

# 化妆品用聚丙烯酸类增稠剂的 增稠性及耐离子性分析

刘晓敏<sup>1,2</sup>, 龙春霞<sup>1,2</sup>

(1. 广东药科大学 医药化工学院, 广东 中山 528458; 2. 广东省化妆品工程技术研究中心, 广东 中山 528458)

**摘要:**以 5 种化妆品常用的聚丙烯酸类增稠剂作为研究对象,通过测试流变学参数黏度对其增稠性及耐离子性进行分析。考察了 5 种增稠剂水溶液在不同质量分数和 pH 下的黏度变化,结果表明,共聚物 Carbomer 940 的增稠效果最好,但黏度在 pH = 2 ~ 11 时变化较大;含金属离子共聚物 AVS、EMT - 10 和 HMB 增稠效果一般,黏度在 pH = 5 ~ 11 时保持稳定;自聚物 Zen 增稠效果最差,但黏度在 pH = 2 ~ 8 时保持稳定。向增稠剂水溶液中加入 NaCl 和 MgCl<sub>2</sub>,考察化妆品中常见离子对增稠剂水溶液稳定性的影响,结果显示,盐的加入均破坏了 5 种增稠剂水溶液的稳定性,其中自聚物 Zen 的耐离子性最好;对增稠性和耐离子性最好的 2 种增稠剂复配体系进行分析,发现 Carbomer 940 和 Zen 的复配体系在增稠性方面起到协同增效的作用,两者复配使用能得到增稠性和耐离子性都较好的增稠剂体系。

**关键词:**化妆品添加剂;聚丙烯酸;增稠剂;黏度;耐离子性

中图分类号:TQ658

文献标识码:A

文章编号:1001 - 1803(2017)06 - 0341 - 04

DOI:10.13218/j.cnki.csdc.2017.06.009

## Testing for thickening and ion resisting effect of polyacrylic acid type thickeners in cosmetics

LIU Xiao - min<sup>1,2</sup>, LONG Chun - xia<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan, Guangdong 528458, China; 2. Guangdong Cosmetics Engineering & Technology Research Center, Zhongshan, Guangdong 528458, China)

**Abstract:** The thickening and ion resisting effect of five kinds of polyacrylic acid type common thickeners were tested. Viscosity of their aqueous solutions at different mass fraction were measured, and the variations of viscosity with pH value were examined. Results show that co - polymer Carbomer 940 displays the best thickening performance, but its viscosity varies with pH value 2 - 11. The thickening effect of co - polymers that contain metal ions AVS, EMT - 10 and HMB displays a general state, and their viscosity is stable within pH value 5 - 11. The thickening effect of bulk - polymer Zen is the lowest, while its viscosity is stable within pH value 2 - 8. NaCl and MgCl<sub>2</sub> were added separately to aqueous solution of the five kinds of thickener to examine the influence of common ions in cosmetics on their viscosity. Addition of the salts declines the stability of the aqueous solution of all the five kinds of thickener. However, bulk - polymer Zen displays the best ion resistance. Blends composed of Carbomer 940 and Zen were tested, and their thickening and ion resistance were measured. Result shows that there is synergic effect for thickening performance of the Carbomer 940 - Zen system. Both thickening effect and ion resistance can be improved by blending of Carbomer 940 and Zen.

