

· 技术与应用 ·

文章编号: 1001-5493(2024)06-0505-06

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024060505

功能阳离子型油包水乳化剂在护肤乳霜中的应用研究*

翁佳丽¹, 冯逸鑫², 王佳丽¹, 李燕¹, 张磊^{2**}

(¹汕头市深泰新材料科技发展有限公司, 汕头 515041; ²汕头市大千高科技研究中心有限公司, 汕头 515041)

摘要: 为有效解决油包水护肤乳霜长期以来存在的高低温稳定性差、难以制备等行业关键性技术难题, 研究在油包水乳霜中使用功能阳离子型油包水乳化剂作为主要乳化剂, 提升油包水乳霜高低温稳定性。功能阳离子型油包水乳化剂具有增加油包水乳化界面厚度和提升乳化界面致密性的作用, 乳化、稳定性能强大, 通过对其所制备的油包水乳霜分别进行高低温稳定性测试、显微镜观察、粘度测试和肤感评测, 验证其性能。结果显示, 功能阳离子型油包水乳化剂制备的油包水乳霜, 在总油脂质量分数<18%的前提下, 油包水乳霜高低温稳定性均通过测试, 且油脂含量越高, 料体稠度越高; 通过显微镜观察, 油包水腔室保持完整, 粒径分布均匀, 长期稳定性具有良好保障。阳离子型聚合物在乳霜中的应用, 带来了柔软、顺滑的肤感, 配合调整油包水乳霜配方中油脂的种类及比例, 使得制备的阳离子型油包水乳霜肤感与水包油乳霜接近, 解决了油包水护肤品肤感黏腻的问题, 为油包水乳霜在护肤行业的进一步发展奠定了扎实的基础。

关键词: 阳离子, 油包水乳化剂, 功能高分子, 乳液, 膏霜

中图分类号: O69 **文献标志码:** A

1 前言

据不完全统计, 截至2023年, 中国护肤品市场已超过2800亿元, 规模庞大。但纵观整个中国护肤品市场, 膏霜、乳液基本上都为水包油型乳化体系, 而油包水型乳化体系的护肤品并不多见。究其缘由, 主要有2个方面的因素^[1]: 一方面, 油包水型乳化体系具有较强的不稳定性, 产品在高低温时易出现分层、出油破乳等不稳定现象, 对保质期内产品品质造成不良影响, 而水包油乳霜由于外相水相的粘度大、内聚力大, 内相油相的粘度小、内聚力小, 因此制作时更易获得高低温稳定的产品; 另一方面, 油包水乳霜的肤感相对油腻, 不及水包油乳霜肤感清爽, 消费者接受度不高。综上2个因

素导致市面上油包水乳霜护肤产品稀少, 甚至没有。

油包水乳霜虽然稳定性和肤感都较差, 但其优异的保湿、防水、抗汗性能^[2], 使得其在护肤产品中的应用前景依旧非常广阔。此外, 油包水乳霜产品的稳定性和肤感问题已成为护肤行业关键性技术难题, 解决此类问题, 对行业发展具有良好的推动作用。因此, 深入研究并解决油包水乳霜稳定性及肤感问题, 对油包水乳化体系的应用和护肤行业的可持续发展均具有积极的意义。

油包水乳化体系的稳定性主要取决于油包水乳化剂^[3]。根据油包水乳化体系的特点, 大千高科技研究中心有限公司专门合成了功能阳离子型油包水乳化剂SE-320。在微观层面, SE-

* 收稿日期: 2024-07-27

作者简介: 翁佳丽 (1991—), 助理工程师。

**通信作者: 张磊, E-mail: dna369@sina.com.

引用本文: 翁佳丽, 冯逸鑫, 王佳丽, 李燕, 张磊. 功能阳离子型油包水乳化剂在护肤乳霜中的应用研究 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(6): 505-510.

Citation: WENG Jia-li, FENG Yi-xin, WANG Jia-li, LI Yan, ZHANG Lei. Application of Functional Cationic Water-in-Oil Emulsifier in Skin Care Cream [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(6): 505-510.

