

# 丙烯酸酯共聚物在温和表面活性剂体系配方中的研究

薛铁中<sup>1</sup>, 魏金霞<sup>2</sup>, 华 慢<sup>1</sup>

(1. 广州天赐高新材料股份有限公司, 广东 广州 510760;

2. 河南工业贸易职业学院, 河南 郑州 450012)

**摘要:** 研究了丙烯酸酯共聚物在氨基酸和烷基糖苷表面活性剂及其复配体系中的性能表现, 并对表面活性剂用量、pH 值以及聚合物用量对体系黏度的影响进行了研究。结果表明, 丙烯酸酯共聚物对氨基酸和烷基糖苷体系具有较好的配伍性, 且与甲基葡糖二油酸酯具有协同增稠能力。

**关键词:** 表面活性剂; 丙烯酸酯共聚物; 个人护理品; 增稠剂

**中图分类号:** TQ423      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1006-7264(2012)03-0024-04

近年来, 化妆品安全问题变得日益严峻, 2009 年—2010 年国内外知名个人护理品公司曝出“二恶烷”丑闻, 给日化行业带来很大震动。随后一系列化妆品安全问题引起公众对化妆品原料安全问题的高度关注, 在业界也引发化妆品制造的“绿色革命”。2011 年, 深圳国际化妆品、个人及家庭护理用品原料展览会 (PCHi 2011) 上, 天然和有机的原料成为一大亮点, 天然和有机的绿色诉求已逐渐成为化妆品原料的 2 大主流发展趋势<sup>[1]</sup>。随着消费者收入的提高和生活习惯的改变, 人们对化妆品的要求越来越高, 特别是产品的安全性, 希望产品具备很好性能的同时又要对皮肤温和无刺激。因此, 对于含有二恶烷等物质的原料需求会逐渐减少, 而烷基糖苷和氨基酸表面活性物等绿色原料将越来越受欢迎<sup>[2-4]</sup>。但这些温和的表面活性剂在使用上有一定困难, 比如难以增稠、体系会分层不稳定以及配方的透明度差等缺点。这就需要加入增稠剂, 来改善产品的稳定性和感官体验<sup>[5,6]</sup>。

丙烯酸酯共聚物, 作为流变改性增稠剂, 具有增稠、悬浮、流变调节、稳定乳化体系、调控水和活性物的释放等功能。传统的丙烯酸聚合物由于润湿时间长, 分散黏度大, 分散时需要专门的设备, 需要大量的人力、物力和时间, 使用起来非常不方便, 其在无机盐存在下黏度降低迅速, 并且与表面活性剂配伍性差, 在配方应用中受到很大的限制。丙烯酸酯共聚物经过疏水改性可以大大改善这些缺陷, 以其优越的性能满足化妆品配方师的需求<sup>[7-9]</sup>。本文研究了丙烯酸

酯共聚物在氨基酸及烷基糖苷表面活性剂复配体系中的性能表现, 并对共聚物用量、表面活性剂用量和 pH 对配方体系的影响进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料和设备

**材料:** 月桂酸肌氨酸钠 LS 30 (广州天赐高新材料股份有限公司)、月桂酸谷氨酸钠 LG 30 (广州天赐高新材料股份有限公司)、烷基糖苷 APG1214 (科宁化工)、甲基葡糖二油酸酯 PEG-120 (广州天赐高新材料股份有限公司)、乙内酰脲 DMDMH (广州天赐高新材料股份有限公司) 和丙烯酸酯共聚物 INCI 名字为丙烯酸 (酯) 类 / C<sub>10-30</sub> 烷基丙烯酸酯交联聚合物 (TC-CARBOMER20, 广州天赐高新材料股份有限公司)。

**仪器:** 度盘式黏度计 (Rookfield RVT) 电子天平 (FA1104N) (上海精密仪器有限公司)、离心沉淀机 (LXJ-II) (上海医用分析仪器厂)、数显顶置式搅拌机 (RW20) (德国 IKA 公司)、恒温箱 (LRH-250-S) (广东省韶关市鑫腾科普仪器有限公司) 和紫外-可见分光光度计 (UV-1700) (苏州岛津)。

### 1.2 实验方法

**基料配制:** 按配方 (见表 1 和表 2) 分别把 A 和 B 相混合均匀, 再把 B 相加入到 A 相中, 搅拌混合均匀; 将制得样品装入 150 mL 透明塑料瓶中, 然后在 2 000 r/min 转速下离心消泡 20 min, 再放至恒温