**Key words:** additive of cosmetics; polyacrylic acid; thickener; viscosity; ion resistance

凝胶剂因良好的生物相容性被作为化妆品剂型广泛应用,形成凝胶的辅料主要是水溶性高分子增稠剂,主要包括天然高分子增稠剂(如动物胶、植物胶等)、

半合成高分子增稠剂(如羧甲基纤维素、多糖类衍生物等)以及合成高分子增稠剂。在同样的添加量下,天然高分子和半合成高分子增稠剂制得凝胶的黏度比

收稿日期:2017 - 01 - 17;修回日期:2017 - 05 - 08

基金项目:广东省化妆品工程技术研究中心开放项目

作者简介:刘晓敏(1992 - ),女,广东江门人,硕士研究生,电话:13428281988, E - mail:chemlxm@163.com。

通讯联系人:龙春霞,副教授,硕士生导师,博士,电话:13512715015, E - mail:cx - long@163.com。

合成高分子增稠剂低,作为基质应用于凝胶化妆品中用量大且不稳定<sup>[1-3]</sup>,因此凝胶化妆品常以合成高分子增稠剂为基质,主要包括聚乙烯醇类和聚丙烯酸类增稠剂等<sup>[4]</sup>,其中聚乙烯醇类增稠剂使用前需精制且对热不稳定<sup>[5]</sup>,而聚丙烯酸类增稠剂因其水溶物透明、黏度高、生物相容性好、无毒且对人体黏膜无刺激等优点被广泛使用<sup>[3,6]</sup>。聚丙烯酸类增稠剂是由丙烯酸酯自聚或与其他单体共聚形成的聚合物。根据增稠原理可分为2种:一种是水溶性的聚丙烯酸盐,溶于水中通过羧酸根离子的同性静电斥力,分子链由螺旋状伸展为棒状,从而提高水相的黏度;另一种是丙烯酸、甲基丙烯酸的共聚物,这种增稠剂本身显酸性,须用碱中和才能达到增稠效果,也称碱溶胀增稠剂<sup>[5]</sup>。

目前,研究较多的是以单一高分子增稠剂为基质制成的药用凝胶或凝胶化妆品,并考察其稳定性、释药性以及对皮肤的刺激性等<sup>[7-11]</sup>,但较少涉及增稠剂的选择及复配。本文根据单体的化学结构,分别以聚丙烯酸酯交联聚合物(Zen)、丙烯酸交联树脂(Carbomer 940)、丙烯酸羟乙酯二甲基牛磺酸钠共聚物(EMT-10)、丙烯酸羟乙酯二甲基牛磺酸铵共聚物(HMB)和丙烯酸羟乙酯二甲基牛磺酸钠均聚物(AVS)5种聚丙烯酸类增稠剂为对象,对单一增稠剂的增稠性和耐离子性进行分析,并对增稠性和耐离子性最好的2种增稠剂复配体系进行分析,以期水溶性高分子增稠剂的选择和复配提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

Zen(丙烯酸酯为单体的自聚物),法国赛比克公司;Carbomer 940(丙烯酸单聚物与季戊四醇交联共聚物),美国路博润公司;EMT-10(丙烯酸羟乙酯与牛磺酸钠交联共聚物)、HMB(丙烯酸羟乙酯与牛磺酸铵共聚物)、AVS(丙烯酸羟乙酯与牛磺酸钠的均聚物),德国科莱恩公司;氯化钠、氯化镁、三乙醇胺、柠檬酸,天津福晨化学试剂厂。SNB-2数显黏度计,上海方瑞仪器有限公司;GZ-120S悬臂式恒速强力电动搅拌机,上海固垒仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 增稠剂水溶液的增稠性测定

室温下,依次称取5种增稠剂于烧杯中,加蒸馏水充分溶胀(其中Carbomer 940加入适量三乙醇胺进行中和)配制成不同质量分数的增稠剂水溶液,使用数显黏度计分别测定其黏度( $\eta$ )。

#### 1.2.2 增稠剂水溶液的耐酸碱性能测定

为避免其他阴、阳离子的影响,使用三乙醇胺和柠檬酸饱和溶液调节增稠剂水溶液的pH。由于健康皮肤的pH=5.5~6.5,实验设定pH=2~11。根据1.2.1测定的黏度随增稠剂质量分数的变化,将5种增稠剂水溶液的黏度调整至相近的值以便于观察,调节pH,测定不同pH时5种增稠剂水溶液的黏度。

#### 1.2.3 增稠剂水溶液的黏度保留率及耐离子性测定

按照1.2.1的方法分别将5种增稠剂配制成质量分数为1.0%和1.5%的水溶液,测其黏度,记为 $\eta_{水}$ ,加入质量分数为0.1%的NaCl或MgCl<sub>2</sub>,测其黏度,记为 $\eta_{盐}$ 。参照文献[12]的方法计算黏度保留率( $\mu$ )。其中 $\mu = \eta_{盐} / \eta_{水} \times 100\%$ 。 $\mu$ 越大,表示增稠剂水溶液的耐离子性越好。

#### 1.2.4 复配增稠体系的耐离子性测定

按照比例称取增稠剂充分溶胀于蒸馏水中,搅拌均匀后依次加入不同质量分数的混合盐(NaCl与MgCl<sub>2</sub>质量比为1:1)。根据预实验,当混合盐的质量分数为0.2%时,增稠剂水溶液的黏度变化不明显,因此在混合盐质量分数为0%~0.2%范围内设置多个梯度,测其黏度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同增稠剂的增稠性

