

## 硅油及改性硅油

硅油（silicone）又称为硅酮，学名聚硅氧烷，是指聚二甲基硅氧烷和它的一系列衍生物。它属于高分子聚合物，是一类无油腻感的合成油和蜡。在化妆品中，作为一种优质油性原料得到广泛的应用。它具有优良的物理和化学特性。1950年，美国道康宁（Dow Corning）公司首先将它应用于化妆品，制造出硅酮擦手霜。由于这种产品具有良好的护肤、润肤效果，引起了化妆品同行的极大兴趣。70年代后，硅油在化妆品中的应用得到迅速发展。

硅油经过进一步反应，其聚二甲基硅氧烷中的部分甲基被碳官能基、特殊有机基或聚醚链段取代，可以制得各类改性硅油。改性硅油既保留了聚二甲基硅氧烷的耐高低温性、憎水性及生理惰性，又赋予其新的特性，如与有机聚合物的相容性、水和醇的溶解性、易乳化性、润滑性、柔软性、吸附性及更优异的外表活性。

现在，硅油几乎可以应用到各类化妆品中，含硅油的化妆品具有以下几方面特性：

（一）润滑性能好，涂敷皮肤后能形成一层均匀防水透气保护膜，但又没有任何粘性和油腻的感觉，光泽性好；

（二）抗紫外线辐射的性能好。它在紫外线下不会发生氧化变质从而引起皮肤刺激作用；

（三）抗静电性好。实验说明，擦过含硅油的护肤霜的皮肤静电全部消除，并有明显的除尘效果；

（四）透气性好，即使在皮肤上形成硅油膜也不影响汗液的排出。同时，它对香精具有缓释定香作用，因而保香期较长；

〔五〕稳定性好，化学上表现惰性，对化妆品其它组分，特别是活性成分没有任何不良影响，匹配性好；

〔六〕无毒、无臭、无味，对皮肤不会引起刺激和过敏。

根据硅油的结构及它在化妆品中的应用，硅油可分为以下几类：

〔一〕聚二甲基硅氧烷〔Dimethicone〕

〔二〕环甲基硅氧烷〔Cyclomethicone〕或挥发性硅油〔D<sub>m</sub>〕

〔三〕聚醚硅氧烷共聚物〔Dimethicone Copolyol〕或水溶性硅油

〔四〕氨基硅油

〔五〕聚甲基苯基硅氧烷〔Phenyldimethicone〕

〔六〕乳化硅油

〔七〕硅蜡

〔八〕硅脂和硅膏

〔九〕长链烷基硅油

表1是各种聚硅氧烷在化妆品中的特征及应用。

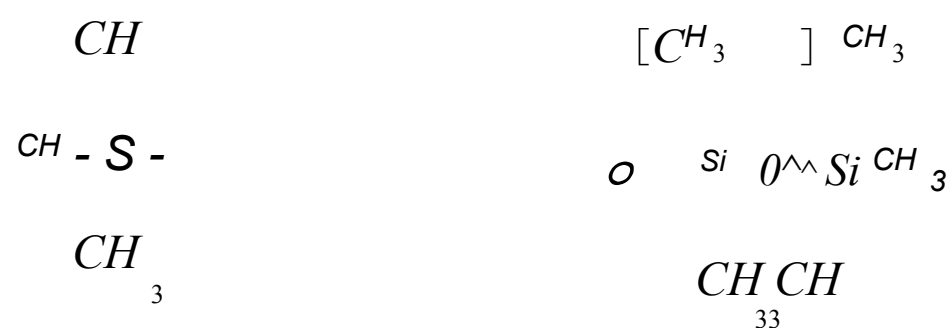
表1聚硅氧烷在化妆品中的特征及应用

聚硅氧烷	特征	用途
聚二甲基硅氧烷	梳理性好	洗发、护发、二合一香波
聚甲基苯基硅氧烷	相容性好	润肤霜、口红
环二甲基硅氧烷	挥发性好	止汗剂、爽身水
聚醚硅氧烷共聚物	自乳化性、亲水性	香波、护发素

