



普通高等教育“十二五”规划教材

乳剂化妆品 概论

郭清泉◎编著

COSMETIC PRODUCTS



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

教·育·出·版·中·心



普通高等教育“十二五”规划教材

乳剂化妆品 概论

郭清泉◎编著

COSMETIC PRODUCTS



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

教·育·出·版·中·心

图书在版编目 (CIP) 数据

乳剂化妆品概论 / 郭清泉编著. —北京: 中国石化出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-5114-1871-5

I. ①乳… II. ①郭… III. ①乳化剂—化妆品—高等学校—教材 IV. ①TQ658

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 282938 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 17.25 印张 320 千字

2013 年 6 月第 1 版 2013 年 6 月第 1 次印刷

定价: 40.00 元

前 言

化妆品是现代人类生活的重要组成部分,随着人们生活水平的不断提高,对化妆品需求越来越大,对化妆品的安全性、功效性要求也越来越高。乳剂、乳液类型化妆品针对人类的皮肤、毛发等生理结构组成和特点,既能起到保水、保湿的效果,又能减少油腻感,所以受到消费者的青睐,在整个化妆品品种组成中占据极其重要的位置。

广东工业大学化工系成立于1954年,其中精细化工专业是全国成立最早的3个精细化工专业之一,在长期发展中,在化妆品、涂料、净水剂、减水剂、高吸水性树脂等精细化学品方面形成了自己的特色和优势。笔者长期从事化妆品课程教学工作和乳液聚合的科研工作,对乳化原料、技术、工艺等在化妆品中的利用有一定的了解,同时笔者在工作中也感觉到全国、尤其是广东省对于化妆品专业人才的需求量相当巨大!

目前市面上关于化妆品的书籍很多,但多是从原料、生产工艺角度来对化妆品进行泛泛论述。还没有一本专门从乳化类型产品角度来专门论述乳剂化妆品的书籍。首先,乳剂、乳液类型化妆品品种占整个化妆品的90%,同时,乳剂类型化妆品也是化妆品生产中最复杂、科技含量最高、最容易出现问题的品种,所以有一本能从乳剂化妆品角度,专门详尽论述其乳化的相关原理、乳状液配方设计、油相原料、具体的乳剂化妆品品种、配方设计、生产工艺及质量控制的书籍,对从事化妆品专业研制开发的科技人员、生产人员,以及高等院校精细化工、应用化学等专业的师生都将会有非常大的帮助。

本书正是应对以上需求,在原有教材基础上,结合教学和行业实践,吸收大量专业人士的建议,并参考国内外有关书籍和文献,整理补充,编写而成!

本书共分六章。第一章首先详细介绍乳化的相关理论,这是乳剂类化妆品的理论基础,是进行乳剂类化妆品研究开发必须具备的前提;第二章介绍了乳状液的配方设计,如何设计和制备乳状液,这是乳剂类化妆品配方设计的理论基础;乳剂类化妆品就是油相原料、水和乳化剂构成的介观稳定体系,所以第三章介绍了乳剂类化妆品使用的油相原料和表面活性剂;第四章介绍具体的乳剂化妆品品种;第五章介绍乳剂类化妆品的工业化生产与质量控制;第六章介绍乳剂化妆品的常规检测方法。本书的6个章节息息相关,环环相扣,从整体上保证了对乳剂化妆品较完

整的介绍和论述。本书编写具体分工为:第一章,郭清泉;第二章,袁娟;第三章,郭秋兰;第四章,曾金华;第五章,王晓峰;第六章,陆瑶;附录,林典荣。同时袁娟对全书的内容整理做了许多工作,广东工业大学杜志云教授提出了很多宝贵意见,丹姿集团姜福全总经理、欧阳步青高级工程师、澳宝集团舒均中总经理等也提供了很多帮助。在此,对他们的大力支持和帮助,表示由衷的感谢!

限于编者水平有限,时间紧迫,书中难免出现缺点和错误,恳请读者批评指正!