不同质量分数的5种增稠剂水溶液的黏度变化见图1。由图1可知,Carbomer 940的增稠效果最好,经三乙醇胺中和后,质量分数为0.5%时其水溶液黏度已超过1000 Pa·s;Zen的增稠性最差,质量分数为1.5%时其水溶液黏度依然没达到100 Pa·s;5种增稠剂水溶液的增稠性从高到低依次为:Carbomer 940 > AVS > HMB > EMT-10 > Zen。

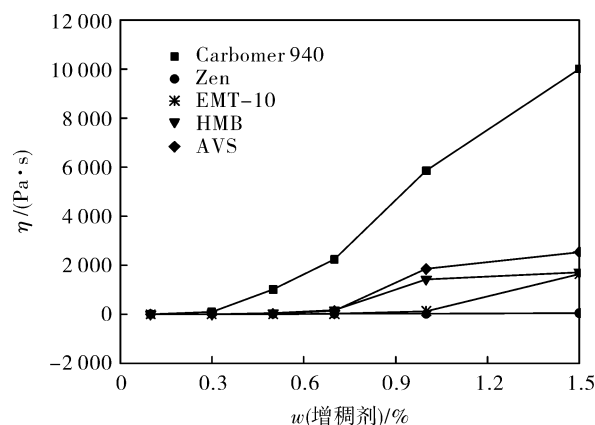


图1 5种增稠剂不同质量分数下的黏度

Fig. 1 Viscosity of five kinds of thickener at different mass fraction

## 2.2 pH 对增稠性的影响

5 种增稠剂水溶液的黏度随 pH 的变化关系如图 2 所示。由图 2 可知, Carbomer 940 水溶液的黏度受 pH 影响最大, 随着 pH 的增大黏度增加, 当 pH > 7.5 后黏度有所降低后趋于平缓。这是由于其增稠机理为碱溶胀增稠, 通过中和使其分子离子化并沿着聚合物

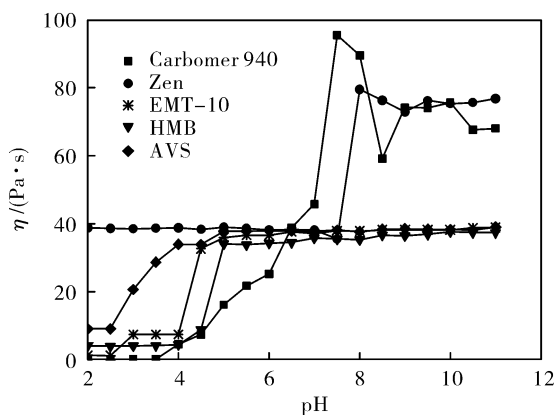


图 2 5 种增稠剂水溶液黏度随 pH 的变化关系

Fig. 2 Viscosity - pH value plots of aqueous solution of five kinds of thickener

的主链产生负电荷, 同性电荷之间的相斥促使分子伸直张开形成网状结构达到增稠效果<sup>[5]</sup>。Zen 水溶液的黏度在 pH = 2 ~ 8 时较稳定, pH > 8 时黏度迅速增加后趋于平缓, 由此推出自聚物 Zen 在酸性及中性环境下较稳定。EMT - 10、HMB 和 AVS 水溶液在 pH = 2 ~ 5 时黏度随 pH 的增大而增加, 而后趋于平缓。这是因为 EMT - 10、HMB 和 AVS 是由丙烯酸类单体与含金属离子的单体交联共聚或均聚而成, 这类增稠剂在中性和碱性范围内较稳定。

## 2.3 耐离子性分析

加入质量分数为 0.1% 的盐, 其中 NaCl 和 MgCl<sub>2</sub> 中增稠剂质量分数分别为 1.0% 和 1.5%。5 种增稠剂水溶液的黏度保留率结果见表 1。由表 1 可知, 其黏度保留率均低于 100%, 说明盐的加入降低了增稠剂水溶液的黏度。在 5 种丙烯酸类聚合物中, 自聚物 Zen 的耐离子性最好, 而含金属离子的共聚物 EMT - 10、HMB 和 AVS 的耐离子性较弱, Carbomer 940 的耐离子性最差。5 种增稠剂的耐离子性从高到低依次为: Zen > AVS > HMB > EMT - 10 > Carbomer 940。