## 一、聚二甲基硅氧烷

聚二甲基硅氧烷是硅油中产量最大和应用最广的一个品种，其结

构式为:



式中m=0~2000

图1聚二甲基硅氧烷的分子结构

### (一) 聚二甲基硅氧烷的物理性质

聚二甲基硅氧烷为无色、无味的透明液体，为满足不同的需要，其产品具有不同的粘度等级，可由0.65mm<sup>2</sup>/s直到2.5X 10<sup>7</sup>mm<sup>2</sup>/s。表 2是各种粘度等级聚二甲基硅氧烷的物理性质。

表2各种粘度等级聚二甲基硅氧烷的物理性质

粘度 /mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> (25 °C)	摩尔 质量 /g·mol <sup>-1</sup>	相对密 度 (25C)	折射率 (25C)	熔点 /C	闪点 /C	粘温 系数	外表 张力 /mN · m <sup>-1</sup>	热胀系数 X10 <sup>-4</sup> /ml· ml <sup>-1</sup> ·C <sup>-1</sup>	导热系数 X10 <sup>-4</sup> /W m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	介电 常数
0.65	162	0.761	1.3750	-68	-1	0.32	15.9	13.4	2.4	2.20
1.0	237	0.818	1.3825	-100	38	0.37	17.4	13.4	2.4	2.30
2.0	410	0.873	1.3900	-100	79	0.46	18.0	13.4	2.4	2.39
20	2000	0.950	1.4000	-84	232	0.59	20.6	10.7	3.4	2.72
50	3780	0.960	1.4015	-70	285	0.59	20.8	10.6	3.6	2.75
350	13650	0.970	1.4031	-65	315	0.60	21.1	9.3	3.8	2.75
1000	28000	0.971	1.4034	-50	315	0.61	21.2	9.3	3.8	2.75
10000	62700	0.974	1.4035	-48	315	0.61	21.3	9.3	3.8	2.75
100000	139000	0.977	1.4035	-41	321	0.61	21.5	9.2	3.8	2.75
100000	308000	0.978	1.4035	-39	321	0.62	21.6	9.2	3.8	2.75
2500000	423000	0.978	1.4035	-38	321	0.62	21.6	9.2	3.8	2.75

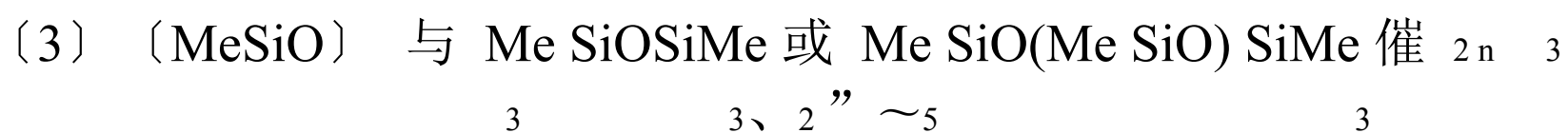
### (二) 聚二甲基硅氧烷的合成

在工业上，聚二甲基硅氧烷主要通过四种方法制取：

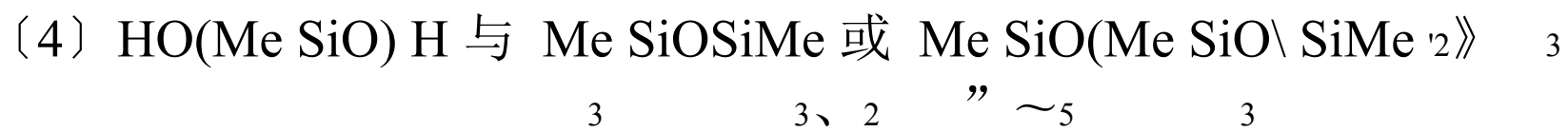
(1) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>与Me<sub>3</sub>SiCl共水解缩合法；

(2) Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>水解物(即(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>)与 HO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>n</sub>H 的混合物)

