

# 应用报告

应用报告编号: AR291  
行业: 护肤品中的表面活性剂  
作者: Victor Low, Christoph Kolano (Lonza)  
Holger Seidel (Azelis)  
Thomas Willers (KRÜSS)

日期: 06/2019

方法:   

关键词: 乳化剂, 脂质体, 可喷洒配方, 临界胶束浓度 (CMC), 界面张力



Spinning Drop Tensiometer – SDT



Force Tensiometer – K100

## 一种用于低粘度配方和脂质体结构的通用乳化剂的表征方法

表面活性剂聚甘油-10 单油酸酯的界面分析，作为产品综合评估研究的一部分

在与 Lonza 有限公司 (瑞士巴塞尔) 和 Azelis (德国莫尔斯 Azelis Deutschland Kosmetik GmbH) 合作已发表研究[1] 范围内，对表面活性剂聚甘油-10 单油酸酯的皮肤相容性进行了测试，该表面活性剂用于低粘度喷雾剂和洗剂的乳化剂，以及脂质体结构的助洗剂。尤其是皮肤相容性方面，需要以尽可能少的活性成分达到所需的乳液稳定性。特别是，不与胶束或脂质体结合的游离表面活性剂单体的数量应尽可能少。在此背景下，确定最大限度地降低亲水相与疏水相界面张力所需的临界胶束浓度 (CMC) 和表面活性剂浓度，对乳化剂的评价起着重要的作用。

在这里，我们介绍了界面分析测量的结果，这些结果构成了更广泛的出版物的一部分。完整的研究包括对脂质体结构的其他偏振显微镜研究，以及以聚甘油-10 单油酸酯为乳化剂的复杂配方的粒度测定和流变学测量，以评估最细液滴、低粘度乳液的适用性。



### 背景

乳液在身体护理和化妆品行业特别常见，例如，以面霜或喷雾的形式涂抹在皮肤上。乳状液可视为一种物质分散在另一种不可混相中。通常，在个人护理中，乳液的两个状态称为水相和油相。

乳液可用作将活性物质传递到皮肤表面的介质。但是，除了作为一种媒介手段，乳液还可以提供了定制消费者产品的纹理和感官特征的用处。

个人护理中主要使用的两种液体乳液是：

- W/O 乳液：油中的水，在连续的油相中有水滴
- O/W 乳液：水中的油，在连续的水相中有油滴

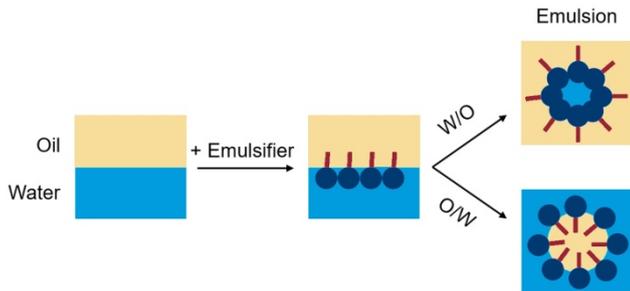


Fig. 1: W/O 和 O/W 乳液示意图

乳状液不具有自发稳定性，因此两相体系将经历各种退化过程，如乳化、沉降、絮凝、Ostwald 歧化、聚结和相转化。[2] 因此，要求高性能的乳化剂要达到宏观稳定状态。

乳化剂是表面活性剂，这意味着它们漂浮在水相和油相之间的界面内，起到了介质的作用——这是形成乳液的必要条件。乳化剂在多大程度上具有表面活性，和分子亲水部分与亲脂部分的尺寸比值有关。市场上有各种乳化剂或乳化剂系统：

- 阳离子表面活性剂
- 阴离子表面活性剂
- 非离子表面活性剂

阴离子乳化剂，即带负电荷亲水基团的乳化剂，是最常用的化妆品乳化剂，因为它们稳定且价格合理。这类乳化剂以其优异的清洁性能和高发泡潜力，成为洗发水中应用最广泛的表面活性成分。

不同类型乳化剂物质的皮肤耐受性可能不同：阳离子比阴离子更易刺激皮肤，阴离子比非离子更易刺激皮肤。刺激性的问题是非离子乳化剂作为皮肤产品上的首选成分的理由。

许多市售的非离子乳化剂都是基于石油化工产品，如环氧乙烷。然而，消费趋势从基于石化成分转到天然来源的物质。为了适应这一新的市场趋势，需要低成本、可持续、多用途的生物乳化剂，这些用于制备高质量、可喷涂的乳状液，形成生物相容性的脂质体结构的生物乳化剂。

