

化妆品生产 新技术新工艺新配方 与国际通用

管理标准实用手册

HUA ZHUANG PIN SHENG CHAN XIN JI SHU XIN GONG YI XIN PEI
FANG YU GUO JI TONG YONG BIAO ZHUN SHI YONG SHOU CE

化妆品生产新技术新工艺新配方 与国际通用管理标准实用手册

主编 缪 勇 臧广州

(第二卷)

工业学院图书馆
藏书章

2004年4月

第二章 表面活性剂应用技术

第一节 化妆品对表面活性剂的特殊要求

一、对表面活性剂的功能性要求

化妆品（或称为个人皮肤护理用品）都是为某一特殊的用途而设计的，理所当然必须具备有某种特别的功能。实际上，化妆品就是带有鲜明使用要求的专用化学品。为了满足其使用要求，也即为了让化妆品具有突出的功能性，在原料的选择和配方的组合方面就应该有特别的要求。其中表面活性剂作为起显著作用的关键原料，其功能性显得格外重要。

以洗发香波为例，最基本的功能自然是清洗和去油污，也就是说要洗得干净，能够将皮肤分泌物、灰尘、污垢、汗渍以及吸附在头发上的异味等统统去除干净。如果单单只需要达到这个目的，那么选择表面活性剂的事就变得非常简单，可以根据有关的理化性质和分析测试数据，采用去油、去污力特强的表面活性剂品种，像洗衣粉中普遍采用的烷基苯磺酸钠（LAS）、 α -烯基磺酸钠（AOS）等，或者脂肪酸盐（肥皂）等就可以满足要求了，而且价格还特别便宜。不幸的是，这是完全行不通的。

稍具常识的配方设计技术人员都知道，如果真是选用了上述品种的表面活性剂作为主活性物，配制出来的洗发香波将对消费者的头发造成灾难性的影响——头发洗后干燥失水没有光泽，板结缠绕难以梳理，长期使用还会变粗变硬，容易脱落，对皮肤和眼睛都有刺激性。

因为，清洗力强、能够去油去污仅仅是洗发香波这种头发护理用品的一个最起码的功能，尚有其他若干个特殊的功能必须要同时满足才能称得上是好的产品。事实上，市场上各种不同品牌不同档次的洗发护发用品的根本区别也就在于其具备的其他功能的优劣。消费者，尤其是留有长长秀发的女性消费者，要求用香波洗发之后头发必须易于梳理，干后能够松散飘逸，摆动自如。显然，使用烷基苯磺酸钠之

类阴离子表面活性剂是难以达到这种要求的（添加其他护发原料另当别论），而改用具有抗静电、柔软功能的两性离子表面活性剂或者某些阳离子表面活性剂比较容易满足上述要求，如甜菜碱、咪唑啉等。

消费者对洗发香波的另一功能性追求是不伤头发，而且要油润亮泽。除了在配方设计上特意添加相应的添加剂，例如硅油、某些植物油脂或从植物中提取的胶原蛋白、维生素、多糖等保湿剂之外，对所选择的表面活性剂的去油性、碱性、去垢等功能有特定的要求。去油性弱者自然是洗不干净，太强的话也不行，容易造成头发干硬、失去光泽，甚至发脆断裂。这样就算多用添加剂护发也难以弥补。应该选择比较“温和”的表面活性剂品种；比如烷基糖苷（APG）等。

再以润肤霜为例。除了提供适当的油分和营养成分润泽皮肤这个基本的功能性要求之外，还会有其他一些特定的要求。

在崇尚自然的今天，人们出自生理和心理的考虑，更加倾向于减少使用合成的化学品而转向所谓“绿色”的化学品。一般认为，采用石油化工产品为基础的各种化学合成表面活性剂，不但具有一定的刺激性，对皮肤的素质存在潜在的影响（部分品种因为脱脂力较强甚至可能伤害皮肤，造成皮肤干燥、开裂、老化、过敏红肿等不良后果），而且残留物不易生物降解，残留时间长，不符合环保的要求。在此背景下，具有“环保”概念的绿色表面活性剂就应运而生。如果在润肤霜的配方设计中需要考虑绿色概念，我们可以选择具有这方面功能的表面活性剂品种，例如APG、卵磷脂、氨基酸衍生物和硬脂酸单甘油酯等品种，它们中有的直接从天然物中提取得到，有的是用天然物经过改性而制成的，比化学合成物更加安全和环保，符合上述功能性要求，可以应用在要求较高的润肤霜中。

另一方面，随着人们生活水准的不断提高，对润肤霜的功能性要求更加苛刻，除了传统的润湿、保水功能之外，还要求增添皮肤营养成分，特别是一些具有生理活性的动植物提取物更受到人们的喜爱。像羊胎素、多糖、蛋白质、天然V_E、V_C、超氧化歧化酶（SOD）、透明质酸、人参提取液、天然芦荟汁，甚至牛奶、蜂蜜等添加物越来越多地出现在润肤产品中。这些天然物质的共同特征之一是比较“娇嫩”，在配制膏霜的过程中容易受热或受酸碱作用而失去其生理活性，或者变色变味而影响产品质量。为了保护这些天然物质，最大限度地保存其生理活性，就必须使用具有低温乳化功能或者自乳化功能的表面活性剂，使得乳化均质过程能够在常温下进行。通常靠单一成分的表面活性剂难以完全满足这种要求，所幸的是市场上已经有很多专门为此而设计的、由多种表面活性剂复配而成的自乳化剂和中低温乳化剂，用于上述目的具有令人满意的效果。