表 1 配方  
Tab.1 Formulation

| 相 | INCI 名称       | w / %                   |
|---|---------------|-------------------------|
| A | 去离子水          | 50.0                    |
|   | 丙烯酸酯共聚物       | 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5 |
|   | NaOH (18%)    | 适量                      |
| B | APG1214 (50%) | 8.0                     |
|   | LS30 (30%)    | 10.0                    |
|   | DMDMH         | 0.3                     |
|   | 去离子水          | 至 100                   |

表 2 配方  
Tab.2 Formulation

| 相 | INCI 名称 | w / %                             |
|---|---------|-----------------------------------|
| A | 去离子水    | 至 100                             |
|   | PEG-120 | 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0 |
| B | APG     | 5                                 |
|   | LS30    | 8                                 |
|   | DMDMH   | 0.3                               |

箱中于 25 °C ± 1 °C 下恒温 1 h。

黏度测定: 使用 BROOKFIELD RVT 型旋转黏度计在转速为 20 r / min, 25 °C 下检测黏度 3 次, 取平均值。

透明度测定: 将制备好的样品装入 1 cm 的干净比色皿中, 然后放入底部垫有纸巾 (起缓冲作用) 的塑料离心管中用离心机离心消泡, 离心到无气泡为止, 样品装至比色皿的 3 / 4; 在 420 nm 下, 测其透光率, 以去离子水为参比样, 测定样品的透光率, 平行测 3 次结果, 取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度的表面活性剂对配方体系黏度的影响

氨基酸和烷基糖苷表面活性剂与 AES 相比, 较难以增稠。目前, 在氨基酸表面活性剂体系使用的有效增稠剂较少, 特别针对透明配方。表 3、表 4 和表 5 分别给出了 APG 与 LS30 复配体系、单一的 LG30、单一的 LS30 中, 加入丙烯酸酯共聚物后黏度的变化。增加表面活性剂的用量会降低配方体系的黏

表 3 APG 与 LS30 表面活性剂用量对配方黏度的影响  
Tab.3 Effect of LS30 / APG concentration on viscosity of the surfactant system

| 表面活性剂用量<br>/ % (APG : LS30<br>为 1 : 1) | 13     | 18    | 24    | 28    | 33    | 38    |
|--|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 配方黏度 / mPa·s                           | 12 000 | 9 600 | 6 200 | 6 000 | 4 800 | 3 500 |
| 配方透明度 / %                              | 94.8   | 88.9  | 78.7  | 71.0  | 50.3  | 30.5  |

表 4 LG30 用量对配方黏度的影响  
Tab.4 Effect of LG30 concentration on viscosity of the system

| LG30 用量 / %  | 15    | 25    | 35    |
|--------------|-------|-------|-------|
| 配方黏度 / mPa·s | 7 000 | 4 000 | 2 500 |
| 配方透明度 / %    | 95.5  | 93.2  | 88.3  |

表 5 LS30 用量对配方黏度的影响  
Tab.5 Effect of LS30 concentration on viscosity of the system

| LG30 用量 / %  | 15    | 25    | 35    |
|--------------|-------|-------|-------|
| 配方黏度 / mPa·s | 7 000 | 4 200 | 2 900 |
| 配方透明度 / %    | 93.5  | 89.4  | 79.7  |

度。表 3 为在 LS30 / APG 体系中, 同样添加 1% 的丙烯酸酯共聚物而不同表面活性剂含量的配方性能, 增加 LS30 / APG 用量, 配方体系的黏度减小非常明显, LS30 / APG 用量从 13% 增加到 38% 时, 配方体系的黏度从 12 000 mPa·s 降到 3 500 mPa·s, 且随着表面活性剂用量的增加, 配方体系的透明度会减弱; 在单一 LG30 和 LS30 体系中, 也有同样的趋势 (见表 4 和表 5)。表 3 ~ 表 5 条件均为: 丙烯酸酯共聚物质量分数为 1.0 %, pH 为 6.5, 转速为 20 r / min, 温度为 25 °C。

这是因为使用原料中不可避免会带来无机盐, 随着表面活性剂用量的增加, 配方中无机盐含量会增加。虽然丙烯酸酯共聚物耐离子的能力较强, 但过多的离子会破坏聚合物的网络结构, 造成配方体系黏度降低, 配方变得不透明<sup>[8~10]</sup>。如图 1, 条件为: 丙烯酸酯共聚物质量分数为 1.0 %, pH 为 7.5, 转速为 20 r / min, 温度为 25 °C。随着 NaCl 浓度的增加, 黏度逐渐降低, 当 NaCl 质量分数增加到 1.0 % 时, 丙烯酸酯共聚物水溶液黏度降到 6 000 mPa·s。但在实