作为一种有前途的表面活性剂，我们研究了聚乙二醇-10 单油酸酯(PG-10-1-O)作为市场上常用乳化剂的替代品。

## 实验部分

### 样品

Lonza AG 的个人护理乳化剂产品组合包括多种基于有可持续棕榈油来源 (RSPO) 的原料的产品。在本研究中所研究的产品 PG-10-1-O 由平均 10 个由醚键连接的甘油单元组成。该聚甘油主链与以棕榈油为基础的油酸酯化相当。

### CMC 测定

为了在反向模式下测定临界胶束浓度 (CMC) (降低浓度进行测定)，我们测定了 PG-10-1-O 的水溶液的表面张力 (SFT)。该测定是用配有两个稀释用微量泵的力学法张力仪 K100 全自动进行的。通过连续稀释浓缩的起始溶液，在  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  的温度下测量总共 90 个 PG-10-1-O 浓度 (点)。

使用 Du Noüy 环法进行测量，在整个稀释系列中，环始终浸没在液体中。在每个浓度下重复测量表面张力，直到最后五次测量结果的平均值的标准偏差小于  $0.1 \text{ mN/m}$ 。这确保了平衡状态下表面张力的测量。

### 界面张力的测量

通过预先搅拌并在超声波浴中均匀化 15 分钟，制备了 3 种不同的 PG-10-1-O 溶液，分别含有 0.25%、0.5% 和 1.0% 的辛酸/癸酸甘油三酯 (CCGT, “中性油”)。百分数是指质量分数。CCGT 是一种植物油脂，对皮肤具有良好的耐受性，是许多矿物油和无硅护肤产品的基本成分。

在室温 ( $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 下，我们用旋转滴张力仪-SDT 测定了这些溶液以及纯 CCTG 与水的界面张力 (IFT)。界面张力是用光学法 Young-Laplace 方法分析了在 6000 到 15000 rpm 之间毛细管中旋转的液滴的曲率的结果。我们还使用力学法张力计 K100 测定了旋转液滴测量初始参数所需的溶液密度。

## 结果

可以将皮肤刺激描述为以响应表面活性剂与角质层 (SC) 上的位点结合而引发的皮肤膜肿胀。对角质层肿胀的研究表明，达到 CMC 后，角质层消肿速率降低。这导致人们

普遍认为表面活性剂单体会助长皮肤刺激。此外，碳链长度分别为 8 和 10（分别为 C8 和 C10）的表面活性剂与长链表面活性剂分子相比显示出更高的刺激潜力。当碳链长度大于 C8 或 C10 时会降低 CMC，同时对角质层的潜在刺激性也会降低，因此，CMC 测量可以作为表面活性剂皮肤刺激性的定向辅助手段。[3]

文献[1]表明 PG-10-1-O 在临界浓度下不形成胶束，而是形成类似生物膜的双层脂质层，促进皮肤相容性。由于这种转变对表面张力的影响与在胶束形成过程中一样，因此可以使用经典的 CMC 测量来确定转变浓度。在下面的“CMC”是指 PG-10-1-O 的特定聚集行为的浓度。

Fig.2 显示了 PG-10-1-O 水溶液的表面张力和浓度的关系。曲线显示了一个典型的浓度依赖型胶束形成的趋势：随着浓度的增加直至 CMC 点，表面张力在很大范围内呈线性下降，高于 CMC 点，浓度的增加不再导致表面张力进一步显著下降。

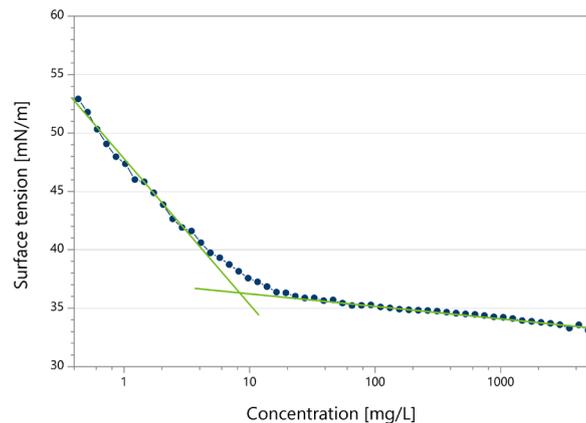


Fig.2: 表面张力 VS PG-10-1-O 溶液浓度。根据线性外推，可推断自组装临界浓度的范围为 8 至 11 mg/L。

从这些数据我们可以推断，在 8 到 11mg/L 的浓度以上，分子在能量上有利于自组装（即形成脂质体），而不是迁移到水-空气界面，因此没有观察到表面张力的进一步显著降低。因此，超过此 CMC，增大体积浓度不会导致界面处 PG-10-1-O 单体浓度的进一步增加。

