

改性十六烷基甜菜碱表面活性剂在个人护理品中的应用

Susan X M Dong, Branko Sajic, Anatoly Dameshek, 谢文炳

(斯泰潘公司上海办事处, 上海 200032)

摘要: 开发了一种温和的源自天然原料的表面活性剂。它能够与各种水溶助长性表面活性剂复配并有效地提高护发和护肤产品的温和性、黏度及发泡性。

关键词: 表面活性剂; 改性十六烷基甜菜碱; 无硫酸盐; 增稠性能; 发泡性能

中图分类号: TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7264(2012)02-0034-04

十六烷基甜菜碱是由源自天然的烷基二甲基叔胺与氯乙酸钠反应而得到的两性表面活性剂。众所周知, 甜菜碱具有护发和护肤等个人护理产品中所需的多功能属性, 包括: 增黏、增泡及稳泡、改进对皮肤及眼睛的温和性及肤感。尽管中等链长烷基二甲基和烷基酰胺丙基甜菜碱表面活性剂与传统主表面活性剂烷基硫酸盐及烷基乙氧基硫酸盐广泛应用于个人护理产品, 但是人们发现此类普通甜菜碱对于新一代无硫酸盐类表面活性剂相复配并不能有效增稠。最近无硫酸盐的个人护理产品变得非常流行, 可从最近推出的几个新商业品牌以及现有品牌的新产品中可见一斑。

根据明 Mintel 研究报告^[1,2], 2006 年 1 月—2009 年 11 月期间无硫酸盐配方类的头发护理产品呈指数级增长, 这种趋势在北美尤为明显。在美国, 欧莱雅推出了 100% 无硫酸盐和无刺激性盐的 Ever Pure 无硫酸盐抗褪色体系产品系列。从单位销售量角度来看, 这类品牌的洗发水和护发素在美国无硫酸盐类头发护理产品市场中最畅销。在 Happi 发表的一系列报道中: “更多的市场营销人员正在努力开发无硫酸盐的温和清洁剂^[3]。”也表明消费者对无硫酸盐产品的需求在日益增长。

无硫酸盐表面活性剂包括脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) 和磺化脂肪酸盐 (SFA)。多年来它们已被用作洗涤剂中主要表面活性剂。正如美国专利介绍^[4-6], 这些表面活性剂具有优越的发泡及洗涤力, 应用于餐具洗涤剂及重垢型洗衣液中。然而, 由于 MES 和 SFA 固有的水溶助长性能, 含有这些组份的产品其黏度通常低于 1 000 mPa·s。

对于含 MES、SFA 和 alpha-烯烴磺酸盐 (AOS) 的个人护理品体系的增稠, 多年来一直是表面活性剂

行业面临的一大挑战。Amphosol® CDB Special 的开发成功使得这些技术、经济和市场的挑战迎刃而解。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

以下化学品皆为斯泰潘公司产品:

Alpha-Step® PC-48 (简称 PC-48、为脂肪酸甲酯磺酸钠和磺化脂肪酸钠)、Bioterge® AS-40, (简称 AOS, 为 C14-16 α -烯烴磺酸钠)、Steol® CS-230 (简称 SLES 2、月桂基乙氧基 (2) 硫酸钠, 30% 活性物)、Amphosol® HCA (简称 CAPB、椰油酰丙基甜菜碱)、Stepan-Mild® LSB (简称 LSB, 月桂醇磺基乙酸酯钠盐和月桂醇聚醚磺基琥珀酸二钠盐)、Stepan-Mild® PCL (简称 PCL、月桂醇磺基乙酸酯钠盐、脂肪酸甲酯磺酸钠和磺化脂肪酸钠)、Amphosol® CDB Special (简称 CDB Special, 十六烷基甜菜碱)、Stepanol® WA-Extra (简称 SLS, 月桂醇硫酸钠)、柠檬酸 (分析纯)、氢氧化钠 (分析纯)、蓖麻油 (市售) 和玉米蛋白 (市售)。

布鲁克菲尔德 LVT 黏度计, 500 mL 量筒。

1.2 实验方法

所有配方均采用去离子水。所有实验配方均使用柠檬酸或氢氧化钠溶液, 将 pH 值调整到 5~6。

1.2.1 增稠与增泡实验

黏度测量使用布鲁克菲尔德 LVT 黏度计、锭数 3 或 4, 12 r/min, 25 °C。用 25 °C 自来水稀释表面活性剂活性物浓度至 0.2% 后测量泡沫高度。具体操作为: 在 500 mL 量筒中慢慢添加 100.0 g 的样品溶液以尽量减少泡沫产生的影响。酌情添加 2.0 g 蓖麻油。然后将量筒放入定做的反转机中并启动使量筒倒置

