

表面活性剂

查耳酮衍生物改性的硅油包水型 乳化剂的制备与性能

陈凤凤^{1,2}, 吴凡^{1,2}, 刘春环^{1,2}, 杨成^{1,2*}

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214026; 2. 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214026)

摘要: 将查耳酮衍生物〔(E)-3-(4-烯丙氧基)苯基-1-(4-甲氧基苯基)丙-2-烯-1-酮〕(Methoxy-Cha)与烯丙基聚乙二醇(APEG-400)共同接枝到含氢硅油(含氢量 0.18%)链上,合成了具有紫外吸收性能的硅油包水(W/Si)型乳化剂 EMCD。以 EMCD 为乳化剂、6 黏度硅油为主油相,制备了 EMCD 稳定的硅油包水乳液,采用 ¹HNMR 表征了 EMCD 的化学结构,考察了不同 EMCD 质量分数和 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 对乳液粒径、稳定性和流变性能的影响,测试了 EMCD 与亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚(MBBT)复配的协同增效效果,并测试了 EMCD 用于防晒乳液的防晒指数(SPF)。结果表明,当 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 在 25.0 : 75.0~17.5 : 82.5 范围内, $w(\text{EMCD})=2.0\% \sim 3.0\%$ 时,EMCD 稳定的硅油包水乳液稳定性和流变性能最佳。 $w(\text{EMCD})=3.0\%$ 和 $w(\text{MBBT})=2.0\%$ 复配后总体吸收的协同增效率最高,达 5.24%。与 KF-6017 乳化剂相比,EMCD 能使防晒乳液的体外 SPF 从 21.76 提升至 33.29, UVA/UVB 从 0.433 提升至 0.587, EMCD 增强了防晒乳液的广谱防护能力。

关键词: 查耳酮; 聚硅氧烷乳化剂; 硅油包水乳液; 稳定性; 协同增效; 表面活性剂

中图分类号: TQ423; TQ628 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 09-1958-08

Preparation and properties of water-in silicone emulsifier modified by Chalcone derivative

CHEN Fengfeng^{1,2}, WU Fan^{1,2}, LIU Chunhuan^{1,2}, YANG Cheng^{1,2*}

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214026, Jiangsu, China; 2. Key Laboratory of Synthesis and Biocolloids, Ministry of Education, Wuxi 214026, Jiangsu, China)

Abstract: Water-in silicone (W/Si) emulsifier (EMCD) with UV absorption capacity was prepared by grafting Chalcone derivative (E)-3-(4-allyloxy)phenyl-1-(4-methoxyphenyl)propyl-2-alkene-1-ketone (Methoxy-Cha) and allyl polyethylene glycol (APEG-400) onto hydrogen-containing silicone oil (0.18% hydrogen content) chains. EMCD stabilized water-in-silicone emulsion was then synthesized using EMCD as emulsifier and 6 viscosity silicone oil as main oil phase. ¹HNMR was used to characterize the chemical structure of EMCD, and the influence EMCD mass fraction and $m(6 \text{ viscosity silicone oil}) : m(\text{water})$ on the particle size, stability and rheological properties of emulsion were investigated. The synergistic effect of EMCD combined with methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol (MBBT) and the sun protection factor (SPF) of sunscreen lotion with EMCD added were explored and analyzed. The results showed that, when $m(6 \text{ viscosity silicone oil}) : m(\text{water})$ was in the range of 25.0 : 75.0~17.5 : 82.5 and $w(\text{EMCD})=2.0\% \sim 3.0\%$, EMCD stabilized water-in-silicone emulsion exhibited the best stability and rheological properties. The synergistic efficiency reached the highest up to 5.24% when EMCD and MBBT combined at $w(\text{EMCD})=3.0\%$ and $w(\text{MBBT})=2.0\%$. Compared with KF-6017 emulsifier, EMCD could

收稿日期: 2023-08-07; 定用日期: 2023-10-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230642

基金项目: 中国博士后科学基金面上资助项目(2021M701464)

作者简介: 陈凤凤(1984—),女,硕士,实验师, E-mail: cff@jiangnan.edu.cn. 联系人: 杨成(1970—),男,教授, E-mail: cyang@jiangnan.edu.cn.

increase the *in vitro* SPF of the sunscreen lotion from 21.76 to 33.29, and UVA/UVB from 0.433 to 0.587, while EMCD enhanced the broad spectrum protection ability of sunscreen lotion.