编者
于广州大学城

目 录

第一章 乳化理论	1
第一节 基础知识	1
一、表面、界面和表面张力	1
二、表面自由能	5
三、润湿作用	5
第二节 乳化剂	9
一、乳化剂的结构与分类	9
二、胶束的形成和临界胶束浓度	11
三、胶束结构和性状	14
四、表面活性剂的亲水性亲油性和 HLB	16
五、乳化剂的增溶作用	20
六、乳化剂的选择	24
第三节 乳化作用	28
一、乳液的类型与鉴别	28
二、乳状液相的转换	31
三、乳状液的一般性质	33
四、乳化原理	34
五、乳状液的稳定性	36
六、乳状液的不稳定性	40
七、乳状液的制备	44
八、Pickering 乳化	48
九、多重乳状液、微乳状液和液晶乳状液	49
十、复配性能	55
第二章 乳状液配方设计	63
第一节 化妆品配方设计的基本原则	63
一、安全性	63
二、稳定性	72
三、配伍性	74

四、功效性	76
五、感观效果	78
第二节 乳状液的配方设计	78
一、经验法	79
二、HLB 法	80
三、有机概念图法	81
第三节 生产配方设计	83
一、成本定位准则	83
二、生产配方的设计及实例	84
 第三章 油相原料和常用表面活性剂	88
第一节 天然油性原料	88
一、简介	88
二、常用品种	91
第二节 矿物油性原料	114
一、简介	114
二、常用品种	114
第三节 合成油性原料	117
一、合成油性原料的简介	117
二、合成油性原料的常用品种	117
第四节 脂肪酸、脂肪醇、酯类	124
一、简介	124
二、常用品种	125
第五节 常用表面活性剂	134
一、简介	134
二、常用品种	137
 第四章 乳剂类化妆品	172
第一节 雪花膏	172
一、简介	172
二、原料组成	172
三、典型配方	173
第二节 冷霜	174
一、简介	174

二、原料组成	175
三、典型配方	175
第三节 清洁乳液和清洁霜	177
一、清洁乳液	177
二、清洁霜	180
第四节 润肤霜和乳液	184
一、简介	184
二、原料组成	184
三、典型配方	185
第五节 护手霜和乳液	187
一、简介	187
二、原料组成	187
三、典型配方	188
第六节 按摩膏	189
一、简介	189
二、原料组成	190
三、典型配方	191
第七节 粉底霜和粉底乳液(乳化状粉底)	192
一、简介	192
二、分类及原料组成	192
三、典型配方	193
第八节 发乳	195
一、简介	195
二、原料组成	196
三、典型配方	197
第九节 乳化香水	198
一、简介	198
二、原料组成	199
三、典型配方	199
第五章 乳剂化妆品的生产与质量控制	201
第一节 生产工艺	201
一、工艺类型	201
二、工艺技术	203

第二节 生产设备	208
一、乳液生产设备	208
二、其他设备	213
第三节 质量控制	216
一、乳化化妆品常见的质量问题	216
二、水的要求	216
三、各类乳剂化妆品的质量控制	217
第六章 乳剂化妆品的检测与质量标准	223
第一节 黏度测定	223
一、brookfield 黏度计	223
二、毛细管黏度计	224
第二节 乳化能力特性测定	228
一、表面张力	228
二、起泡能力及泡沫的稳定性	242
三、乳化力	246
四、润湿力	248
第三节 乳液稳定性测定	252
一、加速老化法	253
二、离心法	253
三、Zeta 电位判断	254
第四节 乳剂化妆品的质量标准	255
一、雪花膏(QB/T 1857—2004)	255
二、冷霜	256
三、清洁乳液和清洁霜	257
四、润肤霜和润肤乳液	257
五、护手霜和护手乳液	259
六、按摩膏	259
七、粉底霜和粉底乳液	260
八、发乳	260
九、乳化香水	261
附录 化妆品产品包装外观要求	263

第一章 乳 化 理 论

第一节 基础知识

一、表面、界面和表面张力

(一) 表面、界面和表面张力

习惯上,将其中一相为气相的界面称为表面,其他的称为界面。物质表面层的分子与内部分子相比,其周围的环境不同:内部分子所受到的周围邻近相同分子的作用是对称的,各个方向的力可以彼此抵消;而表面层的分子受到的作用力是不对称的。例如,在气-液表面,因为气、液两相密度差别较大,表面分子受到来自液相分子的吸引力较大,而气体分子对表面分子的引力很小甚至可以忽略不计,其结果是表面层分子要受到指向液体内部的拉力,导致表面层分子有向液体内部迁移、液体表面积自动收缩的倾向,如图 1-1 所示。