再有，目前时尚的润肤用品都趋向于透明的质地，透明的润唇膏、透明的润肤

霜、透明的去斑霜以及透明眼部护理霜等层出不穷。要配制该类膏霜当然要求使用具有透明功能的表面活性剂，例如卡波（一种高分子材料），汽巴公司出品的 SC96 以及复合乳化剂 338 等。

通过上面的例子，我们可以看出不同的化妆品由于性能、功效、剂型以及所选用的添加物质不同，往往都对所使用的表面活性剂有特殊的功能要求。配方设计人员应该充分认识到这一点，对常用的表面活性剂的一般性能和特别性能有透彻的了解，灵活地加以搭配使用，以最大限度地发挥其功效，满足各种化妆用品的苛刻要求。而作为表面活性剂的开发人员，也应该认真研究新型化妆品的特点，广泛深入地了解其功能性要求，研制出更多更新的表面活性剂，为新型化妆品的开发提供更加广阔的舞台。

二、对表面活性剂的纯净度要求

化妆品的内在产品质量、外观形态以及功效性能等与所使用的表面活性剂的纯净度息息相关。

纯净度包含三方面的概念，即杂质含量、有效物含量和单一组分纯度。

1. 杂质含量

杂质含量就是人们通常所指的物料纯净度。化妆品是直接与人皮肤接触的产品，对其品质的要求理所当然应该很高。当所用的原材料含有各种杂质的时候，会对化妆品的质量产生致命的影响。

使用卡波类表面活性剂做增稠剂配制而成的啫喱状膏霜，具有透明的外观，尤其在产品当中加入悬浮状的彩色小珠、晶体或鼓入气泡后，产品显得更加美观，有很好的卖相，目前很多品牌的膏霜产品都采用这种形态。可是，如果在所使用的原材料中混有少量的无机盐杂质时，原来富有弹性的膏体会在短时间内化为一滩清水！

配制膏霜乳液类产品所使用的阴离子表面活性剂大多数是由脂肪酸或磺酸、磷脂酸等经中和反应而制成的。如果在制造过程中反应不彻底，残留有少量的游离酸时，它们将慢慢地扮演潜在杀手的角色。随着时间的延长，化妆品中残留的酸轻者会使膏霜变色、乳化体遭到破坏，发生酸败，导致产品变质，严重者可能对人体的皮肤造成损害，带来安全性问题。

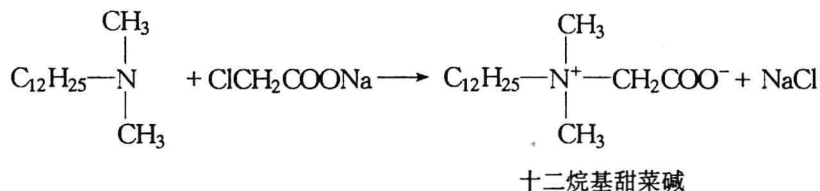
重金属含量是十分敏感的问题，因为微量重金属会在人体内沉积下来并且有累积作用，逐步影响人的身体健康。按照国家有关部门颁发的质量标准，化妆品产品中的重金属总含量一般不能大于 0.0002%。要达到这个要求，所使用的原材料中重

金属的含量必须严格控制。人们往往把精力放在提高单一种原料的质量上，注意控制重金属含量不超出 0.0002%。但是这其实远远不够，一个容易被忽略的问题是重金属的叠加。化妆品产品通常都是由七八种到十多种原材料配制而成的，就算每一种原材料都达到重金属含量的质量要求，把它们加到一起就有可能超出标准。所以严格控制每一种原材料的重金属含量在尽可能低的水平之下是非常重要的。

2. 有效物含量

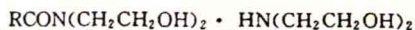
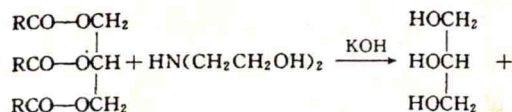
生产厂家在选择和使用表面活性剂的过程中很重视它的含量问题，但是有可能忽略了固含量与有效物质含量的区别。固含量高不等于有效物含量就高。对于液体或浆状的表面活性剂，例如市面上普遍使用的 AES、CAB-35、6502 等，都含有不同程度的水分。固含量指的是这类物质中除了水分和其他溶剂、挥发性成分以外的剩余物的数量，它反映的是各种固体成分（其实应该还包括在常温下呈液态的化学物质）的总和。问题在于这些固体成分并不都是有用的表面活性剂，不排除其中会有一部分不是表面活性剂的固体物质存在。这些无效成分可能是在制造表面活性剂过程中产生的、很难分离的副产物，也可能是为了使产品保持稳定而有意加进去的物质，又或者是其他增溶剂之类物质。它们的存在一般不会影响表面活性剂的使用性能，但是它们占据了一定的质量分数，会造成表面活性剂实际投料量的不足，使配方比例失调。

可以用十二烷基甜菜碱（商品 BS-12）来做说明。十二烷基甜菜碱通常是以十二烷基二甲基叔胺为原料，与氯乙酸进行烷基化反应生产出来的：



得到的产物是十二烷基二甲胺基乙酸盐和氯化钠的混合物。虽然在反应后期会采取措施将氯化钠从溶液中沉淀下来，但受溶解度的限制，单靠简单的操作是很难将氯化钠去除干净，所以作为洗涤剂原料的烷基甜菜碱（商品 BS-12）通常都含有几个百分点的氯化钠。商品 BS-12 的标称固含量是 35%，而实际含十二烷基二甲胺基乙酸盐有效物约 30%。使用时要考虑实际含量，在配方中做适当调整。

