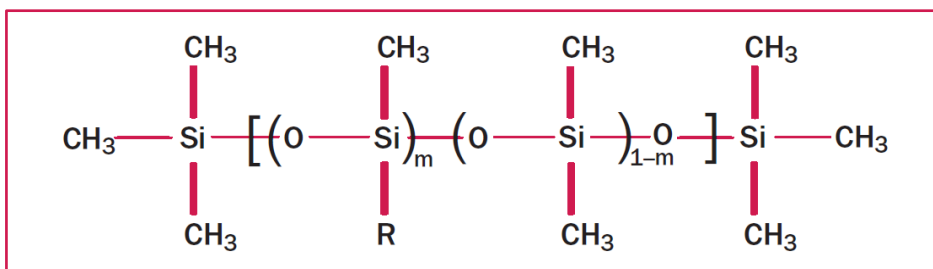


图 2：梳型聚二甲基硅氧烷聚合物

第一种方法是根据原料折射率的不同，加入两种不同的成分来使两相的折射率一致。这种方法虽然有用，但配方师可用的折射率范围有限。对于该方法有几个解决的办法，道康宁公司在配方 1 中描述了修饰折射率的过程。⁹

从这个过程中，我们可以清楚地看到化学家如何改变配方中两个相的折射率。这是一种有用且有效的改变折射率的方法，唯一的缺点是加入到配方中的水或者甘油会对配方有影响。

第二种方法是化学方法处理聚合物以达到理想的折射率值。这是一种简单又精确的通过改变聚合物结构而改变折射率的方法。本文将对这种化学处理方法进行研究，其对有机硅的改性可以得到不同的折射率，这将使配方增加灵活性。

配方 1

组别	成分	INCI 名称	%Wt
A	DC 9011 Silicone Elastomer Blend	Cyclopentasiloxane (and) PEG-12 dimethicone crosspolymer	10.0
	Xiameter PMX-2000 Silicone Fluid 10 cSt	Dimethicone	3.5
	DC 556 Cosmetic Grade Fluid	Phenyl Trimethicone	0.5
	Xiameter PMX-0245 Cyclopentasiloxane	Cyclopentasiloxane	6.0
B	Reach 301 Solution	Aluminum Sesquichlorohydrate	42.0
	Deionised water	Deionised water	17.5
	Propylene Glycol	Propylene Glycol	12.5
	Glycerin	Glycerin	6.5
	Ethyl Alcohol	Ethyl Alcohol	1.5

分开混合 A 相和 B 相。将 A 相的折光率调为与 B 相一致，如果 A 相折光率比 B 相的高，加入水来调节使其一致，如果 A 相的折光率比 B 相低，加入甘油来调节。快速搅拌下，用分液漏斗将 B 相缓慢加入 A 相。

配方 2

透明止汗凝胶¹⁰

组别	成分	%Wt
A	Cyclomethicone	7.5
	Isopropyl Myristate	0.2
	Cyclomethicone/Dimethicone	9.0
	Ethanol	1.0
	Fragrance	0.2
B	Aluminum Chlorohydrate	50.0
	Dipropylene Glycol	14.0
	Demineralsed water	17.7
	Imidazoliny Urea	0.3
	PPG 5-Ceteth-20	0.1

折光率

A 相: 1.3987 B 相: 1.3986

凝胶: 1.3986 透明度: 14NTU

配方 3

透明护发凝胶¹¹

组别	成分	%Wt
A	Deionised water	17.3
	Disodium EDTA	0.1
	Carbomer	0.5
	Sucrose Laurate (38% sol.)	4.0
	Hydrolysed wheat protein	1.0
	Glycerin	12.0
B	PEG-8	12.0
	Cyclopentasiloxane	35.0
	Phenyl Trimethicone	5.0
C	Caprylic/Capric Triglyceride	11.5
	Masking Fragrance	0.3
	Sodium Hydroxide (18% sol.)	1.4

化学处理使折射率相匹配

有机硅聚合物

这是一项从事怎样改变有机硅主链上不同基团而得到一系列不同折射率的化合物的研究。选用的有机硅聚合物是一种符合图 2 所示结构的梳式聚二甲硅氧烷。

图 2 中聚合物的 R 基团可以快速、容易地更换从而可以有效地改变聚合物的性能。为了测试聚合物的侧链对折射率的影响，进行了一系列的实验，并测试了实验产物的折射率。测试包含三种不同的侧链：环氧乙烷 (EO)、氟硅化合物和芳香族。通过同样的反应将这几种基团接到聚合物的主链上，特别是水基化反应，并对反应产物的折射率进行了比较。这些侧链基团的质量浓度也被检查，以测试其对折射率的影响。