图 1 NaCl 对丙烯酸酯共聚物黏度的影响

Fig.1 Effect of NaCl concentration on viscosity of the acrylate copolymer

际应用配方中使用的表面活性剂用量范围内, 丙烯酸酯共聚物均有较好的使用效果。

## 2.2 pH 对配方体系的影响

pH 对配方体系的黏度和透光率有较大的影响。配方体系的 pH 小于 4.5 时, 配方黏度较低, 且配方透明度差, 如表 6; 配方体系的 pH 大于 4.5 时, 配方体系的黏度和透明度均有很大改善, 如体系 pH 在 5.5~7.5 时, 配方均有很高的黏度和透明度。丙烯酸酯共聚物是一种碱中和增稠剂, pH 对黏度有较大影响, 如图 2 所示, 黏度随着 pH 的增加迅速增加, 在 pH 达到 7 左右时黏度达到最大, 然后又逐渐变小; 低 pH 下, 丙烯酸酯共聚物分子呈卷曲状态, 在中和物质作用下, 卷曲的分子张开, 呈网络结构, 黏度和透明度逐渐提高。丙烯酸酯共聚物可以在较宽广的 pH 下使用。

表 6 pH 对 APG 与 LS30 表面活性剂体系黏度的影响

Tab.6 Viscosity of the LS30/APG surfactant system in different pH

| pH           | 3.5   | 4.5   | 5.5    | 6.5   | 7.5   | 8     |
|--------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 配方黏度 / mPa·s | 4 500 | 8 900 | 10 000 | 9 600 | 8 400 | 8 000 |
| 透光率 / %      | 41.0  | 62.8  | 85.5   | 92.9  | 88.0  | 78.0  |

注: 丙烯酸酯共聚物质量分数为 1.0%, 转速为 20 r/min, 温度为 25℃。

## 2.3 丙烯酸酯共聚物用量对配方体系的影响

在烷基糖苷和氨基酸表面活性剂表面活性剂体系中, 使用质量分数为 0.5%~1.5% 的丙烯酸酯共聚物在同样的表面活性剂含量中考察配方黏度的变化; 如表 7, 随着聚合物用量的增加, 配方黏度增加迅速, 聚合

图 2 不同 pH 下丙烯酸酯共聚物的黏度

Fig.2 Viscosity of acrylate copolymer in different pH

注: 丙烯酸酯共聚物质量分数为 0.5%, NaOH 为 18%, 转速为 20 r/min, 温度为 25℃。

表 7 APG 与 LS30 表面活性剂体系下不同浓度时丙烯酸酯共聚物时配方黏度

Tab.7 Effect of acrylate copolymer concentration on viscosity of the surfactant system LS30 / APG

| 丙烯酸酯共聚物 / %  | 0.5   | 0.8   | 1.0    | 1.2    | 1.5    |
|--------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 配方黏度 / mPa·s | 1 250 | 4 800 | 96 000 | 16 000 | 27 000 |
| 配方透明度 / %    | 94.6  | 92.4  | 90.5   | 88.2   | 85.5   |

注: pH 为 6.5, 转速为 20 r/min, 温度为 25℃。

物用量加入 1%, 配方黏度就达到了 96 000 mPa·s, 增稠效率高且配伍性好, 配方透明。这是因为丙烯酸酯共聚物经过疏水改性, 与表面活性剂的配伍性较好。使用中可以根据需要, 添加适当的用量。

## 2.4 丙烯酸酯共聚物与 PEG-120 甲基葡糖二油酸酯的协同增稠

PEG-120 甲基葡糖二油酸酯是一个常用于温和表面活性剂体系的增稠剂<sup>[4]</sup>, 能降低表面活性剂对皮肤的刺激, 但在氨基酸和烷基糖苷表面活性剂体系中单独使用 PEG-120 甲基葡糖二油酸酯, 其增稠效率不高。按照表 2 的配方, 考察甲基葡糖二油酸酯用量对体系黏度的影响, 使用质量分数为 5% 的用量, 配方体系的黏度才达到 1 000 mPa·s, 如图 3。而 PEG-120 与丙烯酸酯共聚物复配时, 同样的表面活性剂配方, 添加质量分数为 0.5% 的 TC-20 和质量分数为 2% 的 PEG-120, 配方黏度达到 1 700 mPa·s, PEG-120 加入量达到 3% 时, 配方黏度达到 4 000 mPa·s, 而单独使用 3% 的 PEG-120, 黏度只有 20 mPa·s,