烷基醇酰胺（商品 6502）也有类似的情况。商品 6502 其中一种生产工艺是油脂直接胺化法。使用椰子油、棕榈油等植物油脂为原料，直接加入过量二乙醇胺，在氢氧化钾等强碱催化下加热反应，一步生成烷基醇酰胺：

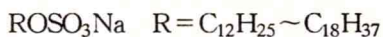


采用该工艺生产的烷基醇酰胺中不可避免地含有副产物甘油、过量的二乙醇胺和残余的氢氧化钾，产品的固含量至少包含这四种化学物质，而其中真正有表面活性的物质只有烷基醇酰胺。在这类产品中固含量与有效物质含量之间存在很明显的差别。

3. 单一组分纯度

单一组分纯度是最容易被人们忽略的问题。我们平常使用的表面活性剂产品其实往往都含有多种结构相同但分子量存在差异的化学成分，虽然它们都是表面活性剂，都是有效物质，但从化学品的角度来说仍然是一种混合物而不是纯净物，表现在理化性能上与单一组分的纯净物质还是存在一定差异。

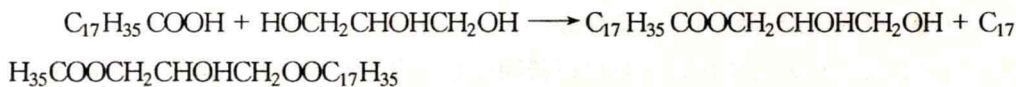
脂肪醇硫酸钠就是一个典型的例证，其分子通式是：



一般脂肪醇硫酸钠中的烷基 R 是 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 碳链的混合物。这些结构类似的物质都是阴离子表面活性剂，都具有发泡、乳化、润湿、渗透、吸附、分散等作用，用于配制洗涤剂都具有比较好的功效。不过深入的研究结果表明这些结构类似物的性能的确存在差别。其中碳链长度为 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{14}$ 的饱和烷基产物具有特别良好的发泡性能，而且耐硬水性能显著，通常作为发泡剂使用更加合适；而碳链长度为 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18}$ 的不饱和烷基产物性质却相差较大，其去污作用突出但发泡性较差，甚至被有意添加到低泡洗衣粉里作为消泡剂使用。研究人员和生产管理人员在配方设计过程和实际生产过程中不得不考虑这些细微的性能区别，在成本许可的情况下应该尽量选择使用成分单一的原材料，保证产品具有配方设计的功能。

新型表面活性剂烷基糖苷 (APG) 也有类似情况。

还有另一种情况，某些表面活性剂本身性能非常突出，但与其类似物混合在一起时性能会被明显削弱。如单硬脂酸甘油酯，它是一类很不错的乳化剂，在食品工业和化妆品生产中有着广泛的应用。化学合成的单硬脂酸甘油酯由硬脂酸与甘油直接通过酯化反应来制备：



由于甘油分子带有 3 个羟基，不管如何控制硬脂酸与甘油投料的摩尔比，除了目标产物单硬脂酸甘油酯以外，不可避免会生成一部分双硬脂酸甘油酯和三硬脂酸

甘油酯。产品中如果混有后两种副产物，单硬脂酸甘油酯的乳化能力将大打折扣。所以现代工业生产中已经逐步使用分子蒸馏先进工艺来提纯反应混合物，使产品中单硬脂酸甘油酯的含量达到 98% 以上。相对单一的成分保证了其具有卓越的乳化性能。

三、对表面活性剂的稳定性要求

稳定性是化妆品对表面活性剂的一个最基本的要求。

从供广大人民群众使用的日化产品的制造、贮存、销售以及使用的角度来说，稳定性可以说是一个最重要的要求。日化产品的流通面很广，使用地域、使用环境、使用时间、使用方法等千变万化，通常是无法一一预料得到的，所以产品要经受得起各种苛刻条件的考验才能在市场上流通。产品一旦失去了稳定性，例如膏霜类产品变粗、冒油和变色，乳液类产品破乳、分层，水剂出现浑浊甚至析出沉淀，粉剂吸潮结块等，产品基本上就算报废了，一般都不能再使用，就算强行使用，其原有功能也很难发挥出来。

很显然，化妆品的稳定性与所使用的原材料的性质密切相关。尤其是在膏霜乳液制造过程中起关键作用的表面活性剂，如果性能发生变化，将对化妆品产品产生灾难性的影响，其影响力和破坏效果要比其他原料强烈得多。

一般来说，现在在市场中销售的表面活性剂产品应该都是稳定的，不过应该给这个结论加上一个前提——在它单独存在的时候。事实上，任何一个应用配方都不可能都是单组分的，表面活性剂总要跟其他成分配伍使用，处在不同的酸碱条件下，在制造、贮存和使用过程中要遇到温度的频繁变化，产品也要经受气候变化的考验。在如此复杂的情况下，很多表面活性剂的稳定性有可能产生问题，影响到化妆品产品的质量。