320具有长链疏水基团,可直接作用于油相,形成锚式结构,其侧链还具有亲水属性,可直接延伸至水相内部,同时聚合物主链由带强正电荷的阳离子单体聚合而成。因此,运用该功能阳离子型油包水乳化剂,可以增加油包水乳化界面厚度,提升乳化界面的致密性^[4],对提升油包水乳霜产品的高低温稳定性具有明显效果。同时,该功能阳离子型油包水乳化剂的正电荷属性赋予了油包水乳霜柔软、顺滑的肤感^[5]。综上,功能阳离子型油包水乳化剂在油包水乳霜中的应用可以有效解决护肤行业的关键性技术难题,推动相关行业发展。

本文在油包水护肤乳霜中应用功能阳离子型油包水乳化剂SE-320,在保证油包水乳化体系稳定性并满足清爽肤感的条件下对其应用规律进行总结,得出SE-320油包水乳霜护肤产品油相跟水相的配方设计原则,以指导研发人员进行相对应配方设计,缩短产品开发周期。

2 材料与amp;方法

2.1 主要试剂

去离子水,实验室自制;5#、10#、15#、26#白油(矿油),佛山大庆林源化工有限公司;苯基硅油、异构十六烷、异构十二烷,广州双宝日化贸易有限公司;5CS硅油、100CS硅油(聚二甲基硅氧烷),道康宁有机硅有限公司;辛酸癸酸三甘油酯(GTCC),巴斯夫化工有限公司;棕榈酸异辛酯(2-EHP),禾大化学品(上海)有限公司;山梨醇,罗盖特(中国)精细化工有限公司;甘油,济南鲁科化工有限公司;1,3-丁二醇,美国OQ化学公司;丙二醇,韩国SK集团;SE-320(聚甘油-2异硬脂酸酯/聚季铵盐-37/水),汕头市大千高科技研究中心有限公司;MgSO₄、NaCl等,均为市售化妆品级。

2.2 主要仪器

JJ-1大功率电动搅拌器,江苏金怡仪器科技有限公司;JJ1000型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;GSP-9080MBE隔水式恒温培养箱,上海博迅实业有限公司;HH2数显恒温水浴锅,常州市天瑞仪器有限公司;西门子BCD-186直流压缩机冰箱,博西华电器有限公司;XSP-70生物显微镜,上海巴拓仪器有限公司;NDJ-1型旋转式粘度计,上海奇立科学仪器有限公司。

2.3 试验方法

2.3.1 试验配方及工艺

通过改变油包水乳化体系中各组分的添加量(表1),确定最佳的配方组分及添加量。

表1 油包水配方体系.

组分	质量分数/%	
水相	去离子水	加至100
	无机盐	1.0
	多元醇	10~20
油相	油包水乳化剂SE-320	2.0~4.0
	油脂	10.0~18.0
添加相	香精	0.2

油包水乳化体系配方实验工艺:分别将水相、油相各组分混合,搅拌溶解均匀;在高速搅拌状态下,将水相缓慢滴加到油相中,滴加完成时间控制在15~20 min;水相滴加结束后,加入香精,保持高速搅拌30 min,即可得到油包水乳霜膏体。

2.3.2 稳定性测试方法

以《表面活性剂油包水乳液贮藏稳定性的测定》(GB/T 16497—2007)为指导^[6],根据实际需求,确定了更为严格的稳定性测试方法:

高温测试:50℃恒温箱连续恒温30 d,恢复室温(8 h以上),膏体内部无变化;

低温测试:-25℃以下冰箱连续冷冻30 d,恢复室温(8 h以上),膏体内部无变化;

循环测试:-25℃/50℃12 h冻热交替循环30 d,恢复室温(8 h以上),膏体内部无变化;

冻融测试:-25℃冷冻12 h后恢复室温(12 h),再冷冻12 h后恢复室温(12 h),冻融循环15 d,膏体内部无变化。

2.3.3 显微镜观察

油包水乳霜膏体制备完成后,运用400倍显微镜观察膏体微观结构,判断油包水乳化界面是否清晰、完整,乳化包裹腔室粒径大小是否均匀、是否存在个别破乳等现象,将其作为是否长期稳定的辅助判定标准^[7]。