如果想扩大液体的表面积,即把一些分子从液体内部移到表面上,就必须克服液体内部分子间的作用力。可以从力学角度来考虑液体表面的自动收缩能力。如图 1-2 所示,用金属丝或玻璃丝弯成方框,其中一个边可以自由移动,并在此方框内形成液体膜(如肥皂液膜)。如果阻止液膜自动收缩必须在右边可移动的框上施加适当的外力 F 。此时,活动边框同时受到和外力 F 大小相等、方向相反的作用力。结果表明,外力 F 与边框的长度 L 成正比,所以, F 可表示为

$$F = 2L\sigma \quad \sigma = F/2L \quad (1-1)$$

式中该液膜有两个表面(正反两个面受力),总长度为 $2L$; σ 为比例系数,它是引起液体表面收缩的单位长度上的力,通常称为表面张力,其单位为 N/m ,

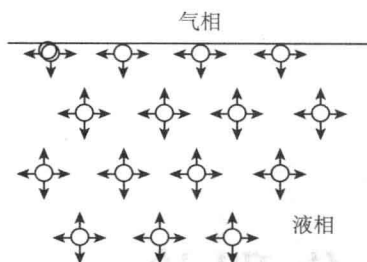


图 1-1 分子在液体内部和在表面的受力

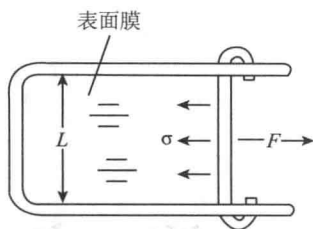


图 1-2 液膜的表面张力

方向是垂直于液膜边沿或与液体表面相切而指向表面中心或液体内部。表面张力 σ 是强度性质,其值与物质的种类、共存的另一相的性质以及温度和压力等因素有关。如果共存的两相为互不相溶的液体或者液体与固体时,作用在液-液或液-固界面上的张力,一般称为界面张力。纯液体的表面张力是指纯液体与含有其饱和蒸气的空气相接触而言的。

在一定温度、压力条件下,纯液体的表面张力是一个定值。溶质和纯液体(例如水)形成溶液,溶液的表面张力不仅与温度、压力有关,还与溶液的种类和浓度有关。在水溶液中,表面张力的变化一般有三种类型。

① 溶液的表面张力随溶质浓度的增加而增大(近似直线关系)。如图 1-3 中曲线 1。这类溶质有 NaCl、 KNO_3 等无机盐、难挥发性的酸或碱、蔗糖、甘露醇等多羟基有机物等。此类物质如 NaCl,它们与水发生强烈的水合作用,趋向于把水分子拉入溶液内部,此时在增加单位表面积所做的功中,还必须包括克服静电引力所消耗的功,使表面张力升高,这类物质被称为非表面活性物质。

② 在稀溶液中能明显地降低水溶液的表面张力。在浓度较稀时表面张力降低较快;随浓度增加此趋势减小。如图 1-3 中曲线 2。这类物质有短链醇、醛、酮、酸、醚、酯和胺等极性有机物。例如乙醇,是由较小的非极性基团与极性基团或离子组成的,它们和水的作用较强,很容易吸附到表面,从而使溶液的表面张力下降,使 $\Delta G < 0$,体系更稳定。

③ 很少量的溶质就能显著地降低溶液的表面张力,到一定浓度之后,再增大用量,表面张力不再有明显改变。如图 1-3 中曲线 3。这类物质有碳原子数大于等于 8 的长直链有机酸的碱金属盐、磺酸盐、硫酸盐、苯磺酸盐、有机胺盐等,如十二烷基硫酸钠,常用的肥皂、洗涤剂等,这类物质被称为表面活性物质或表面活性剂。

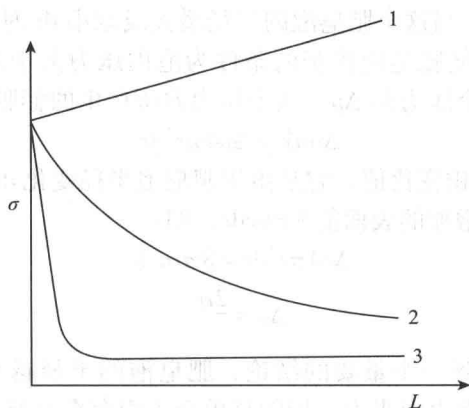


图 1-3 水溶液表面张力与浓度的关系

(二) 弯曲界面现象

由于液体存在表面张力，液体表面常常成弯曲状，为此对液体的性质产生重要的影响。肥皂泡的膨胀液面弯曲的特性通常用曲率（curvature）来描述。曲线在任何点的曲率等于与该点相切之圆的半径的倒数。 R 叫做曲线在该处的曲率半径。曲面上任何点的曲率则为曲面在此点的一对正交平面与该曲面截口中两条曲线的曲率之平均值。通常，凸液面的曲率为正值，凹液面的曲率为负值，平液面的曲率为零。下面我们讨论的弯曲液面下的附加压力和液滴的蒸气压均与表面能（表面张力）和液面的曲率有关。