以下是一些需要特别考虑的稳定性问题。

1. 配伍稳定性

一般来说，离子类型相同的表面活性剂可以互相复配使用，不会引起稳定性问题。例如，在个人清洁护理用品（沐浴露、洗发水、洗手液）配方中，阴离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠（AES）经常与脂肪醇硫酸盐（AS）、 α -烯基磺酸盐（AOS）等同时配合使用，两者性能互补，泡沫丰富，洗涤力强，对皮肤的伤害也比较轻，发挥很好的作用，而且可以长期存放不发生化学变化。非离子表面活性剂的兼容性也非常好，可以方便地与其他离子类型的表面活性剂同时配合使用。像某些头发护理产品，选择阳离子表面活性剂作为活性物，利用其杀菌作用帮助去除

头屑并且止痒,利用其抗静电作用令头发松散飘逸,容易梳理,效果非常好。可惜美中不足的是阳离子表面活性剂的洗涤力、发泡力、乳化力、渗透力等都比较弱,单独使用满足不了清洁的需要。在实际的产品中往往加入洗涤力、发泡力显著的非离子表面活性剂进行复配,补偿阳离子表面活性剂的不足,得到综合性能突出的产品。在这类型产品中,阳离子表面活性剂与非离子表面活性剂“和睦相处”,配合得非常之好。

但是,并不是每一种表面活性剂都有良好的兼容性,阳离子表面活性剂就比较难“伺候”,不能随意使用。如果搭配不当,将阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂混合在一起,阴阳离子互相作用令物质的化学结构发生变化而失去效果,稳定性变差,产品也有可能出现分层、沉淀、破乳等不良后果。

卡波类表面活性剂是制造透明啫喱状产品的优良材料,能够赋予膏霜或液体产品美丽的外观,在市场上有很好的卖点,受到消费者的喜爱。不过,有经验的研究人员和生产操作人员都知道,卡波是一种十分娇气的原材料,与其他材料配伍时特别挑剔。卡波配制的膏霜遇到少量无机盐时会发生触变现象,原来稠厚的、啫喱状的膏体马上变稀,产品形态被破坏。卡波配制的产品对卡松类通用防腐剂比较敏感,两者复配在一起的时候膏体会比较稀,甚至很难成为膏体,而换用“杰马”类防腐剂则没有此问题。

有些表面活性剂的配伍稳定性问题不是立即出现的,而是要经过比较长的时间才能慢慢显露出来,所以很容易被人们忽略掉。等到产品推向市场到达消费者手中才发生质量问题,要补救已经来不及了,既损害消费者利益,又影响企业信誉。一个比较典型的事例是“硬水问题”。很多表面活性剂都不耐硬水,当遇到硬水中的钙、镁离子时会产生沉淀,在透明液态产品中可以用肉眼观察到,给人造成产品变质的感觉。如果立即产生沉淀,可以在产品出厂前进行精密过滤处理。问题是硬水中的钙、镁离子浓度并不高(化妆品的生产用水一般都或多或少经过净化处理,水的硬度较低),这种沉淀数量不多,而且呈絮状,要经过很长时间积聚后才能被看到,没有办法在产品出厂前将它过滤掉。解决的办法是:配制透明液态产品的时候尽量选择耐硬水的表面活性剂,例如含有月桂基的阴离子表面活性剂产品,或者两性离子表面活性剂。非离子表面活性剂有非常突出的抗硬水性,很适合配制透明液态产品。其他的预防钙、镁离子沉淀的措施包括添加络合剂乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)和软水剂六偏磷酸钠等物质,掩盖钙、镁离子。

表面活性剂的配伍稳定性必须引起化妆品配方设计人员和生产技术人员的高度重视,要采取合理的原料搭配方案,从根本上消除不稳定因素,保证化妆品的产品质量。

2. 温差稳定性

化妆品是大众化的日用品，产品出厂后流向非常宽，使用的地域、气候环境根本无法控制，所以耐候稳定性要求非常高。

在常温状况下，绝大多数表面活性剂的物理形态和稳定性不成问题，可以长期保存。在高温或者低温的状况下（这里所说的高温或低温是指一般气候范围内的温度变化，也就是在室温上下几十度的范围之内，不是指几百度的高温或零下几十度的低温），有部分表面活性剂的物理形态和稳定性是成问题的。

一般认为，产品的稳定性与环境温度成负相关的关系，即温度越高产品稳定性就越差。对于一部分表面活性剂而言，这种关系是成立的。

非离子表面活性剂就存在浊点问题。在常温和较低温度下，非离子表面活性剂的水溶液是透明的，所配制的液态透明产品可以保持长期稳定，不发生外观变化。但是当温度升高的时候，情况就出现变化了。现在使用量最大的脂肪醇聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂，分子结构中都存在 $(-CH_2CH_2O)_n$ 的分子链， n 的数目从3到20以上不等。随着 n 的变化，脂肪醇聚氧乙烯醚的溶解范围可以从完全油性到完全水溶性。水溶性的好坏可以用浊点来表示。在较低温度下透明的产品在加热到某一较高温度时会呈现浑浊，该转折点的温度就是这种物质的浊点。浊点高表示水溶解性好。脂肪醇聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂的溶解性取决于 n 的数目。 n 等于1~5的产品是油溶性的， n 等于6~9的产品能在水中分散或者溶解， n 等于10~20的产品在水中的溶解度很大。使用 n 数目较低的脂肪醇聚氧乙烯醚配制的水溶液产品，在常温下是透明的，但在比较高的气温下运输、存放和使用的时候，产品会变成浑浊。尽管变浊不一定影响产品的使用性能，但给人的感觉是产品变质了，不能再使用。从严格的意义来说，该产品的物理形态的确是发生了变化，与出厂时的形态不一样，可以认为是变质了。配方设计人员要留意这种情况，在配制透明液态产品的时候尽量选择浊点高的非离子表面活性剂，并且对新设计的产品样板进行耐热试验，避免因温度变化而产生质量问题。