表 1 5 种增稠剂水溶液的黏度保留率

Tab. 1 Viscosity retention rate of five kinds of thickener

增稠剂	加入 NaCl			加入 MgCl <sub>2</sub>		
	$\eta_{水}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\eta_{盐}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\mu/\%$	$\eta_{水}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\eta_{盐}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	$\mu/\%$
Carbomer 940	5 842.22	0.01	0	>9 999.99	0.01	0
HMB	1 430.08	1.36	0.095	1 714.72	55.62	3.244
AVS	1 842.01	9.24	0.502	2 535.62	115.64	4.561
EMT - 10	125.47	0.01	0.007	1 645.78	22.79	1.385
Zen	16.92	6.09	35.961	44.15	20.83	47.189

增稠剂在水中溶胀形成三维水化网络结构, 并撑起体系架构<sup>[13]</sup>。自聚物 Zen 可能由于其单体单一, 所形成的架构较稳定, 其耐离子性比共聚物好; 而在共聚物中, 除了 Carbomer 940 外, 其他增稠剂的质量分数从 1.0% 增加到 1.5% 时, 其水溶液加盐后的黏度保留率有所提高, 即随增稠剂质量分数的提高其耐离子性增强, 这可能与其它聚合物的单体加入了金属离子有关, 金属离子的加入增强了体系的耐离子性。

## 2.4 复配增稠体系的分析

### 2.4.1 增稠性

由 2.1、2.2 和 2.3 的实验结果可知, Carbomer 940 的增稠性最好, 但耐离子性最差; 而 Zen 的增稠性最差, 但耐离子性最好。为了得到增稠性和耐离子性都较好的增稠剂体系, 参考文献 [14] 的设计方法, 对 Carbomer 940 和 Zen 两种增稠剂进行复配。由 2.1 的

实验结果得出 Carbomer 940 在质量分数为 0.3% 时其水溶液黏度接近 100 Pa · s, 可满足凝胶化妆品的黏度要求, 因此设定 Carbomer 940 的添加量为 0.1%, 0.2% 和 0.3%, Zen 的添加量为 0.1%, 0.3% 和 0.5%, 考察二者复配在增稠性方面能否产生协同作用, 结果见表 2 (见下页)。

对表 2 的数据采用 Matlab 8.6 数学软件进行分析, 以 Carbomer 940 和 Zen 的质量分数  $x_1$  和  $x_2$  对增稠剂复配体系的黏度  $y$  作曲线, 得回归方程为  $y = -54.63 + 43 501.53x_1 + 7 640.17x_2$ ,  $P < 0.001$ , 有统计学意义, 说明 Carbomer 940 与 Zen 具有协同增稠性, 且 Carbomer 940 在体系中起主要增稠作用, Zen 在体系中起辅助作用。第 2 和 7 组增稠剂的总质量分数比第 11 组小, 但是该两组的水溶液黏度均比第 11 组大, 由此推测丙烯酸类自聚物和共聚物复配使用, 可以弥补自聚物在增稠性方面的不足; 第 7、8、9 和 10 组中,

表 2 增稠剂复配体系的黏度  
Tab. 2 Viscosity of blended thickeners

组别	w(Carbomer 940)/%	w(Zen)/%	$\eta$ /(Pa·s)
1	0.1	0.1	1.71
2	0.1	0.3	14.95
3	0.1	0.5	21.02
4	0.2	0.1	6.82
5	0.2	0.3	35.34
6	0.2	0.5	43.09
7	0.3	0.1	95.57
8	0.3	0.3	113.13
9	0.3	0.5	126.94
10	0.3	0	89.62
11	0	0.5	8.92

注:黏度为 3 次读数的平均值。

Carbomer 940 的质量分数为 0.3%, 水溶液的黏度随着 Zen 的质量分数增加而增加, 说明共聚物本身的增稠性也得到提高。

### 2.4.2 耐离子性

增稠剂复配体系中由于各组合质量分数不同, 其水溶液黏度相差较大, 很难通过观察曲线比较它们之间的差异。根据表 2 选择水溶液黏度相近的组合以及黏度相近的单一增稠剂, 按照 1.2.4 的方法加入混合盐, 测其黏度, 绘制增稠剂水溶液黏度 - 混合盐质量分数变化曲线图, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 增稠剂水溶液的黏度随盐质量分数的增大而降低。

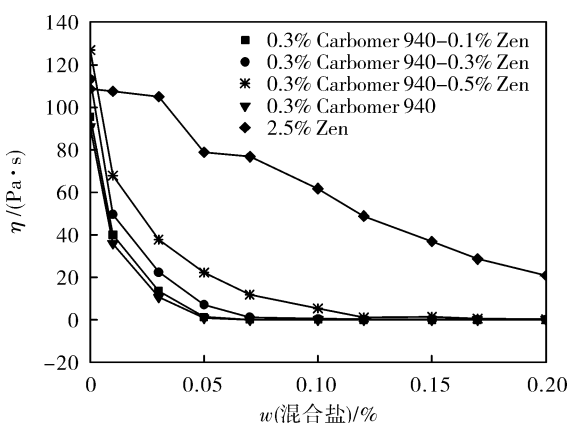


图 3 增稠剂水溶液黏度 - 混合盐质量分数变化曲线

Fig. 3 Viscosity - mass fraction of mixed salt plots of thickener aqueous solutions