见表8。丙烯酸酯共聚物与 PEG-120 一起使用, 具有很强的协同增稠作用。

图3 甲基葡糖二油酸酯用量对配方体系黏度的影响

Fig.3 Effect of PEG-120 concentration on viscosity of surfactants system

注: pH 为 6.5, 转速为 20 r/min, 温度为 25 ℃。

表8 PEG-120 与丙烯酸酯共聚物对配方体系黏度的影响

Tab.8 Effect of acrylate copolymer and PEG-120 on viscosity of the surfactant system

| PEG-120 <sup>a</sup> / % | 2     | 3     | 4     |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| 配方黏度 / mPa·s             | 1 700 | 4 000 | 4 600 |

注: 条件为 pH 为 6.5, 转速为 20 r/min, 温度为 25 ℃。

a 为 PEG-120 和 0.5% 丙烯酸酯共聚物的复配物。

### 3 结论

丙烯酸酯共聚物与氨基酸、烷基糖苷温和表面活性剂配伍性好, 配方透明度高, 且随着丙烯酸酯共聚物用量的增加, 配方黏度增大, 1% 的用量下, 黏度就可达 9 600 mPa·s; pH 在 5.5 ~ 7.5 时, 配方黏度

和配方透明度达到最佳。单独使用甲基葡糖二油酸酯对氨基酸和烷基糖苷体系增稠效率很低。丙烯酸酯与甲基葡糖二油酸酯具有协同增稠能力, 添加 0.5% 丙烯酸酯共聚物的甲基葡糖二油酸酯表面活性剂体系, 就能明显改善甲基葡糖二油酸酯对氨基酸和烷基糖苷体系增稠效率。

绿色化妆品成为当今化妆品发展的一个重要方向, 如何将天然、绿色化的功能原料应用在配方中, 已成为配方工程师迫切解决的问题, 而丙烯酸酯共聚物作为一个增稠剂, 为绿色温和表面活性剂体系配方增稠提供了一个好的解决方案。

#### 参考文献:

- [1] 薛飞. 绿色化妆品时代的来临 [J]. 日用化学品科学, 2009, 32 (2): 13-16.
- [2] 吴建军, 马喜平, 邱海燕, 等. 烷基多苷的应用 [J]. 日用化学工业, 2004, 34 (3): 181-183.
- [3] 伍明华, 陈焕钦. 烷基多苷一种适用于化妆品的表面活性剂 [J]. 香料香精化妆品, 1996 (4): 18.
- [4] 万宏雁, 邓秀丽, 黄必勇, 等. 一种氨基酸型弱酸性洁面膏及其制备方法, CN, 201110001976.7 [P]. 2011-05-11.
- [5] 刘义, 高俊. 化妆品用增稠剂 [J]. 日用化学工业, 2003, 33 (1): 44-47.
- [6] 裘炳毅. 化妆品和洗涤用品的流变特性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 437-450.
- [7] 马托尼杨, 耿涛. 丙烯酸聚合物改良香波和洁肤品的流变性及稳定性 [J]. 日用化学品科学, 2002, 25 (3): 28-31.
- [8] 薛铁中, 华慢, 张湘妮, 等. 丙烯酸(酯)聚合物的性能及应用 [C]. 第 30 届中国洗涤用品行业年会论文集, 2010.
- [9] 郭玉杰. 疏水改性丙烯酸类增稠剂的合成 [J]. 山东化工, 2011, 40(3): 28-31.
- [10] 王晨, 姜绪宝, 朱晓丽, 等. 含二十二烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯功能单体的缔合型乳液增稠剂的制备及表征 [J]. 化学学报, 2010, 68(7): 689-696.

## Investigation of acrylate copolymer in mild surfactants system

XUE Tie-zhong<sup>1</sup>, WEI Jin-xia, HUA Man<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510760, China;

2. Henan Industry and Trade Vocational College, Zhengzhou, Henan 450012, China)

**Abstract:** The investigation of acrylate copolymer in personal care product and the principle of thickening were introduced. The thickening ability of acrylate copolymer in the mixture system of copolymer, amino acids and alkyl polyglycoside surfactant has been investigated. The influences of pH value, surfactant and copolymer contents on the properties of mixed system have also been studied. The results showed that the acrylate copolymer had good compatibility with both amino acids and alkyl polyglycoside surfactant, as well as synergistic thickening effect with methyl glucose dioleate.

**Key words:** surfactant; acrylate copolymer; personal care product; thickener