与此相反，有些表面活性剂是在温度比较低的情况下出现稳定性问题。一般的阴离子表面活性剂大多数以钠盐的形式存在，如十二烷基苯磺酸钠，在常温和比较高的温度下在水里的溶解度比较大，配制成为透明的溶液状产品没有什么问题。问题是当温度降低（尤其是活性物浓度又很高）的情况下，表面活性剂的溶解度明显下降，有一部分从溶液中析出从而产生沉淀。如果是乳液产品，有可能引起破乳、分层的不良后果。幸好现在很多阴离子表面活性剂都有了铵盐或者三乙醇胺盐，在水中的溶解度明显优于钠盐，有助于解决产品在低温下的稳定性问题。

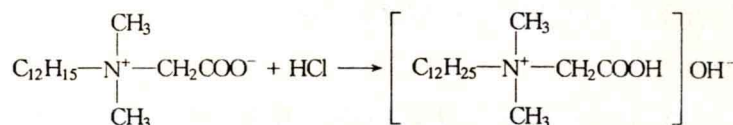
有一些杂质含量比较高的表面活性剂，或者含有氨基的表面活性剂，在生产过程中遇加热时有可能发生氧化反应，令产品的颜色发生变化，这也属于原材料的温差稳定性问题。当然，与上述情况比较起来这类问题相对较小，一般也不影响产品的各种理化性能。然而变色问题毕竟改变了产品的外观，对产品质量造成影响，很直观地使消费者认为产品变质了，或弃之不用，或失去了对该种产品的信任。这种情况同样不应该被忽视，要采取相应的措施。

3. 酸碱度稳定性

两性表面活性剂是一种具有特殊化学结构的物质，在同一分子内带有两类不同性质的亲水基团，既有显正电性的阳离子基团，又有显负电性的阴离子基团。在产品里面到底扮演什么角色，完全取决于酸碱度的变化。

以十二烷基甜菜碱为例，在中性的使用环境之中，其分子内的季铵盐阳离子 R_4N^+ 与羧酸根阴离子 $RCOO^-$ 相互作用，形成内盐结构，是电中性的，可以看成是非离子表面活性剂，因此可以与其他阳离子表面活性剂或者阴离子表面活性剂复配使用，不会产生大的冲突。

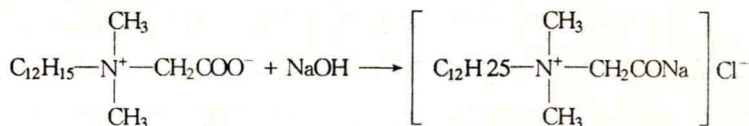
可是当体系的 pH 值发生改变以后，就会发生一系列的变化。在偏酸性的条件下，外界的氢离子与十二烷基甜菜碱中的羧酸根结合，中和了其负电荷，打破了电荷的平衡，使分子变成了与季铵盐一样的阳离子表面活性剂结构：



十二烷基甜菜碱

在这种情况下，如果配方中存在有大量的阴离子表面活性剂，两者之间就存在相互冲突的可能性，产品的稳定性就会受到不确定因素的影响。

另一方面，在偏碱性的条件下，外界的氢氧根离子与十二烷基甜菜碱中的铵盐结合，中和了其正电荷，同样打破了原来的电荷平衡，使分子变成了与烷基羧酸盐一样的阴离子表面活性剂结构：



十二烷基甜菜碱

可以想像得到，在这种情况下，如果配方中存在有大量的阳离子表面活性剂，两者之间理论上也存在相互冲突的可能性，产品的稳定性同样会受到不确定因素的影

响。

当然,上述分析纯粹是理论性的,也许在酸碱性发生变化时,尽管十二烷基甜菜碱的结构发生了变化而引起电荷性质发生变化,但是与体系里面其他类型的表面活性剂能够和平共处,没有什么事情发生。事实上,最近已经有一些学者发表过这方面的研究论文,指出在某些特定的情况下,例如分子的碳结构相似,阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂复配在一起不单可以是稳定的,而且还表现出更加优异的性能。不过,在一般的情况下,确实不能排除阴阳离子之间的冲突。所以,在选择使用表面活性剂的时候,还是应该充分考试其在不同酸碱度下的稳定性问题。

4. 耐候稳定性

化妆品产品推向市场以后,销售、存放和使用的时间拖得比较长,一般都在几个月到一两年左右(质量标准将产品的保质期定在2~3年),期间历经春夏秋冬、冷暖干湿等气候变化,对表面活性剂的耐候稳定性当然要有明确的要求。

上面提到,有一些杂质含量比较高的表面活性剂,或者含有氨基的表面活性剂,在生产过程中遇加热时有可能发生氧化反应,令产品的颜色发生变化,同样的问题可能在强烈光照的情况之下也会发生,也就是说,有些原料存在光稳定性问题。