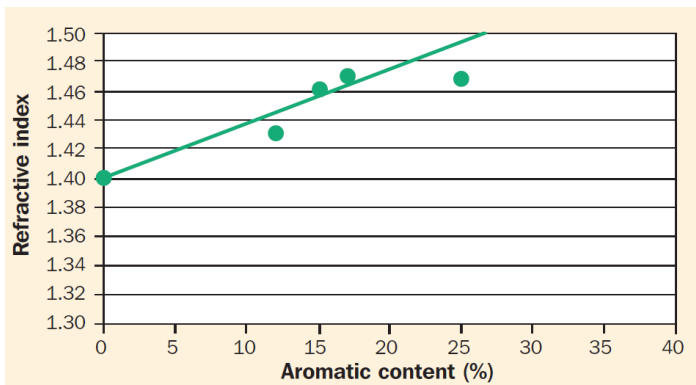


图 3: 芳香族基团数量与折光率的关系

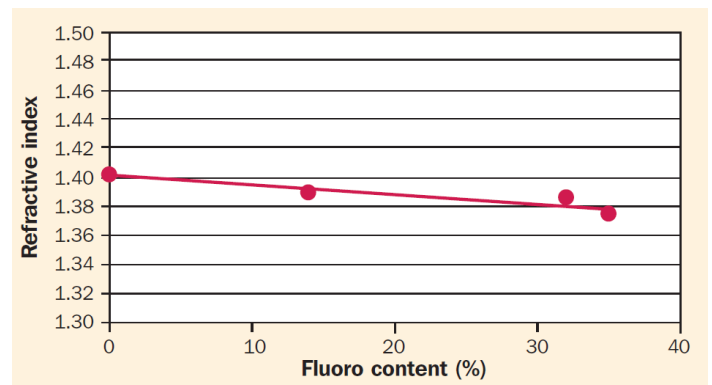


图 4: 氟的含量与折光率的关系

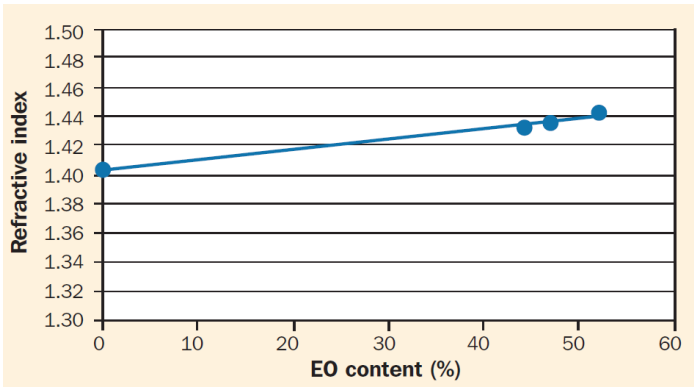


图 5: EO 含量与折光率的关系

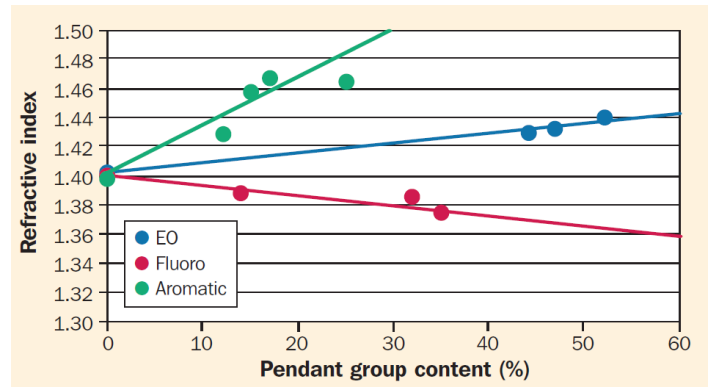


图 6: 汇总数据对比

结果

对各种采用芳香族化合物、氟硅化合物和含聚氧乙烯基化合物的硅树脂化合物的折射率进行了评估,测试结果如图 3-5 所示,图 6 将测试结果的数据整合在同一个图中。

结论

为了获得透明的乳化体,必须考虑乳化体中两个相折射率的匹配,这两个相的折射率相差必须在 0.0078 个单位范围内。但是常见有机化合物可用的折射率值范围是有限的,而研究的这些数据为配方提供了广泛的可能性,所以就有了化学处理改变折射率的方法。