2.3.4 粘度测试方法

取200 g样品置于25℃恒温水浴锅中,静置2 h以上。静置完成后取出用旋转粘度计进行

粘度测定。测定时, 指针在刻度盘上指示的读数必须乘以表上的特定系数才为测得的粘度 (mPa·s), 计算公式为:

$$\mu = K\alpha \quad (1)$$

式中: μ 为粘度, K 为系数, α 为指针所指读数 (偏转量)。

2.3.5 肤感测试方法

优选内部感官评价员 5 名, 在同一环境下, 采用感官评分方式评价各样品。先用洗手液洗手后擦去多余水分, 自然晾干。称取 0.05 g 测试样品, 用食指指尖挑取后, 涂抹于手背 4 cm × 4 cm 区域, 以 1 圈/s 的速度打圈涂抹至样品恰好吸收, 评价样品及吸收后 5 min 的皮肤状态, 对涂抹过程及干后肤感的油腻度进行评价^[8], 非常油腻为 1 分, 清爽为 5 分。

3 结果与讨论

3.1 多元醇对油包水乳化体系稳定性的影响

多元醇对油包水乳化体系有 2 个方面的影

响^[9]: 一是改变低温条件下水相结晶的晶型, 从而增强油包水乳化体系的低温稳定性; 二是使得油包水乳化剂在水中的溶解度降低, 乳化剂的亲油性加强、亲水性降低, HLB 值降低, 乳化能力加强。因此, 研究不同类型以及不同含量的多元醇对油包水乳化体系的影响非常重要。

保持其他组分不变 (SE-320: 3.0%, 5#白油: 10.0%, MgSO₄·7H₂O: 1.0%, 香精: 0.2%, 水: 加至 100%), 改变各类多元醇添加量, 通过观察膏体高低温稳定性, 确定不同类型多元醇及其添加量对 SE-320 油包水乳化体系稳定性的影响, 结果见表 2。

由表 2 实验结果可得出, 甘油对油包水乳化体系的低温及循环稳定性的帮助最强, 尤其是甘油的添加量 > 15% 时, 其次是 1,3-丁二醇跟丙二醇, 最差的是山梨醇。因此, 在以 SE-320 为主乳化剂的油包水乳化体系中水相多元醇的首选是甘油, 且在添加量 > 15% 的情况下对稳定乳化体系具有良好效果。

表 2 多元醇对油包水乳化体系稳定性的影响。

Table 2 Effect of polyols on stability of water-in-oil emulsion system.

测试	甘油添加量			山梨醇添加量			丙二醇添加量			1,3-丁二醇添加量		
	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%
高温测试	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
低温测试	√	√	√	×	×	×	×	√	√	×	√	√
循环测试	×	√	√	×	×	×	×	×	√	×	√	√
冻融测试	×	√	√	×	×	×	×	×	×	×	×	×

注: “√”表示膏体内部无变化, 对应稳定性测试通过; “×”表示膏体出现出油、分层、破乳等现象, 对应稳定性测试不通过。

3.2 无机盐对油包水乳化体系稳定性的影响

油包水乳化体系常用的无机盐有七水合硫酸镁 (MgSO₄·7H₂O) 和氯化钠 (NaCl) 2 种。无机盐的加入是为了增加水的表面张力, 提高水相的内聚力^[10], 其对油包水乳化体系的影响与多元醇基本一样, 主要是降低水相凝固点, 同时降低油包水乳化剂在水中的溶解度, 起到辅助稳定油包水乳化体系的作用。

保持其他组分不变 (SE-320: 3.0%, 5#白油: 10.0%, 甘油: 20.0%, 香精: 0.2%, 水: 加至 100%), 通过改变无机盐类型, 观察油包水乳化体系高低温稳定性, 验证无机盐与功能阳离子型油包水乳化剂的兼容性, 结果见表 3。

由表 3 实验结果可得出, 功能阳离子型油包

水乳化剂的乳化性能不会因不耐受盐类物质而降低, SE-320 对油包水乳化体系常用的无机盐均具有优异的耐受、兼容性能。

表 3 无机盐与 SE-320 复配稳定性测试。

Table 3 Stability test of inorganic salt compounded with SE-320.