以质量分数为 0.1% 的盐为例, 计算加盐后的黏度保留率, 结果见表 3。由表 3 可知, Carbomer 940 对复配体系的耐离子性起负效应, Carbomer 940 的比例越大, 体系的耐离子性越差, Zen 对复配体系的耐离子性起正效应, Zen 的比例越大, 体系的耐离子性越好。由此推测丙烯酸类自聚物和共聚物复配使用, 可以弥补共聚物在耐离子性方面的不足。

表 3 增稠剂复配体系的黏度保留率

Tab. 3 Viscosity retention rate of blended thickeners

w(Carbomer 940)/%	w(Zen)/%	$\mu$ /%
0.3	0	0.008
0.3	0.1	0.009
0.3	0.3	0.379
0.3	0.5	4.267
0	2.5	52.569

## 3 结论

以 5 种聚丙烯酸类增稠剂为研究对象, 考察了增稠剂水溶液的质量分数、pH 以及常见离子对其稳定性的影响, 为高离子凝胶化妆品配方设计提供参考。

1) 聚丙烯酸类增稠剂中, 自聚物的增稠性远不如共聚物, 在化妆品配方中以共聚物为基质可节省用量。

2) 自聚物的增稠性受 pH 影响较小, 在酸性和中性条件下稳定; 以碱溶胀为增稠机理的共聚物受 pH 影响较大; 其他含金属离子的共聚物在中性和碱性条件下较稳定。工程师可根据配方的酸碱度选择增稠剂。

3) 聚丙烯酸类增稠剂水溶液随离子的增加黏度均会下降, 其中 Carbomer 940 的耐离子性最差, 而自聚物 Zen 的耐离子性最好。将自聚物与共聚物复配使用, 可以得到增稠性和耐离子性都较好的增稠剂体系。

### 参考文献:

- [1] 张广求, 张美祥, 郑锦秀. 盐酸苯海拉明凝胶的制备及质量控制[J]. 中国药房, 2005, 16(14): 1065 - 1067.
- [2] 罗明生, 高天惠. 药剂辅料大全[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1993: 745 - 747.
- [3] 郭红叶, 伊博文, 闫小平, 等. 新型辅料卡波姆在凝胶剂中应用现状[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(17): 371 - 374.
- [4] 刘义, 高俊. 化妆品用增稠剂[J]. 日用化学工业, 2003, 33(1): 44 - 48.
- [5] 奚念朱. 药剂学[M]. 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 1994: 542.
- [6] 王曙东, 刘文雅. 凝胶剂的研究进展及应用概况[J]. 中国药业, 2010, 19(21): 1 - 4.
- [7] 张宁, 徐艳明, 祁永华, 等. 外用凝胶剂研究进展[J]. 黑龙江医药, 2010, 23(1): 92 - 93.
- [8] 连佳芳, 郝勇, 张林祺. 卡波姆及其在凝胶剂中的应用研究进展[J]. 白求恩医学院学报, 2008, 6(3): 162 - 163.
- [9] 李劲鸿. 复方银杏凝胶剂的研制及临床应用[J]. 中国药师, 2006, 9(10): 917 - 918.
- [10] 陈遥. 黄芩苷外用制剂透皮吸收及初步药效学研究[D]. 广州: 广东药学院, 2015: 29 - 31.
- [11] 周金凤. 具有抑菌作用的中药提取物筛选及应用研究[D]. 昆明: 云南中医学院, 2015: 28 - 32.
- [12] 侯笃冠, 何平, 谢洪泉. 高性能阴离子型增稠剂的合成及其性能研究[J]. 精细石油化工, 2001(4): 25 - 28.
- [13] 张远聪. 化妆品用聚丙烯酸钠增稠剂的合成及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2015: 7 - 9.
- [14] 李馨恩, 何秋星, 欧梓聪, 等. 化妆品用微生物源天然防腐剂的抑菌效能研究[J]. 日用化学工业, 2015, 45(11): 639 - 642.

(编辑: 杨 旭)