与  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  或  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{2\sim 5}\text{SiMe}_3$  催化平衡法;

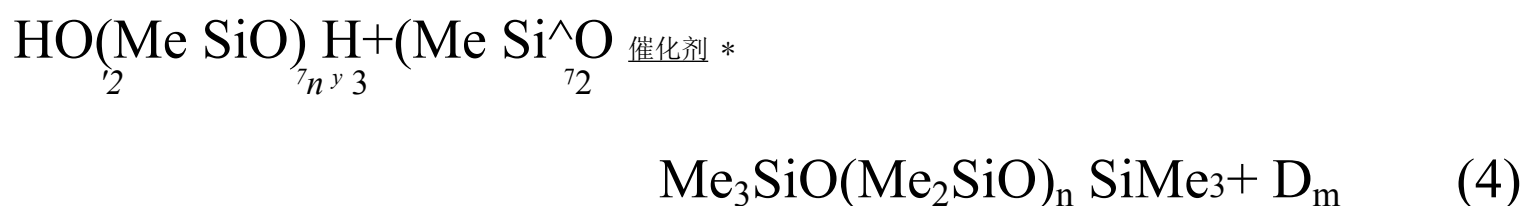
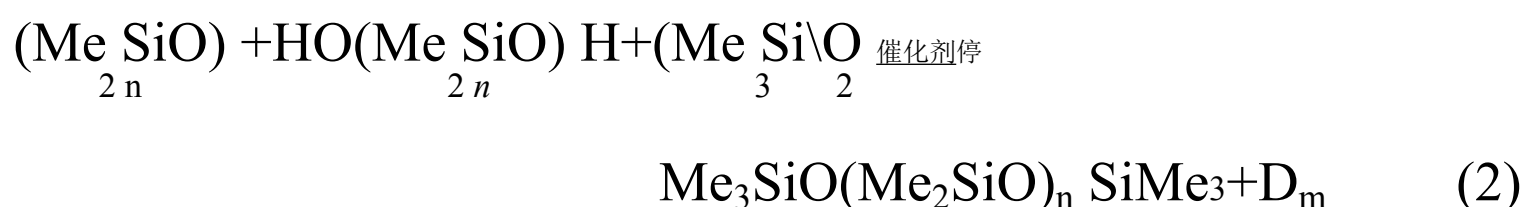
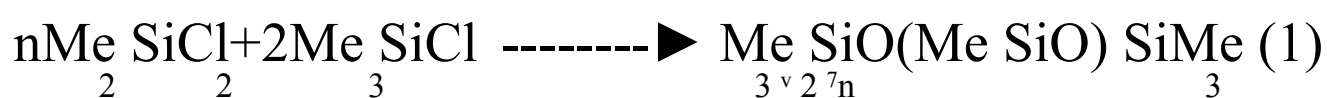


化平衡法;



催化缩聚法。

上述四种方法的反应式分别表示如下:



显然〔1〕法使用原料最廉价,但是其工序较复杂,腐蚀严重,加之对单体纯度要求较高,因而后三种方法〔即硅氧烷催化平衡法〕更为实用。

催化平衡法的反应机理是环硅氧烷在亲核或亲电子催化剂、温度或辐射下,可开环聚合生成线型聚硅氧烷。根据催化剂种类,平衡法又可以分为酸法和碱法两种。酸法常用催化剂有:硫酸、三氟甲基磺酸、含氟羧酸、固体酸〔如酸性白土〕、二氯化磷及其低聚物等。碱法常用催化剂有氢氧化钾、氢氧化铯及它们的硅酸盐。

### (三) 聚二甲基硅氧烷的应用性质

聚二甲基硅氧烷具有很好的耐热和耐寒性能。它的低外表张力和高外表活性，使其极易在皮肤和毛发上铺展，给皮肤和毛发以柔软作用，并赋予头发特别的光泽，同时可以增加皮肤滑爽感，但无油腻的感觉。聚二甲基硅氧烷能在皮肤和毛发上形成憎水透气保护膜，增加化妆品的耐水性，又能保护皮肤的正常透气。