季铵盐类阳离子表面活性剂普遍有容易吸潮的缺点,存放时间长了,或者在空气湿度很大的场合下使用的时候,会潮解或结块。

5. 微生物稳定性

崇尚自然、强调产品的安全性以及注重绿色环保已经逐步成为现代化妆品的潮流,因此在化妆品的配方里相应地减少了合成材料的使用量,取而代之的是来自天然动物和植物的天然表面活性剂。毫无疑问,天然表面活性剂在当今化妆品新产品的开发方面的确发挥了无可替代的作用,出现了很多功能性非常突出的产品,尤其在美白、祛斑、护肤类产品中效果显著。但随之带来的是表面活性剂及相应的化妆品产品的微生物稳定性问题。

以下是一些目前经常被使用的天然表面活性剂。

①多肽 是氨基酸脱水缩合的化合物,安全性高,对皮肤和毛发有保护作用。具有优良的乳化力、起泡力、泡沫稳定性,对毛发有优良的保护作用,与硅酮一样可赋予润滑性。多用作配制美白润肤的膏霜产品和护发素、调理香波产品。

②皂角苷 是广泛分布于植物中的三萜烯和甾类化合物,是配糖体的总称,是一种天然表面活性剂。无患子抽出物是存在于无患子果皮中三萜化合物类的皂角苷,其特征除了强的抗静电和抗炎症作用外,还有乳化和增溶能力。皂角苷主要用

作配制性能温和的洗发香波。

③卵磷脂 是生物体细胞组成成分之一，是广泛分布在动植物界的一种天然表面活性剂。卵磷脂是含磷的脂类，属天然元素有机化合物。它的结构是磷酰二甘油脂肪酸酯。其磷酰主要是磷酸胆碱、磷酸胆胺、磷酸肌醇等。卵磷脂一直以来都被当作乳化（稳定）剂、分散剂、润滑剂、细胞活性剂、洗涤剂等使用。在做化妆品原料时，磷脂质对皮肤有保湿作用，能够增强皮肤角质层的水分结合能力。例如：常作护发化妆品原料，能使头发光滑、易梳理、湿润；作肥皂原料可以缓和对外皮肤的刺激；在香波、液体洗涤剂中配入氢化卵磷脂起珠光剂的作用，磷脂用作化妆品原料对皮肤起润滑作用。

④烷基糖苷（APG） 是近年才开发的一类绿色环保非离子表面活性剂，它采用来自天然油脂的高级脂肪醇与葡萄糖作为原料制备而成，它的亲水基是糖链上的羟基，亲油基是连接在糖苷上的烷基。从结构上来分类，APG 应该属于非离子表面活性剂，但是分子中没有聚氧乙烯链，无浊点，在水中稀释后无凝胶范围。APG 兼有非离子与阴离子表面活性剂的特点。由于其糖类成分和高级醇都来源于天然产物，APG 最显著的特点之一就是毒性很低和对人体皮肤、眼睛刺激性极小，是一类很温和的表面活性剂，有较好的去污和起泡性能，用于配制低刺激性的香波、沐浴液和洁面用品。APG 也经常被用作乳化剂，用于制造膏霜乳液产品。APG 另一个显著的特点是生物降解性好。实验证实 APG 在 5 天内生物降解率高达 60%，最终生物降解达 100%。按 DECD 试验，APG 完全降解为二氧化碳和水。APG 降解迅速彻底有利于环境保护。

需要指出的是，尽管上面列举了多种天然表面活性剂，并且都证实有很优异的功能，可是在化妆品工业中这些天然表面活性剂作为主表面活性剂使用的例子非常之少。

造成天然表面活性剂叫好但又不被“重用”的一个十分重要的原因，是它们的微生物稳定性问题。从化学成分的角度来说，这些天然表面活性剂都不是纯净物，里面或多或少都含有氨基酸、蛋白质、油脂、维生素等物质，对于微生物来说这是富含营养成分的培养基。所以，在生产、贮存和使用的各个环节中，天然表面活性剂一旦受到各种菌种的感染，微生物就会迅速地繁殖，极易容易造成天然表面活性剂本身以及所配制的化妆品产品的腐败变质，产品质量缺乏保障。除了腐败变质问题，微生物的作用也可以导致天然表面活性剂的生物降解，分子链被打断，分子结构被改变，逐步失去原有的性质和功能。

另外的原因是天然表面活性剂中通常含有不饱和脂肪酸，存在耐热、耐光、耐酸性差等缺点。还有是它们的化学成分存在不确定性。例如天然的卵磷脂源于蛋黄

和大豆，其磷脂质组成大不相同，乳化性能等也不相同，乳化剂用量和乳化技术难以掌握，按照同样的配方生产出来的产品，每一批都有可能出现质量差异。

天然表面活性剂的微生物稳定性问题不可掉以轻心。近年开发了一些新的提取方法和新的使用技术，上述问题正在逐步被克服。

四、对表面活性剂的安全性要求

化妆品是直接与人体的皮肤接触的产品，而且是大面积地发生接触。还有，为了增加其功效性，在产品中往往都加入皮肤渗透剂，使有效成分能够直达皮肤深层。在这种情况下，如果出现安全性问题，效果可想而知。轻则皮肤过敏，严重者损害皮肤，个别甚至导致毁容！

特别是现代人的生活水平提高了，生活质量上了档次，对美容护肤产品的要求自然越来越高，不但要能够满足特定的使用功能，比如除油去污、滋润皮肤、美白去斑和减肥瘦身等，同时还要求产品十分安全可靠。这种对安全性的要求已经不仅仅停留在不伤害皮肤和头发、不产生皮肤过敏等“表观”方面，还进一步发展到要求不能够产生比较长远的“慢性”伤害方面。不能有毒素积累、不能有色素沉着、不能让皮肤变粗、不能让发质变坏，这些都成了消费者的普遍要求，也成为选择化妆品品牌的重要因素。