收稿日期: 2011-01-05

作者简介: Susan X M Dong (1962-), 女, 美国人, 高级研究员。

10 次。将量筒静置 15 s, 记录总泡沫高度 (mL)。

1.2.2 头发着色剂耐洗色牢度实验

头发着色剂耐洗色牢度试验使用欧洲金发 (约 20 cm 长, 5 g 重)。着色剂为 Nutrisse 公司的 Garnier 660, Intense Auburn Vibrant Colors。染发条件是根据着色剂产品说明的步骤要求。经过着色的头发在室温下完全干燥, 然后用 1 mL 实验洗发水洗发。使用戴手套的手指按摩发丝 30 s 并产生泡沫, 再用 37 °C 的自来水冲洗 30 s, 最后用纸巾轻拍擦干。洗发程序重复 3 次 ~10 次。洗涤后发丝在室温下自然晾干及精梳后由美能达 CM-2600 分光光度计测定颜色反射率。颜色强度差为: $\Delta E = \Delta E_{\text{洗发前}} - \Delta E_{\text{洗发后}}$ (公式 1)。

1.2.3 玉米蛋白助溶指数试验——表面活性剂温和性

进行玉米蛋白助溶指数试验时, 温度为 45 °C, 表面活性剂溶液浓度为 1%。将 1.5 g 玉米蛋白添加到 25 mL 表面活性剂溶液中, 以 300 r/min 混合 1 h。未溶解蛋白经过滤、用去离子水清洗、干燥和称重后, 玉米蛋白的溶解度由计算得出。玉米蛋白溶解指数由该表面活性剂与烷基硫酸钠 (对照物) 的溶解度之比乘以设定对照物溶解指数标准化值 100 而获得。

2 结果与讨论

2.1 增稠与增泡实验

甜菜碱表面活性剂 (CAPB) 作为辅表面活性剂在个人护理应用中得已广泛使用。在主表面活性剂为烷基硫酸盐或烷基醚硫酸盐等洗化产品中, CAPB 可以帮助实现增黏及增泡。但是, 当 CAPB 与磺基月桂酸甲酯钠或磺基月桂酸二钠结合使用, 并没有出现任何显著的增黏效果 (图 1)。

Amphosol® CDB Special 是一种改良型的十六烷基甜菜碱。它是 30% 活性物的透明水溶液, 黏度约为 200 mPa·s。因此, Amphosol® CDB Special 产品本身并不象传统十六烷基甜菜碱具有极高的黏度甚至呈现凝胶态因而产生相关的产品输送及处置困难。当它用作无硫酸盐配方体系中的辅表面活性剂时, 它能够表现出显著的增稠性, 即比 CAPB 具有明显改善。

图 1 显示了 Amphosol® CDB Special 和 Alpha-Step® PC-48 体系的增稠效果。所有试验配方的总表面活性剂浓度保持不变为 15%, 但改变 PC-48 与 CDB Special 比例以优化增稠效果。当 PC-48 : CDB Special 是 4 : 1 时 (即加入更多的 PC-48), 没有明显的黏度提高, 甚至加入 3% 氯化钠也如此。但是, 当其配比为 2 : 1 或更低 (即加入更

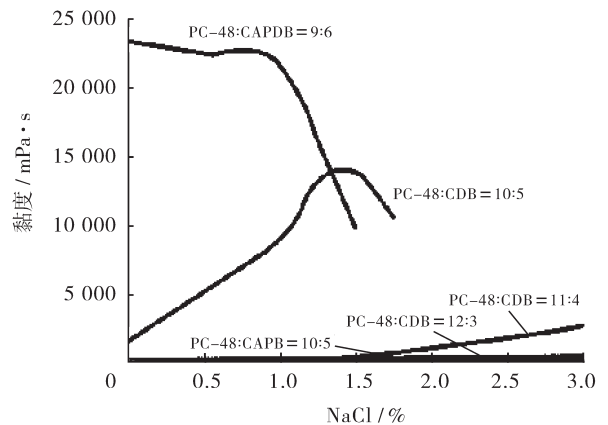


图 1 不同比例下的 Alpha-Step® PC-48 和 Amphosol® CBD Special 体系的黏度曲线

Fig.1 Viscosity-salt response for Alpha-Step® PC-48 and Amphosol® CBD Special system at different ratios