### (四) 聚二甲基硅氧烷的应用

在化妆品中，聚二甲基硅氧烷常用来代替传统的油性原料石蜡、凡士林等，主要用于护肤、护发和各类美容化妆品，特别是耐水性高的化妆品，如防晒油、唇膏等。

### (五) 聚二甲基硅氧烷的安全性

聚二甲基硅氧烷对人及哺乳动物无明显的急性和慢性中毒反应，也无致变及致癌作用。无论是口服、吸入或皮肤接触，对眼睛、皮肤没有明显的刺激或过敏反应，而且不为胃肠所吸收。表3是不同粘度聚二甲基硅氧烷的生理实验数据。

表3 聚二甲基硅氧烷的生理实验数据

粘度 (25°C)	皮肤刺激性	慢性中毒 鼠 (6个月)	急性中毒LD <sub>50</sub> 鼠经口/ml* kg <sup>-1</sup>	眼睛黏膜刺激性
5	亚阴性	无异常	>33	很轻微
10	阴性		-	-
20	-		>50	-
100	阴性		-	-
500	-		>59	-

### (六) 市售商品

Wacke-chemie GmbH : DM-0.65~100000

TH. Goldshmidt AG : Abil-10~10000

Dow Corning : DC-200 Fluid,DC-225 Fluid,DC-360 Fluid

GE : SF 96(5,20,50~1000),SF 1236,Viscasil 60M

莱阳大易化工: DY-201 (化妆品级, 10-1000厘泊)

## 二、环甲基硅氧烷

环甲基硅氧烷主要有八甲基环四硅氧烷和十甲基环五硅氧烷, 又简称为D<sub>4</sub>和D<sub>5</sub>环状硅油, 其结构式见图2:

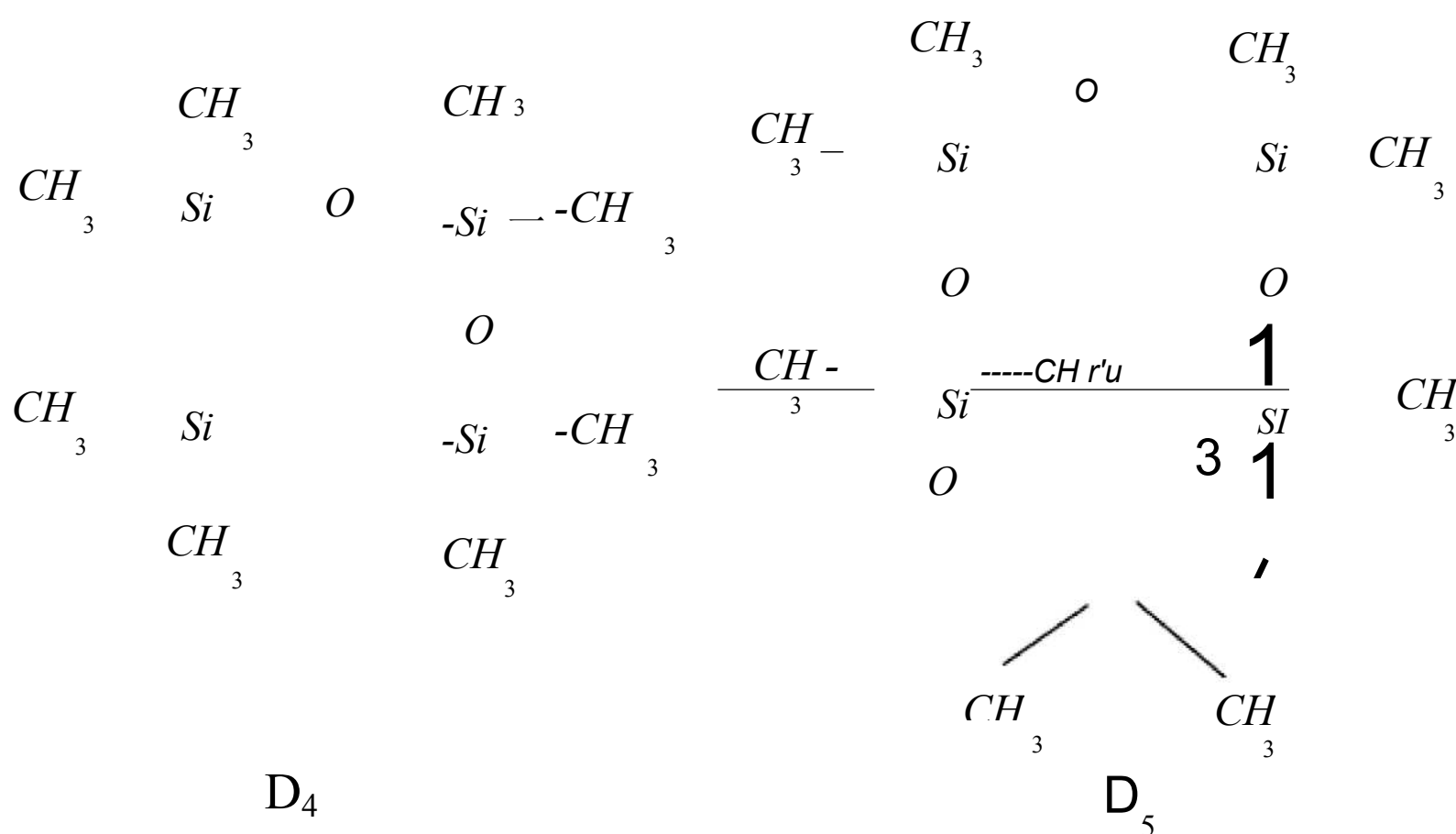


图2环甲基硅氧烷D<sub>4</sub>和D<sub>5</sub>的分子结构

### (一) 环甲基硅氧烷的物理性质

环甲基硅氧烷为无色透明液体, 粘度较低, 具有良好的挥发性, 又称为挥发性硅油。它的流动性和铺展性也较好, 外表张力很低, 可赋予化妆品以快干、光滑、光泽等性能。但是, 环状硅油在挥发时不会给皮肤造成凉湿的感觉, 给予皮肤干爽柔软的用后感。表3是Dow Corning公司环甲基硅氧烷系列的物理性质。

表3 Dow Corning公司环甲基硅氧烷系列的物理性质

性质	DC-244	DC-245	DC-344	DC-345	DC-200
组成 { 聚合物 } /%	D <sub>4</sub> *,95	D <sub>5</sub> ,95	D <sub>4</sub> ,90 D <sub>5</sub> ,10	D <sub>5</sub> ,75 D <sub>6</sub> ,25	D <sub>2</sub> ,99
相对密度 { 25 °C/4 °C }	0.953	0.956	0.950	0.960	0.760
粘度 /mm <sup>2</sup> . s-1	2.5	4.2	2.5	5.0	0.65

折光指数 (25C )	1.394	1.397	1.394	1.398	1.375
外表张力 /mN • m-1(25C)	17.8	18.0	19.0	20.8	15.9
闪点/C	55	76	52	74	-1.1
沸点/C (760mmHg )	172	205	178	217	100
蒸发热/J • g-1	133.89	133.89	-	-	192.46

注：D<sub>4</sub>为四聚体，D<sub>5</sub>为五聚体，其它类推

## （二）环甲基硅油的性质和应用

环甲基硅油在化妆品中除了可应用在护肤、抑汗、抑臭等产品中外，还可用于美容类化妆品及发胶等化妆品。在护肤膏霜和乳液、浴油、香水、古龙水、防晒制品、剃须前后制剂和棒状化妆品中，可增加其润滑性。在喷发胶、护发素中可以增加头发的光泽和干爽性，同时也可作为美容类化妆品的乳化剂。

对于低聚硅氧烷的研究说明，一些环状硅氧烷具有明显的生理活性，它们可以促进头发生长，D<sub>n</sub>还具有延缓和减少面部皱纹以及提高皮肤光滑度，而且具有皮肤润湿剂及UV吸收剂的功能。