测试	1.0% MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.0% NaCl
高温测试	合格	合格
低温测试	合格	合格
循环测试	合格	合格
冻融测试	合格	合格

3.3 油包水乳化剂 SE-320 乳化性能的研究

保持其他组分不变 (5#白油: 10.0%, 甘油: 20.0%, MgSO₄·7H₂O: 1.0%, 香精: 0.2%, 水:

加至100%)，通过改变油包水乳化剂添加量，测试油包水乳化剂SE-320对油包水乳化体系乳化能力的影响，同时观察显微镜下不同乳化剂用量时膏体微观状态的变化，见表4和图1。

由表4实验结果可知，随着SE-320添加量的不断增加，SE-320对油包水乳化体系的乳化及稳定作用明显提升。另外，通过显微镜观察发现(图1)：SE-320添加量<2.5%时，油包水腔室不完整，粒径大小不一，对应的高低温测试易出现破乳、分层等不稳定现象；SE-320添加量>2.5%时，油包水腔室完整度越来越高，粒径越来越小，粒径分布也更均匀，为油包水乳化

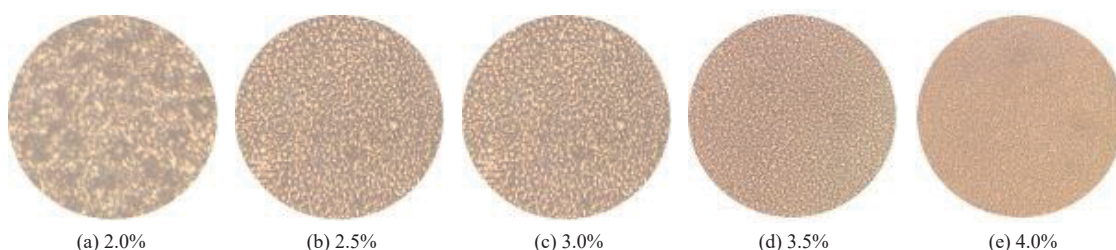


图1 不同SE-320添加量显微镜观测图。

Figure 1 Microscopic observation of SE-320 with different contents.

3.4 各类型油脂与SE-320复配性能及肤感研究

油脂是油包水乳化体系中最关键的组分，其不仅影响体系的稳定性，还决定了油包水乳霜产品的肤感，因此对油包水乳化体系中油脂的实验研究最为重要。

保持乳化剂及水相组分含量不变(SE-320: 3.0%，甘油: 20.0%， $MgSO_4 \cdot 7H_2O$: 1.0%，香精: 0.2%，水: 加至100%)，通过改变油脂种类及其用量，观察其对油包水乳化体系稳定性、肤感、粘度的影响。

3.4.1 油包水乳化剂与各类型油脂的复配研究

表5~表7实验数据表明，在SE-320构建的油包水乳化体系内，单独使用某一类油脂，

表4 SE-320乳化性能测试。

Table 4 SE-320 emulsification performance test.

测试	SE-320添加量				
	2.0%	2.5%	3.0%	3.5%	4.0%
高温测试	合格	合格	合格	合格	合格
低温测试	轻微破乳	合格	合格	合格	合格
循环测试	合格	合格	合格	合格	合格
冻融测试	轻微破乳	合格	合格	合格	合格

体系的稳定提供了有利的保障。因此，SE-320的添加量应保持在2.5%及以上以满足油包水产品的长期稳定要求。

油包水乳化体系均难以稳定，但与烃类油脂(白油)进行复配时，体系的稳定性则有了明显的提升。因此，SE-320适用于以烃类油脂为主的油包水乳化体系，其他油脂占总油脂的比例为硅油类≤50%，合成油脂≤40%，天然油脂≤40%最好，超出这个范围则易导致体系破乳、分层。

加入不同类型的油脂(天然油脂、合成油脂、硅油等)可以带来不同的肤感体验，通过稳定性测试可知，在以烃类油脂为主的油包水乳化体系中，SE-320对不同类型油脂均具有较好的相容性，其构建的乳化体系具有广谱的油脂复配性。

表5 硅油类油脂与SE-320复配测试。

Table 5 Silicone oil-based grease compounding test with SE-320.

油脂	硅油类油脂(5CS硅油/100CS硅油/苯基硅油): 5#白油									
配比	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9
稳定性测试	破乳	破乳	破乳	破乳	轻微破乳	合格	合格	合格	合格	合格

3.4.2 SE-320乳化不同类型烃类油脂的肤感研究

通过测试不同粘度的白油、不同类型的烃

类油脂制作出来的油包水乳霜的肤感，总结其在油包水中的应用规律，肤感评价测试结果见表8。

表6 合成油脂与SE-320复配测试.