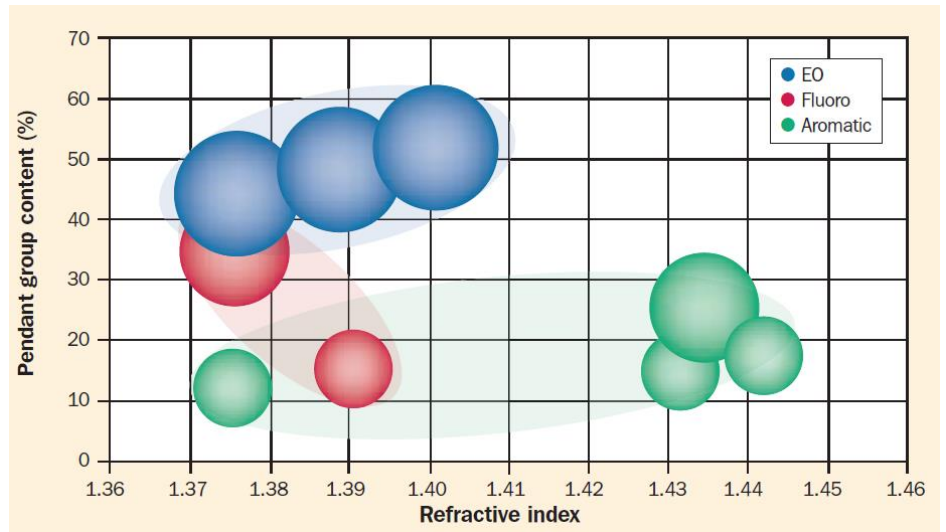


图 7: 化合物: 达到目标折光率的候选分子

一个重要的发现是同族化合物的折射率是在同一系列的范围。含氟有机硅化合物折射率的范围是 1.30-1.40,而聚氧乙烯基化合物的范围是 1.40-1.44,最后,芳香族化合物是 1.40-1.55。

另一个重要的发现是,当考虑到同族系列化合物时,一些折射率值存在重叠。这使得配方设计师在有机硅化合物官能团的角度上就不止一个选择。事实上,这三种化合物都有符合需要的折射率的候选化合物分子。

参考文献

1. Sun JZ, Erickson MC, Parr JW. Refractive index matching: principles and cosmetic applications. *Cosmetic and Toiletries* 2003; 118 (1): 65-74.
2. Clear gels of ethnic hair care. *Formulary ideas and innovations for personal care, a technical publication from Croda Inc.*, 1996. p A63
3. phys.org/news/2011-08-wrong.html 4 US Patent 8,163,27.
4. Personal care products containing high refractive index esters and methods of preparing the same.
5. www.engineeringtoolbox.com/refractive-index-d_1264.html.
6. www.cosmeticsandtoiletries.com/research/chemistry/43197757.html.
7. www.cosmeticsandtoiletries.com/research/methodsprocesses/914936.html.
8. Gaenzler A, Hong Q, Gonzalez AD. US Patent Application 20110223120.
9. www.dowcorning.com/content/publishedlit/27-1082.pdf
10. Carmody WJ. US Patent 6,468,512, (2002).
11. Mercier MF, Thau P, Chase JA. US Patent 2004/0081633, (2004).
12. US Patent 7,868,118 – High refractive index flexible silicone.
13. US Patent 7,575,847 – Low refractive index composition comprising fluoropolyether urethane compound.
14. US Patent 7,537,828 – Low refractive index composition comprising fluoropolyether urethane compound.
15. US Patent 7,473,462 – Low refractive index fluoropolymer compositions having improved coating and durability properties.
16. US Patent 7,429,638 – High refractive index polysiloxanes and their preparation.
17. US Patent 7,217,778 – High refractive index flexible silicone.
18. US Patent 6,780,826 – Oil-containing personal wash compositions or emulsions comprising particles of high refractive index and defined thickness, geometry and size.