注: 表面活性剂活性物总浓度固定为 15%。

多的 CDB Special) 时, 有显著的黏度增加, 且只须加上少量盐浓度。例如, 当其配比为 1.5 : 1 时, 可获得凝胶产品。这种黏度效应只出现于 PC-48 与 CDB Special 体系中。在相同的条件下, PC-48 : CAPB 体系并没有显示这种高效的黏度增加性能。

同时还进一步探讨了在表面活性剂活性物浓度较低时 CDB Special PC-48 配方体系的增稠效率。图 2 显示了总表面活性剂活性物浓度为 8% ~ 12%。

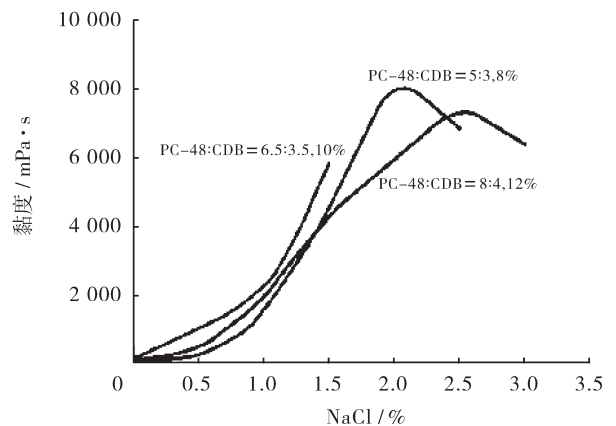


图 2 Alpha-Step® PC-48 和 Amphosol® CBD Special 体系不同总活性物浓度及不同配比下的黏度曲线

Fig.2 Viscosity-salt response for Alpha-Step® PC-48 and Amphosol® CBD Special system at different total active ratios and various total active concentrations

结果清楚显示，甚至对于表面活性剂总浓度为 8% 的体系，可以实现以 1.5% 氯化钠达到 6 000 mPa·s 以上的黏度。CDB Special 具有在很低的总表面活性剂活性物范围的增稠效率，使得这项技术适用于经济型个人护理清洗配方。此外，试验证明，CDB Special 还可用于与其它非硫酸盐类主表面活性剂复配，例如：LSB、PCL 和 AOS。其总活性物为 15% 时的黏度曲线及泡沫体积结果分别显示于图 3 和图 4。应当指出，主表面活性剂与 CDB Special 配比选择取决于体系本身。例如，LSB / CDB Special 选用 12 : 3，而 AOS / CDB Special 选用 11 : 4。主辅表配比的选择基于各特有表面活性剂体系的黏度特性（图 3）。

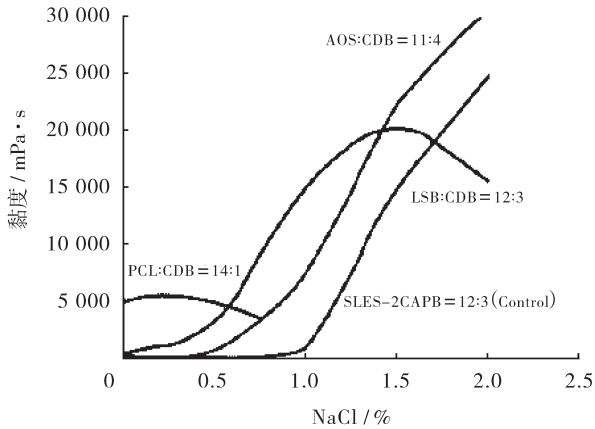


图 3 Stepan-Mild® LSB、Stepan-Mild® PCL 及 Bio-Terge® AS-40 分别与 Amphosol® CDB Special 复配体系的黏度曲线

Fig.3 Viscosity-salt response for 15% active Stepan-Mild® LSB, Stepan-Mild® PCL and Bio-Terge® AS-40 with Amphosol® CDB Special