Key words: Chalcone; polysiloxane emulsifiers; W/Si emulsions; stability; synergistic effect; surfactants

为了减少太阳紫外线照射可能引起的健康损害, 人们习惯在日常生活中使用各类防晒产品, 其中防晒乳液和防晒霜的使用最普遍^[1-2], 它们均为水油乳化体系, 其中油包水剂型因其良好的成膜性、防水性和更好的防护效果而被广泛应用^[3]。乳化剂具有稳定油水界面的能力, 在乳化体系中的添加量(质量分数)一般 $\leq 5.0\%$, 但当在皮肤上涂抹防晒霜后, 其中的水分会逐渐蒸发, 留下的防晒膜内乳化剂的质量分数逐渐增加, 因此, 乳化剂会显著影响防晒霜肤感和防晒膜性能。

多数有机防晒剂为油溶性物质, 溶于油相后会因后续加入的复杂配方原料而引起溶解度降低, 最终析出; 也有可能因与乳化剂之间的亲和能力差而难以稳定乳化, 以上均不利于产品的光防护性能^[4]。为缓解油包水剂型的油腻憋闷触感, 防晒霜油相中常加入清爽透气的硅油, 因此, 目前防晒化妆品所用的乳化剂多数是由聚硅氧烷主链上接枝亲水聚醚链或聚甘油链以及亲油烷烃链的有机硅乳化剂^[5-7], 这些乳化剂仅具有稳定界面的功能, 不吸收紫外线。目前, 使用的防晒剂均分布于水油两相内, 所以赋予乳化剂紫外吸收能力或将是进一步提升乳液整体防晒效果的有效途径。

本课题组曾报道将查耳酮衍生物与烯丙基聚乙二醇(APEG-400)共接枝上硅氧烷而制备了水溶性UVA 滤光剂^[8], 发现其水溶液加热至特定温度时, 出现表面活性剂特有的浊点。本文拟在此基础上, 通过调整侧链组成, 制备可稳定分散且具有紫外吸收能力的硅油包水乳化剂, 并研究其乳化性能和防晒增强功能。旨在为多功能乳化剂的设计和进一步提升防晒产品的防护效果提供参考思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯铂酸, 分析纯, 上海阿达玛斯试剂有限公司; 无水丙酮、无水乙醇、NaOH、七水合硫酸镁、甘油、异丙醇、氘代氯仿(CDCl_3), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 含氢量 0.18% 的含氢硅油(PHMS), 工业级, 东莞市东晟合成材料有限公司; APEG-400, 工业级, 江苏海安石油化工厂; 6黏度硅油、KF-6017 乳化剂, 工业级, 日本信越化学工业株式会社; 二硬脂二甲铵锂蒙脱石凝胶(38V), 工业级, 海明斯德谦(上海)化工有限公

司; 亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基酚(MBBT), 工业级, 上海辛普生物科技有限公司; 异壬酸异壬酯, 工业级, 巴斯夫(中国)有限公司; 胡莫柳酯, 工业级, 湖北美峰化学有限公司; 去离子水, 自制。

AVANCE III HD 400 MHz 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; UV-1800 型紫外-可见分光光度计, 中国 AOE 公司; VHX-1000C 型超景深三维显微镜, 基恩士(中国)有限公司; DHR-3 型旋转流变仪, 美国 Waters 公司; T18 型高速分散机, 艾卡(广州)仪器设备有限公司; LHS-80HC-II 型恒温恒湿箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 5810R 型高速冷冻离心机, 艾本德(上海)国际贸易有限公司; UV-2000S 型紫外线分析仪(含有机玻璃 PMMA 板), 美国 Labsphere Inc. 公司。