对于产品安全质量出现的问题不单单是要求退货和医疗补偿那么简单，不少消费者已经懂得拿起法律武器或者利用新闻媒体的公众影响力维护自己的合法权益，向不良产品的生产商和销售商讨“说法”，追究其法律责任。所以化妆品产品的安全性是一个很大的问题，必须引起足够的重视。

对化妆品安全性产生比较大影响的因素包括：原材料的品种、原材料的用量、原材料的纯度、原材料的搭配等方面。

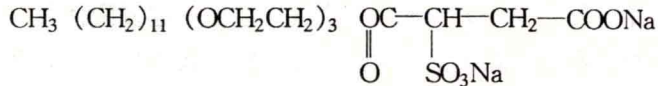
1. 原材料的品种对安全性的影响

在化妆品的配方里，尤其是个人皮肤与头发洗涤用品的配方里大量使用到各种各样的表面活性剂。从宏观的角度来说，任何一类表面活性剂都可以在化妆品和洗涤用品中发挥作用，因为它们或多或少地都具有降低表面张力、界面吸附、胶团化等物理化学特性以及润湿、加溶、乳化、渗透、去油、去污等应用性能，能够满足制造各种膏霜、乳液产品的一般需要，所以理论上都可以考虑选择使用。可是站在安全性的角度来考虑问题，配方设计人员在选择使用表面活性剂的时候其实是要受到很多限制的。

以烷基磺酸盐为例。烷基磺酸盐的通式为 RSO_3M ，其中 R 可以是直链烃、支

链烃基或烷基苯；M=Na、K、Ca、HN(CH₂CH₂OH)₂。这是应用得最多的一类阴离子表面活性剂，比较典型的产品是烷基磺酸钠和烷基苯磺酸钠。它的化学稳定性很好，表面活性也很强，在水中的溶解度大，有良好的发泡性和非凡的洗涤力，成为配制各类纺织品用合成洗涤剂的主要活性物质。同时由于来源于石油原料，生产规模大，是一种廉价的洗涤剂原料，可以降低产品生产成本，性价比非常之高。特别是当烷基磺酸盐的疏水基不同时，可以表现出不同的表面活性，可分别作为乳化剂、润湿剂、发泡剂、洗涤剂等使用。这类表面活性剂应该是很优秀的原料，但恰好在对人体的安全性方面存在明显的缺陷。大量的医学研究报告显示，烷基磺酸盐对人的皮肤有较强的脱脂和刺激作用，单独使用来配制洗发波会损害发质，令头发过分干燥而变脆，容易发生断裂，用来配制沐浴液会引起对皮肤的刺激并且产生皮肤绷紧、发痒等不舒服的感觉。由于有这些安全问题，这类优秀的表面活性剂不适合用作化妆品的原料。

在烷基磺酸盐的分子结构中插入聚氧乙烯链后得到的烷基聚氧乙烯磺酸盐 [R(OCH₂CH₂)_nOSO₃H] 的安全性得到改善。这类阴离子表面活性剂的亲水基团除了硫酸盐基 OSO₃⁻Na⁺ 以外，还带有非离子表面活性剂的聚氧乙烯醚链 -(OCH₂CH₂)_n，水溶性更好并且同时兼有两类表面活性剂的特性。泡沫丰富，有良好的去油去污性能，对皮肤的刺激性小，可以用于配制液洗类化妆品。典型的化合物是月桂醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸单酯二钠 (MES)，其化学结构是：



该化合物将烷基磺酸盐、脂肪酸盐以及烷基聚氧乙烯醚三类表面活性剂的结构集于一身，性能十分优异。这是一种性能温和、生物降解好、发泡力强的表面活性剂。它不仅本身刺激性小，而且在配伍时可以降低硫酸酯类表面活性剂的刺激性，可用于配制高档香波和化妆品。

很有意思的是将烷基磺酸盐 (RSO₃M) 中的 R 基由饱和烃换成不饱和烃的时候，原有的安全性问题可以得到很大程度的缓解，变成可以在化妆品中使用的表面活性剂。α-烯基磺酸盐 (AOS, RCH=CHCH₂SO₃Na) 就是一个很好的例子。AOS 和烷基磺酸盐有基本相同的临界胶束浓度 (cmc)，同样具有优良的表面活性。AOS 的水溶解性能比较优良，润湿能力比很多常用的阴离子表面活性剂好，具有优异的发泡能力和钙皂分散力。AOS 的去污力也相当强，而且能够抗硬水。在 AOS 结构中有 C—S 连接形式，因而化学稳定性好，它与各种非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂都有良好的配伍性能。AOS 与酶也有良好的协同作用，生物降解速度

和最终生物降解度均明显高于烷基磺酸盐，不会污染环境。重要的是大量的实验结果表明，AOS无论是对人体还是环境来说都是安全的。AOS的急性毒性LD₅₀值（半数致死量）比烷基磺酸盐低几倍。在皮肤刺激性方面，通过帖敷实验得出表面活性剂的刺激性顺序一般是LAS>AOS>AES。比较LAS（烷基磺酸盐）、AS（脂肪醇硫酸盐）和AOS（烯基磺酸盐）对眼睛的刺激性，LAS和AS在0.1%以上时，对眼睛黏膜有明显的刺激。而AOS在0.1%浓度时，仅有少量充血。所以AOS适合使用在化妆品产品中，用于配制洗发水、沐浴液、液体肥皂、洗手液和其他个人清洁用品。