注：总活性物浓度为 15%。

图 3 显示 CDB Special 可以有效地以小于 1.5% 的氯化钠浓度将这些无硫酸盐配方黏度增至 5 000 mPa·s 以上。而这些体系通常难以与辅表面活性剂和氯化钠增稠。例如，AOS / CAPB 体系往往需要超过 4% 的盐达到上述所需黏度^[7]。此外，当 AOS : CAPB 为 11 : 4 及总活性物浓度为 15% 时，加 1.5% 氯化钠后黏度约为 300 mPa·s。不过，当 CDB Special 代替 CAPB，则该配方的黏度却达约 22 000 mPa·s。即 CDB Special 的增稠效率比 CAPB 高约 70 倍。

CDB Special 不仅能在无硫酸盐体系中有效增稠，而且能用作辅表面活性剂增泡。图 4 中显示了非硫酸盐类表面活性剂主表面活性剂与 CDB Special 复配时的发泡性能。泡沫体积由总活性物为 0.2% 的表面活

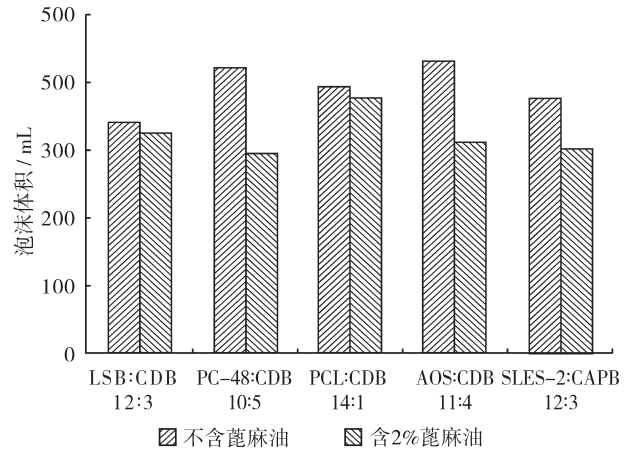


图 4 基于 Amphosol® CDB Special 的不同无硫酸盐体系的泡沫性能

Fig.4 Foaming performance of different sulfate-free systems based on Amphosol® CDB Special

注：泡沫体积测试则采用量筒倒置机、表面活性剂总浓度为 0.2%。

剂溶液测得，SLES : CAPB 作为对照物。

结果显示 CDB Special 在非硫酸盐体系中比对照物具有相当或更高的泡沫量。初步试验结果还显示 CDB Special 能有效地与其他非硫酸盐类温和表面活性剂体系，例如肌氨酸盐、磺基琥珀酸盐和谷氨酸盐等复配。这些表面活性剂通常用于个人清洁产品，大多数都具有水溶助溶性，因此难以增稠，尤其是当这些表面活性剂被用作主表面活性剂时。

2.2 头发着色剂耐洗色牢度实验

此外，还对无硫酸盐表面活性剂体系配方的耐洗色牢度进行了测试。试验结果如图 5 所示。

ΔE 总色差 (公式 1) 为洗发前与洗发后的颜色之差。 ΔE 越小，表示颜色变化较小。换言之，耐洗色牢度更好。含 CDB Special 的无硫酸盐体系比 SLES 2 : CAPB = 4 : 1 (对照物) 具有更好的耐洗色牢度。

公式 1

L^* = 光亮度

a^* = + 红 / - 绿

b^* = + 红 / - 蓝

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

2.3 玉米蛋白助溶指数试验——表面活性剂温和性

CDB Special 的另一好处是能够提高阴离子表面活性剂温和性。温和性由玉米蛋白溶解指数来评价，结果见图 6。单一的表面活性剂或表面活性剂体系的增溶蛋白的量与其温和性有关联。温和表面活性剂会增溶较少的蛋白质。由于烷基硫酸钠 (SLS) 是公

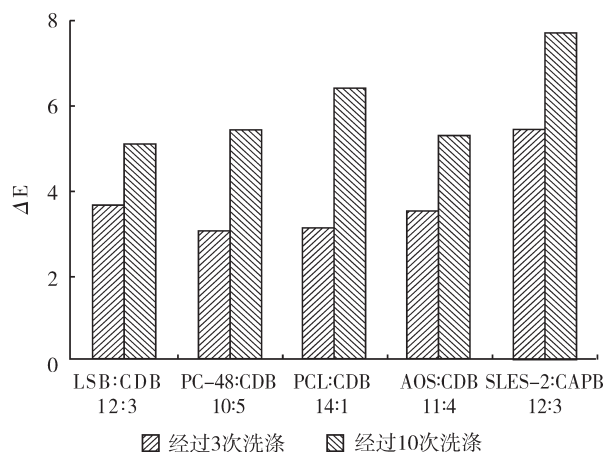


图 5 以 Amphosol CDB Special 为辅表面活性剂不同无硫酸盐体系的着色剂耐洗色牢度

Fig.5 Color washing fastness for different sulfate-free system with Amphosol® CDB