(1) 液体压力和曲率的关系——Laplace 公式 现在让我们来讨论肥皂泡的情形。如果不考虑重力场对肥皂泡的作用，泡总是呈球形的。对于任何一个给定的体积值来讲，球形是表面积最小的。假设肥皂泡的半径为 r （图 1-4），它的

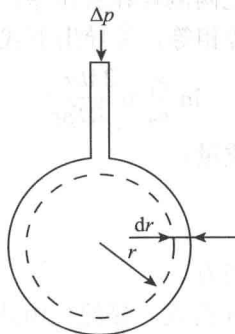


图 1-4 肥皂泡的膨胀

总表面能值为 $4\pi r^2 \sigma$ 。当这个肥皂泡的半径增大或减小 dr 时, 它的总表面能就要增大或减小 $8\pi r \sigma dr$, 使肥皂泡扩张的条件为泡内压力大于泡外压力。即在肥皂膜的内外两侧存在一个压力差 Δp 。这个压力差所产生的膨胀功为

$$\Delta p dV = \Delta p 4\pi r^2 dr \quad (1-2)$$

dV 为肥皂泡的体积变化值, 它是由于肥皂泡半径变化 dr 而引起的。平衡时, 此膨胀功必然等于新增加的表面能 $8\pi r \sigma dr$, 即:

$$\Delta p 4\pi r^2 dr = 8\pi r \sigma dr \quad (1-3)$$

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (1-4)$$

从式 (1-4) 得到一个重要的结论, 肥皂泡的半径越小, 泡膜两侧的压差越大。应当指出, 通常表面张力, 指的是单个表面存在时所采用的数值。对于上面所讨论的肥皂膜与肥皂泡而言, 均含有两个表面, 因此, 在应用上列有关式子计算时, 要采用 2σ 以代替式中的 σ 。当然, 对于单一表面的情形 (例如液滴、固态粉料等), 计算时不要作这种替代。

式 (1-4) 是针对球形表面而言的压差计算式。对于一般的曲面, 即当表面并非球形时, 压差的计算式有所不同。一般地讲, 描述一个曲面需要两个曲率半径之值。因此一般曲面的压差计算公式为:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-5)$$

式中 R_1, R_2 ——两个曲率半径。

式 (1-5) 常称之为 Young - Laplace 方程。当曲面为球形时, R_1 与 R_2 相等, 即可由式 (1-5) 得到式 (1-4); 当曲面为平面时, R_1 与 R_2 均为无穷大, Δp 的值为零, 即平表面两侧无压差存在。

(2) 蒸气压与曲率的关系——Kelvin 公式 在一定温度下液体有一定的饱和蒸气压。液体平液面的两边没有压差, 平面液体的饱和蒸气压就是通常的蒸气压 p_0 。可是球形液体弯曲表面之两侧存在着压差。因此, 对于球形液体的气液平衡而言, 由两相中组分的化学势相等, 可导出下式:

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2M\sigma_{lg}}{RTpr} \quad (1-6)$$

式中 M ——液体的相对分子质量;

ρ ——液体的密度;

r ——液滴的半径;

σ_{lg} ——液气两相的界面张力。

式 (1-6) 是著名的 Kelvin 公式。显然, 由式 (1-6) 可知, 液滴半径 r 越小, 与之平衡的蒸气压 p_r 越大。当 $r \rightarrow \infty$ 时, $p_r = p_0$ 。Kelvin 公式亦可用于固体在液体中的平衡溶解度。

二、表面自由能

由图 1-2, 表面分子受到液体内部的拉力, 并有向液体内部迁移的趋势, 所以液相表面有自动缩小的倾向。从能量的角度, 要将液相内的分子移到表面, 需要对它做功, 即表面功。也可以从能量角度来看液体表面积自动收缩的现象。设图 1-2 中液膜处于平衡 (静止) 状态, 若增加一无限小的力 F 使右边的框移动 dx 距离, 同时液膜面积增加 $dA = 2f dx$, 此过程对体系所做的功 W 为:

$$W = F dx \quad (1-7)$$

由式 (1-7) 可得:

$$W = 2L\sigma dx = \sigma dA \quad (1-8)$$

式 (1-8) 说明, σ 也是使液体增加单位表面积时所需的可逆功。显然液膜收缩时就会对外做功, 也就有同样大小的能量释放出来。因此, σ 也是表面过剩自由能, 又称比表面自由能, 简称表面自由能。此时 W 的单位为 J/m^2 。