1.2 方法

1.2.1 查耳酮衍生物的合成

根据本课题组曾报道的方法, 合成查耳酮衍生物(*E*)-3-(4-烯丙氧基)苯基-1-(4-甲氧基苯基)丙-2-烯-1-酮(Methoxy-Cha)^[8]。

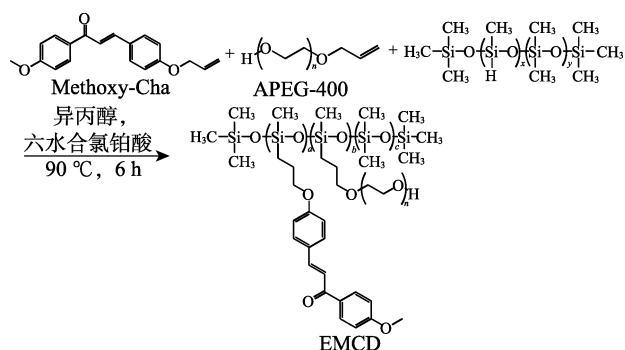
1.2.2 乳化剂 EMCD 的合成

参照聚氧乙烯醚类表面活性剂的水油平衡值(HLB)计算方式, 将 HLB 定义为硅油-水平衡值, 以此来描述所制乳化剂的两亲性特征, 按式(1)进行计算:

$$\text{HLB} = w(\text{APEG-400})/5 \quad (1)$$

式中: $w(\text{APEG-400})$ 为 APEG-400 的质量分数。

根据曾报道的方法^[8], 使用 3.0 g 含氢硅油(氢含量 0.18%)、1.0 g (3.4 mmol) Methoxy-Cha、1.0 g (2.5 mmol) APEG-400 制备 HLB 约为 5 的 EMCD。其合成路线及产物结构如下所示:



1.2.3 表征方法

¹HNMR 测试: 对 EMCD 进行测定, 使用 CDCl_3 为溶剂。

UV 测试：将待测样品用无水乙醇配制成浓度为 0.1 g/L 的溶液备用，按照所测试的不同比例将待测样品溶液用无水乙醇稀释，或进行特定质量浓度比复配后，使用紫外-可见分光光度计测试样品的 UV-Vis 吸收光谱。计算最大波长 (λ_{\max}) 处的协同增效率 (简称为 λ_{\max} 增效率，下同) 与总体吸收的协同增效率 (简称为总体增效率，下同)。选用商品化 UVA 吸收剂 MBBT 与 EMCD 复配考察协同效应。选定 $w(\text{EMCD})=3.0\%$ ，分别与 $w(\text{MBBT})=2.0\%$ 、 6.0% 和 10.0% 复配后，测算 UV-Vis 吸收光谱中 λ_{\max} 处吸光度 (A_{\max}) 和总积分面积 (S_{total}) 的 λ_{\max} 增效率，计算公式如式 (2) 和 (3) 所示：

$$\lambda_{\max} \text{ 增效率}/\%=[A_{1,2}-(A_1+A_2)]/(A_1+A_2) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{总体增效率}/\%=[S_{1,2}-(S_1+S_2)]/(S_1+S_2) \times 100 \quad (3)$$

式中： A_1 、 A_2 、 $A_{1,2}$ 分别为 EMCD、MBBT、EMCD 和 MBBT 复配后在 λ_{\max} 处的吸光度； S_1 、 S_2 、 $S_{1,2}$ 分别 EMCD、MBBT、EMCD 和 MBBT 复配后的 UV-Vis 吸收光谱 280~400 nm 横坐标范围内的积分面积。

1.2.4 硅油包水 (W/Si) 乳液的制备

(1) 表 1 为硅油包水乳液配方。按照总量为 100 g 的规格称取对应用量的水相、油相两部分原料，将两相分别超声 3 min 充分分散溶解待用。

表 1 硅油包水乳液配方
Table 1 Formulation of W/Si emulsion

	原料	质量分数/%
水相	甘油	15.0
	七水合硫酸镁	1.0
	水	60.0~90.0
油相	EMCD	0.5~4.0
	6 黏度硅油	10.0~40.0
	38V	3.0