注: 头发样本为欧洲金发、着色剂为 Garnier 660 (Intense Auburn)、香波活性物浓度 15%, 水温约 35 °C。上述结果表示 2 个头发色板的多次读数的平均值。

认的刺激性表面活性剂, 因此它被用作阳性对照物, 其玉米蛋白溶解指数被规范化为 100。其他表面活性剂的玉米蛋白溶解指数与 SLS 进行比较。

玉米蛋白溶解指标越低表示表面活性剂体系更好更温和。

图 6 中的结果显示与 CDB Special 的表面活性剂复配, 玉米蛋白溶解指标较低, 这表明它们比单独的阴离子表面活性剂更温和。换言之, CDB Special 能提高阴离子表面活性剂的温和性。

3 结论

Amphosol® CDB Special 是基于天然原料的温和表面活性剂。CDB Special 是专为非硫酸盐阴离子表面活性剂设计的高效增稠剂, 且具有输送使用方便和易于冷混等特点。它能有效地辅助各类水溶助长性表面活性剂以提高黏度、增泡和改善温和性。此外, Alpha-Step® PC-48 / CDB Special 体系可以用于配制黏度合适、温和及自然衍生的无硫酸类护发及护肤清

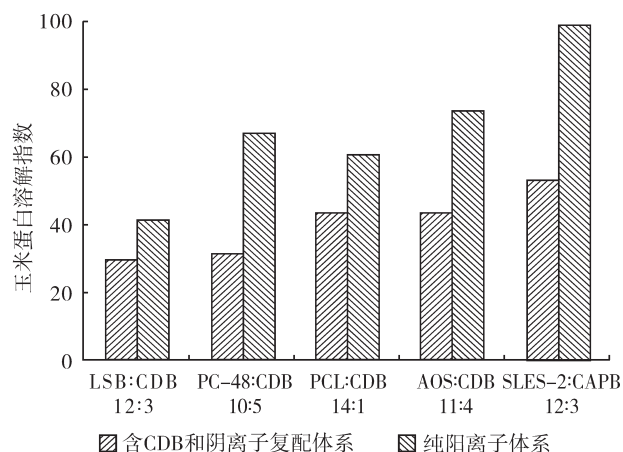


图 6 各种基于 Amphosol® CDB Special 的无硫酸盐配方的玉米蛋白溶解指数

Fig.6 Zein protein solubilization score for sulfate-free compositions based on Amphosol® CDB Special compared to SLS

注: 蛋白增溶试验时的活性物浓度为 1%。

洁产品。

参考文献

- [1] Mintel Insight and Impact. Examining sulfate-free formulations in hair care [C]. Mintel Insight and Impact, 2009.
- [2] Chain Drug Review. Sulfate-free items catch on [N]. High-Beam Research, 2009-03-16.
- [3] Shoaib, Arif. Sulfate-free personal cleansers[J]. Hippi, 2008, 45 (9): 93-96.
- [4] Sajic et al. Liquid detergent compositions comprising salts of alpha sulfonated fatty acid esters and anionic surfactants, US 5616781 [P]. 1997-04-01.
- [5] Sajic et al. Liquid detergent compositions comprising salts of alpha sulfonated fatty acid esters and anionic surfactants, US 5637758 [P]. 1997-06-01.
- [6] Sajic et al. Heavy duty liquid detergent compositions comprising salts of α -sulfonated fatty acid methyl esters and use of α -sulfonated fatty acid salts to inhibit redeposition of soil on fabric, US 5945394 [P]. 1999-08-31.
- [7] Shoaib Arif. Sulfate-free personal cleansers [C]. Presentation on SCC Teamworks Tradeshow, 2008.

Modified cetyl betaine surfactants in personal care

Susan X M Dong, Branko Sajic, Anatoly Dameshek, XIE Wen-bing

(Stepan Company Shanghai Representative Office, Shanghai 200032, China)

Abstract: Stepan researchers have developed a mild surfactant, derived from natural feedstocks, that works effectively with various hydrotropic surfactants to improve viscosity, foaming and mildness in hair and skin care products.

Key words: surfactants; modified cetyl betaine; sulfate-free; viscosity building property; foaming property