应当指出, 同种物质的表面张力与表面自由能在数值上相等, 但单位不同, 物理意义亦不同。因表面张力更直观, 故较为常用。

不同物质的表面能 (表面张力) 不同, 表面能 (表面张力) 数值随温度而变化。同一物质处于液态和固态时, 它的表面能也是不相同的。由于液体结构与固体结构的特点差别很大, 因而它们的表面特点也差别很大。处于液体表面的分子受到一种垂直指向液体内部的合引力, 表面越小则这类分子的数目就越少, 系统的能量也相应地越低。于是, 液体的表面有自行缩小的趋势, 我们可以把这种趋势视为表面分子相互吸引的结果。这就如同在液体表面形成了一层拉力膜, 此拉力是与表面平行的。它的大小表示了表面自行缩小趋势的大小, 它就是我们所说的表面张力。要使液体表面增大就必须消耗一定数量的功, 所消耗的功便转化为表面能。

三、润湿作用

润湿 (wetting) 是指在固体表面上一种流体取代另一种与之不相混溶的流体的过程。因此, 润湿作用必然涉及三相, 其中两相是流体。常见的润湿现象是固体表面上的气体被液体取代的过程。润湿是最常见的现象之一, 也是人类生活与生产中的重要过程。润湿现象是固体表面结构与性质、液体的表面与界面性质以及固液两相分子间相互作用等微观特性的宏观表现, 通过润湿现象的研究提供不易得到的固体表面性质是非常重要的。

(一) 润湿过程

润湿过程可以分为三类：沾湿（adhesion）、浸湿（immersion）和铺展（spreading）。它们涉及的界面变化有所不同，各自在不同的实际问题中起作用。下面分别讨论这些过程的实质及自动进行的条件。

(1) 沾湿指液体（ l ）与固体（ s ）从不接触到接触，变液—气界面和固—气界面为固液界面的过程（图 1-5）。

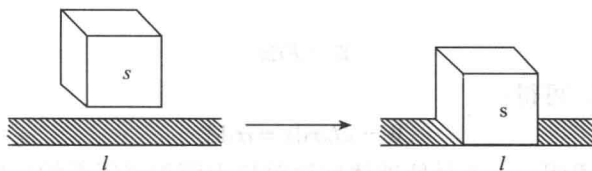


图 1-5 沾湿过程

设形成的接触面积为单位值，此过程中体系自由焓降低值（ $-\Delta G$ ）应为

$$-\Delta G = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl} = W_a \quad (1-9)$$

式中 σ_{sg} ——气固界面自由能；

σ_{lg} ——液气界面自由能；

σ_{sl} ——固液界面自由能。

W_a 是粘附过程体系对外所能做的最大功，也就是固体与液体自交界拉开，外界所需做的最小功。根据热力学第二定律，在恒温恒压条件下， $W_a > 0$ 的过程为自发过程。这也就是沾湿发生的条件。

(2) 浸湿指固体浸入液体中的过程。把固体颗粒溶入水中，或把水中的小颗粒萃取到有机相中，都是浸湿过程。固体浸入液体中的过程的实质是固气界面为固液界面所代替，而液体表面在过程中并无变化，如图 1-6 所示。

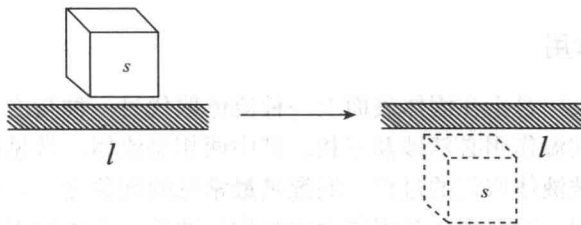


图 1-6 润湿过程

在浸湿面积为单位值时，此过程的自由焓降低值为：

$$-\Delta G = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = W_i \quad (1-10)$$

W_i 称为浸润功, 它反映液体在固体表面上取代气体 (或另一种与之不相混溶的流体, 例如把水中的小颗粒萃取到有机相, 油在固体表面取代了水) 的能力, $W_i > 0$ 是浸湿过程能否自动进行的判据。

(3) 铺展是指在固体基底上均匀地形成一液体薄层。这时不仅要求液体能附着于固体表面, 而且希望能自行铺展成为均匀的薄膜。铺展过程的实质是以固液界面代替气固界面的同时还扩展了气液界面 (图 1-7)。