在给定的 PG-10-1-O 摩尔质量为 1023 g/mol 时，处于过渡范围内的浓度 10.5 mg/L 对应于 0.011 mmol/L。因此，该浓度低于个人护理中使用的其他典型表面活性剂的 CMC 值，如十二烷基硫酸钠（SDS）8.2 mmol/L 或 C12/14 烷基糖苷 0.04 mmol/L。[4]

从 CMC 曲线的斜率也可以推导出 PG-10-1-O 的表面过量浓度为  $1.84 \cdot 10^{-12}$  mol/mm<sup>2</sup>，单体在表面所需的面积为  $9.010 \cdot 10^{-13}$  mm<sup>2</sup>。这些值与 CMC 一起表明，PG-10-1-O 的单体数量低于其他常见表面活性剂（如上文提及的表面活性剂），这是 PG-10-1-O 的较好温和性的一个重要标志。OFS 的结果还表明，较低 CMC/ST 值具有良好的去污力。

Fig. 3 显示了界面张力与水和 CCTG 中 PG-10-1-O 浓度的关系。已经有 0.25%浓度显著降低了水与 CCTG 之间的界面张力，界面张力值从 24 降到 0.6mN/m。PG-10-1-O 浓度进一步增加到 1%导致界面张力略微进一步降低到 0.2mN/m。因此，在浓度高于 0.25%时，基于界面张力的乳液性能仅略有改善。界面张力在 0.25%时已经强烈降低，这表明这种低浓度已经足以实现稳定和良好的乳化。

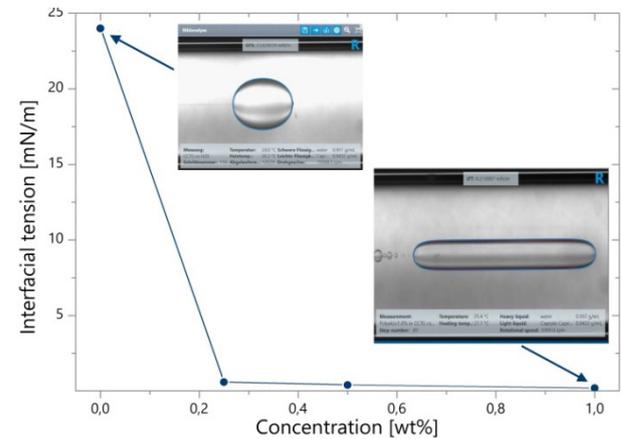


Fig. 3: 水和多个 PG 10-1-O 浓度的 CCTG 溶液之间的界面张力。图像描绘了用于界面张力测定的油相的典型旋转液滴。

## 总结

针对表面活性剂聚甘油-10 单油酸酯，对其临界胶束浓度（CMC）和在含有表面活性剂的辛酸/癸酸甘油三酯（CCGT）溶液中与水的界面张力（IFT）进行了测量。测量结果表明，与其他常用乳化剂相比，分子的自组装发生在极低的摩尔浓度下，表面张力的急剧降低也有望产生良好的清洗效果。在 CCGT 中，当表面活性剂用量为 0.25%时，其与水的界面张力也明显降低，因此可以认为具有良好的乳化效果。由于在界面处加入少量游离表面活性剂单体的皮肤相容性往往更好，因此活性成分为个人护理部门提供了良好的使用条件。

在本研究的更大背景下[1]通过偏振显微镜图像显示了脂质体结构而不是胶束的形成。由于这些结构与天然生物膜相

似，因此最适合用于个人护理。此外，通过流变学和粒度研究以及成功的稳定性试验证明了表面活性剂在低粘度、可喷涂配方中有很高的潜力。

## 文献

- [1] Victor Low, Holger Seidel, Thomas Willers, Christoph Kolano, Polyglyceryl-10 Monooleate: Characterization of a versatile emulsifier for low-viscous formulations and liposomal structures. H&PC Today, Vol. 13 (6), November/December 2018, 54-57.
- [2] T. F. Tadros, Rheology of Dispersions, 2010, Wiley-VCH, Weinheim
- [3] Liquid Detergents, Kuo-Yonn Lai, CRC Press, p. 18, ISBN 9781420027907
- [4] Nonionic Surfactants: Alkyl Polyglucosides. Surfactant Science Series. Volume 91 Edited by Dieter Balzer (Haltern-Lavesum, Germany) and Harald Lüders (Rohm GmbH, Darmstadt, Germany). Marcel Dekker: New York and Basel, Switzerland. 2000 [1] L.Landau and B. Levich, "Dragging of a liquid by a moving plate " Acta Physicochim. URSS 17, 42 (1942).

您通过以下网页链接找到更多有趣的应用报告：

<https://www.kruss.de/services/education-theory/literature/application-reports/>