在现代的化妆品配方中使用安全可靠的天然表面活性剂正逐步成为时尚。烷基糖苷（APG）是近年才开发的一类绿色环保型非离子表面活性剂，它采用来自天然油脂的高级脂肪醇与来自天然淀粉的葡萄糖作为原料制备而成，它的亲水基是糖链上的羟基，亲油基是连接在糖苷上的烷基。由于其糖类成分和高级醇都来源于天然产物，APG最显著的特点之一就是毒性很低和对人体皮肤、眼睛刺激性极小。是一类很温和的表面活性剂，有较好的去污和起泡性能，用于配制低刺激性的香波、沐浴液和洁面用品。APG也经常被用作乳化剂，用于制造膏霜、乳液产品。

脂肪酸皂是最古老的表面活性剂之一，化妆品中的香皂，由于原料来源丰富、使用方便、去污效果好、价格便宜、花品种多等特点，在国内外仍然是重要的皮肤清洁用品。脂肪酸皂作为日用品已经使用了好几个世纪了，但至今仍然还有生命力。除了单独使用以外，还作为添加剂与合成洗涤剂一起复配使用，改善后者的性能。香皂之所以长盛不衰，除了上述因素以外，它对人体皮肤刺激性低是一个不容忽视的原因，它是安全度比较高的表面活性剂。

2. 原材料的用量对安全性的影响

上面提到的很多品种的表面活性剂在正常情况下使用对人体应该是安全的，但并不代表可以无限量地使用，超过了某种限度可能会引起质的变化。

就一般性质而言，阳离子表面活性剂具有表面活性剂的共同性质，即能够吸附在表面或者界面上并且降低表面张力，在溶液中形成胶团，表现出润湿、增溶、乳化、分散等特性。不过，阳离子表面活性剂最突出的性能是具有抗静电和杀菌能力，所以阳离子表面活性剂，例如单长链烷基季铵盐，常用作柔软剂和抗静电剂，在洗发香波和护发素中作为头发调理剂使用，效果非常好。正因如此，有的人为了增强头发调理效果，片面增加单长链烷基季铵盐的使用量，结果却引起头皮发痒、刺激皮肤和眼睛等现象。不要忘记，季铵盐类阳离子表面活性剂本身是杀菌剂！十二烷基二甲基苄基氯化铵就是公共场所、医院、食品加工厂和化妆品厂经常用来消

毒的杀菌剂——“洁尔灭”，带有一定的毒性，超量使用当然容易对人体产生影响。

表面活性剂的急性毒性一般由大白鼠之类小动物的急性 LD_{50} 值（半数致死量）来表示，表 3 中列出了若干种表面活性剂对大白鼠的口服毒性数据。

表 3 若干种表面活性剂对大白鼠的口服毒性

试样	肥皂	AS	AES	AOS	LAS	AEO
$LD_{50}/(g/kg)$	>10	5~15	1.7~5	2.5~4	0.65~2	1.6~2.5

当然，这些数据是表面活性剂经过口直接进入人体消化系统所产生的毒害，而化妆品是经过皮肤向人体内部渗透的，摄入渠道不同，毒性要低得多，一般情况下还是安全的。这里引用这组数据的目的是想给读者灌输一个概念：表面活性剂的毒性是与使用量有关联的，超过一定量还是有毒性的。一般阴离子表面活性剂的毒性高于肥皂 5~10 倍。非离子表面活性剂的毒性和阴离子表面活性剂的毒性大体相同。

其实，不管程度如何，表面活性剂对人体皮肤和眼睛都是有刺激的。通过表面活性剂的皮肤帖敷实验，得出表面活性剂的刺激性顺序一般是：阳离子 > 阴离子 > 两性离子 ≈ 非离子。在同系物中按 $C_{12} > C_{14} > C_{16} \approx C_{18}$ 顺序减弱。刺激的强弱存在定量关系。以相对比较安全的 α -烯基磺酸盐（AOS）为例，比较 LAS、AS 和 AOS 对眼睛的刺激性，LAS 和 AS 在 0.1% 以上时，对眼睛黏膜有明显的刺激。而 AOS 在 0.1% 浓度时，仅有少量充血，AOS 在 0.5% 浓度时对眼黏膜有明显的刺激。在低浓度时 3 种表面活性剂均不刺激眼黏膜，经漂洗后可使刺激性全部消失。

3. 原材料的纯度对安全性的影响

上面提到，就一般情况而言，目前市场上大多数正在使用的表面活性剂品种对人体来说基本上都是安全的。要留意的是这句话的前提是表面活性剂必须是纯净的物质，也就是说成分要单一，不能有其他杂质掺和在内。问题在于在各种表面活性剂的工业化生产的过程中，由于工艺技术的差异，产品的纯度会产生比较大的变化，化学成分是不尽相同的，有可能影响到产品的安全性。

烷基酰胺醇胺（6501）具有稳定泡沫、显著增加液体产品的稠度等功能，是在香波、沐浴液等洗涤类化妆品产品中使用最广泛的一类非离子表面活性剂。工业生产上有 3 种工艺可以采用，虽然产物的主要成分都是烷基酰胺醇胺 [分子结构式为 $RCON(CH_2CH_2OH)_2$]，但是采用不同工艺技术生产的产品，其他成分差别巨大，有些可以护肤，而另外一些却是损肤的！下面对此做简单的介绍。