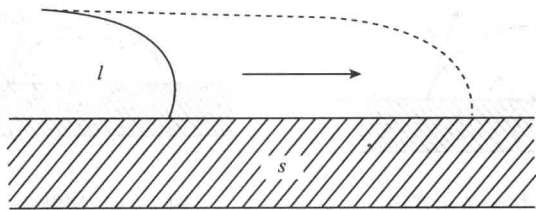


图 1-7 液体在固体上的铺展

当铺展面积为单位值时体系自由焓降低为

$$-\Delta G = \sigma_{sg} - \sigma_{lg} - \sigma_{sl} = S \quad (1-11)$$

S 称为铺展系数。在恒温、恒压下, $S > 0$ 时液体可以在固体表面上自动展开, 连续地从固体表面上取代气体。只要用量足够, 液体将会自行铺满固体表面。将式 (1-10) 与式 (1-11) 结合可得

$$S = W_i - \sigma_{lg} \quad (1-12)$$

此式说明若要铺展系数 S 大于 0, 则 W_i 必须大于 σ_{lg} 。粘附张力体现了固体与液体间粘附的能力, 用符号 A 来代表

$$A = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (1-13)$$

三种润湿过程自发进行的条件皆可以用粘附张力 A 来表示:

$$W_a = A + \sigma_{lg} > 0 \quad (1-14)$$

$$W_i = A > 0 \quad (1-15)$$

$$S = A - \sigma_{lg} > 0 \quad (1-16)$$

由于液体的表面张力总是正值, 对于同一体系必有 $W_a > W_i > S$, 故凡能自行铺展的体系, 其他润湿过程皆可自动进行。因而常以铺展系数 S 作为体系润湿性指标。从上述内容应该得出一个结论: 根据有关界面能的数值可判断各种润湿过程是否能够自行发生; 如不能, 则可以通过改变相应的界面能的办法来达到所需的润湿效果。

(二) 接触角和润湿方程

将液体滴在固体表面上, 液体因铺展而覆盖固体表面, 或形成一液滴停在其

上如(图1-8,图1-9),随体系而异。所形成液滴的性状可以用接触角来描述。接触角是在固、液、气相交界面处,自固液界面经过液体内部到达气液界面的夹角,以 θ 表示。平衡接触角与三界面自由能之间有如下关系:

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \theta \quad (1-17)$$

此式称为杨氏方程,亦称润湿方程。习惯上将 θ 定为润湿与否的标准。 $\theta > 90^\circ$ 为不浸湿, $\theta < 90^\circ$ 为沾湿。平衡接触角等于0或不存在则为铺展。

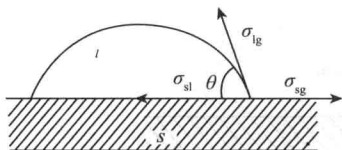


图1-8 接触角示意图

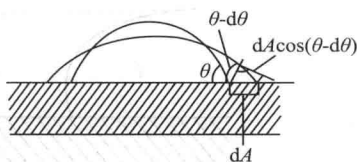


图1-9 接触角与界面能

(三) 毛细管的液体

将毛细管插入液体中,会有液体在管中上升或下降的现象。若液体能很好地润湿毛细管壁,则毛细管内的液面呈凹面。根据前面讨论的弯曲界面现象,凹液面下方液体的压力应比同样高度具有平面的液体的压力低,因此液体将被压入毛细管内使液柱上升,直到液柱的静压 ρgh (ρ 为液体的密度)与曲界面两侧压力差 Δp 相等即达平衡,此时:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \rho gh \quad (1-18)$$

式中 σ ——液体的表面张力;

R ——液面的曲率半径。

R 和毛细管半径 r 之间的关系为 $R = \frac{r}{\cos \theta}$ (为润湿角),将此关系代入式(1-18),得

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \quad (1-19)$$

显然,若 $\theta = 0$,则简化为 $h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$,将此式变形为 $\sigma = \frac{1}{2} \rho g h r$,就可利用毛细管法测定液体的表面张力 σ 。若不为0,须先测得润湿角,然后才能得到表面张力 σ 。

同样,若液体不能润湿管壁,则毛细管内的液面呈凸面。 $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$, h 为负值,即凸液面下方液体的压力比同高度具有平面的液体中的压力高,所以管内液体反而下降,下降的深度大也与 Δp 成正比。

前面讨论 Kelvin 公式时,得到液滴半径 r 越小,与之相平衡的蒸气压 p_r 越