Table 6 Synthetic grease compounding test with SE-320.

油脂	合成油脂 (2-EHP) : 5#白油									
配比	10 : 0	9 : 1	8 : 2	7 : 3	6 : 4	5 : 5	4 : 6	3 : 7	2 : 8	1 : 9
稳定性测试	破乳	破乳	破乳	破乳	破乳	轻微破乳	合格	合格	合格	合格

表7 天然油脂与SE-320复配测试.

Table 7 Compound testing of natural oils and fats with SE-320.

油脂	天然油脂 (GTCC) : 5#白油									
配比	10 : 0	9 : 1	8 : 2	7 : 3	6 : 4	5 : 5	4 : 6	3 : 7	2 : 8	1 : 9
稳定性测试	破乳	破乳	破乳	破乳	破乳	轻微破乳	合格	合格	合格	合格

表8 肤感评价测试.

Table 8 Skin feel evaluation test.

白油	5#	10#	15#	26#	异构	异构
	白油	白油	白油	白油	十六烷	十二烷
肤感评分	4分	3分	1分	1分	5分	5分

由表8评价结果可知: 烃类油脂粘度越低、相对分子质量越小, 涂抹油腻感越小, 清爽不厚重; 烃类油脂粘度越高、相对分子质量越大, 肤感越油腻, 厚重。因此在进行相对应的配方设计时, 为了保证肤感的清爽性, 应以低粘度或低相对分子质量的全类型烃类油脂为主。

3.4.3 油包水乳化体系油脂含量的研究

油包水乳化体系中油脂含量并非越高越好, 油脂含量过高除了影响产品自身的肤感之外, 还会对其稳定性以及膏体稠度产生非常大的影响^[11]。

由表9试验可知, 油脂含量越高, 膏体稠度越低, 油包水乳化体系的稳定性越难保障。故油包水乳化体系应将各类型油脂的添加量总和控制在18%以内。

表9 3% SE-320油包水乳化体系中不同油脂含量测试.

Table 9 3% SE-320 water-in-oil emulsification system with different oil content test.

测试	5#白油添加量						
	10%	12%	14%	16%	18%	20%	25%
粘度 (mPa·S)	>10万	80000	53000	33000	11600	—	—
稳定性测试	合格	合格	合格	合格	高温破乳	常温出油	常温出油

4 结论

综上所述, 运用功能阳离子型油包水乳化剂进行油包水乳霜配方开发时, 应遵循以下配

方设计原则:

(1) 甘油、无机盐对体系的高低温稳定性具有良好的辅助作用, 在以功能阳离子型油包水乳化剂为主乳化剂的体系中, 可固定水相中甘油、无机盐的配比, 搭配其他水溶性活性成分, 变动油相组分进行配方多样化设计;

(2) 油包水护肤品的肤感与油脂粘度、相对分子质量均有关系, 制备清爽型乳霜时, 应使用低粘度、相对分子质量较低的油脂, 制备滋润型乳霜时, 则可以使用中高粘度及相对分子质量较高的油脂;

(3) 功能阳离子型油包水乳化剂适用于以烃类油脂为主的油包水乳化体系, 其他类型的油脂占总油脂含量不超过50% (硅油类≤50%, 合成油脂≤40%, 天然油脂≤40%), 且总油脂质量分数<18%时, 体系的稳定性能最好;

(4) 功能阳离子型油包水乳化剂添加量>2.5%时即可表现出优异的乳化、稳定效果, 但在实际应用过程中, 不应将添加量固定在临界点进行实验和生产, 而应适当提高SE-320用量, 使得乳化剂总体用量高于临界点, 只有如此, 才可确保产品即使在生产过程中出现异常, 体系仍具有足够的乳化能力, 这对降低产品不合格率有现实意义。

以上配方设计原则对于技术人员进行油包水护肤品配方开发具有良好的指导作用。同时, 功能阳离子型油包水乳化剂在油包水乳化体系中优异的乳化、稳定、滑肤及柔肤性能不仅解决了油包水乳霜产品长期以来高低温稳定性差、肤感油腻的行业关键性技术难题, 也为护肤行业更好地应用油包水乳化体系提供了一个全新的思路和途径, 助力行业良性发展。