## （三）环甲基硅油的安全性

环甲基硅油对皮肤没有不良反应。对皮肤不会产生刺激和过敏。经口毒性（鼠）LD<sub>50</sub>>35g/kg。



#### (四) 市售商品

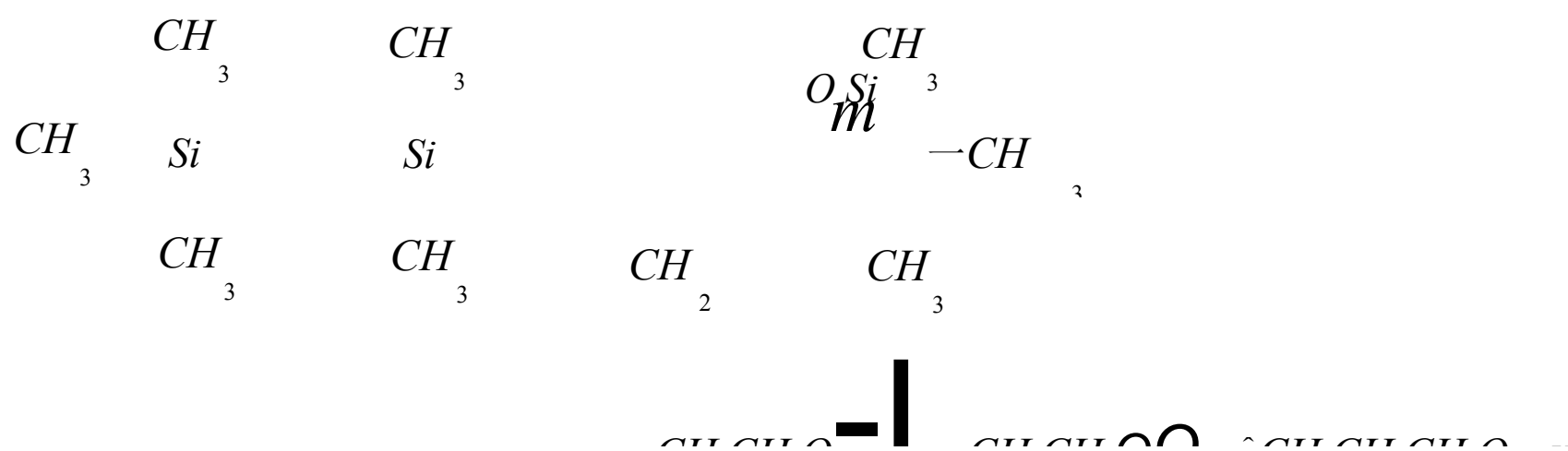
Dow Corning : DC-200,DC-244,DC-245,DC-344,DC-345

Wacker-chemie GmbH : Belsil CM-020, Belsil CM-025, Belsil  
CM-030, Belsil CM-040

Union Carbide : Volatile Silicone-7158, Volatile Silicone-7207,  
Volatile Silicone-7349

### 三、聚醚硅氧烷共聚物

聚醚硅氧烷共聚物是在聚二甲基硅氧烷的疏水性硅氧烷链上接上亲水性的聚醚基团，如环氧乙烷、环氧丙烷等形成的共聚物，其结构式见图3：



聚醚硅氧烷共聚物的分子结构

#### (一) 聚醚硅氧烷共聚物的物理性质

经上述方法改性后的聚醚硅氧烷共聚物，具有非离子性，属于非离子外表活性剂。亲水性的聚醚链段赋予其水溶性，无需乳化即可以任何比例与水互溶，所以又被称为水溶性硅油，而疏液疏水的聚二甲基硅氧烷链段赋予其低外表张力。表 4和表5分别是德国TH.

Goldschmidt AG公司和Dow Corning公司的几种聚醚硅氧烷共聚物的物理性质。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：  
<https://d.book118.com/208016135015006050>