参考文献

- 1 刘纲勇. 油包水型化妆品稳定性的研究 [J]. 日用化学工业, **2002**(6): 57-59,62.
- 2 张晨颖, 江珊, 许明力. 新型有机硅在高倍防晒产品中的应用 [J]. 日用化学品科学, **2018**,41(5): 30-35.
- 3 杨利超, 贾小龙, 陈向明, 陈水挟, 张磊. 新型高内相油包水乳化剂 A-7 乳化产品的稳定性测试 [J]. 材料研究与应用, **2008**(2): 155-157.
- 4 刘颖尉. 基于甘油二酯的油包水及多重乳液的制备与控释性能研究 [D]. 广州: 暨南大学, **2024**.
- 5 Smith L, 罗希权. 护发和护肤用多功能阳离子表面活性剂 [J]. 日用化学品科学, **1990**(6): 28-33.
- 6 林春梅, 林曼珊, 张小凤, 刘素燕, 张磊. 新型油包水乳化剂 A-7 在化妆品中的应用 [J]. 广州化工, **2008**(3): 48-49.
- 7 王旭东, 郭保雨, 张海青, 李蕾. 抗高温油包水型乳化剂的研究 [C]// 中国化学会. 中国化学会第十四届胶体与界面化学会议论文摘要集-第4分会: 胶体分散与多组分体系. **2013**: 69-70.
- 8 周莹, 马萍, 方婷欢, 沈黎玥, 霍刚. 国外高端品牌护肤霜的感官评价 [J]. 日用化学品科学, **2018**, 41(7): 20-24.
- 9 肖雄, 刘山, Yun J Y, 向文浩, 蔡飞宇, 江玉林. W/O 乳剂中水相抗冻能力的建模 [J]. 广东化工, **2020**, 47(24): 30-32.
- 10 张冉冉, 杜玉兰, 范培浩, 张云贤. 油包水乳化体系稳定性的研究与分析 [J]. 日用化学工业, **2020**, 50(8): 566-571.
- 11 唐俊敏. 油包水乳化体系的配方设计及生产工艺研究 (续前) [J]. 日用化学品科学, **2006**(11): 34-37.

Technology and Application

Application of Functional Cationic Water-in-Oil Emulsifier in Skin Care Cream

WENG Jia-li¹, FENG Yi-xin², WANG Jia-li¹, LI Yan¹, ZHANG Lei^{2*}

(¹Shantou Shentai New Material Technology Development Co., Ltd., Shantou 515041, China; ²DAUNI Research Center of Advanced Science & Technology Co., Ltd., Shantou 515041, China)

Abstract In order to effectively solve the key technical problems of water-in-oil skin care cream, which has long been poor in high and low temperature stability and difficult to prepare, the use of functional cationic water-in-oil emulsifier as the main emulsifier in water-in-oil cream was studied to improve the stability of water-in-oil cream at high and low temperatures. The functional cationic water-in-oil emulsifier can enhance the thickness of the oil-in-water emulsifying interface and improve the density of the emulsifying interface, and has strong emulsifying and stabilizing properties. The performance of the oil-in-water cream prepared by the cationic emulsifier is verified by high and low temperature stability test, microscope observation, viscosity test and skin sensation evaluation. The results showed that the high and low temperature stability of the oil-in-water cream prepared by the functional cationic oil-in-water emulsifier passed the test when the total oil content did not exceed 18%, and the consistency of the material increased with the increase of oil content. Through microscope observation, the oil-filled water chamber remains intact, the particle size distribution is uniform, and the long-term stability is well guaranteed. The application of cationic polymer in the cream brings soft and smooth skin feeling. With the adjustment of the types and proportion of oils in the formula of oil-in-water cream, the skin feeling of the prepared cationic oil-in-water cream is close to that of oil-in-water cream, which solves the defects of skin feeling sticky and greasy in oil-in-water skin care products, and lays a solid foundation for the further development of oil-in-water cream in the cosmetics industry.

Keywords Cationic, Water-in-oil emulsifier, Functional cationic polymer, Emulsion, Cream

* Corresponding author: ZHANG Lei, E-mail: dna369@sina.com.