(2) 在水浴锅中，水相和油相均加热到 85 °C，随后用高速分散机在 12000 r/min 的转速下，将水相逐滴加入到油相中，前 1 min 滴加水相质量的 10.0%，之后 5 min 滴加剩余水相质量的 90.0%，待水相全部加入后，继续分散 1 min，使水相在油相中分散均匀。

(3) 调高转速至 18000 r/min，高速分散均质 5 min 后，冷却至室温，得到乳液样品。

乳液样品分别用水和硅油进行稀释，水稀释样品破乳，硅油稀释样品稳定，证明乳液为 W/Si 型乳液。

保持甘油、七水合硫酸镁、38V 质量分数恒定，调整 EMCD 质量分数为 0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%，硅油水比 [$m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$] 为 40.0 : 60.0、32.5 : 67.5、25.0 : 75.0、17.5 : 82.5、10.0 :

90.0 双因素梯度共制备 25 组样品。

1.2.5 性能测试

1.2.5.1 粒径测试

乳液样品进行超景深三维显微镜测定粒径与分散系数 (PDI)。

1.2.5.2 乳液宏观稳定性测试

参照 GB/T 16497—2007 对制备的油包水乳液贮藏稳定性进行测试^[9]，乳液样品在 -5~45 °C 循环 7 d 后，观察乳液的稳定性。

离心稳定性：将乳液样品静置 1 d 后，室温下以 4500 r/min 的转速离心 15 min 后，观察乳液的状态。

1.2.5.3 流变学测试

设置测试温度为 (25±0.1) °C，选用钢制 40 mm、2° 的椎板夹具，在载物台上加载适量的乳液样品进行测试。(1) 选择瞬态黏度模式，扫描剪切速率范围为 0.01~1000 s⁻¹，测试时长 60 s，测试瞬态黏度；(2) 设置振幅为 0.01%~100% 应变，频率设置为 1 Hz，对乳液进行振幅-黏弹扫描，测试振幅-黏弹；(3) 在振幅扫描所提供线性黏弹区内选择相对较小的应变 (0.5%) 作为设置值，扫描频率范围 0.01~100 Hz，对乳液进行频率-黏弹扫描。

触变性测试：设置在 100 s 内，剪切速率从 0 s⁻¹ 线性提升到 100 s⁻¹，再以同样速率从 100 s⁻¹ 线性降低至 0 s⁻¹，测定剪切应力随剪切速率的变化，绘制触变环曲线。

在上述测试中，每个样品测定 3 次，每次测定前将样品在瓶内反复倒置多次以保证乳液的微观结构尽量均匀。

1.2.5.4 防晒指数 (SPF) 测试

为验证前文协同增效结论，选用商业化的不具有紫外吸收效果的硅油包水乳化剂 KF-6017 为对照，与等量的 EMCD 按照表 2 分别制备防晒乳液，制备过程同 1.2.4 节。

表 2 防晒乳液 SPF 测试配方
Table 2 SPF test formula of sunscreen lotion

	原料	质量分数/%
水相	水	42.0
	甘油	15.0
	七水合硫酸镁	1.0
油相	MBBT	6.0
	EMCD/KF-6017	3.0
	38V	3.0
	6 黏度硅油	16.0
	异壬酸异壬酯	8.0
	胡莫柳酯	6.0

注：异壬酸异壬酯是用于改善肤感的常用油脂，同时还可以增强硅油与有机防晒剂的配方兼容性；胡莫柳酯为常用的液态有机 UVB 防晒剂，常用来提高配方的光稳定性和溶解固体有机防晒剂，对防晒体系的 UVA 吸收没有贡献。

在乳液中, MBBT 分散在水相中, 利用紫外线分析仪测试两种乳液的 SPF。在特制的 PMMA 板的磨砂面上分别均匀涂抹待测防晒乳液 2 mg/cm^2 , 避光晾干 30 min 后, 在 PMMA 面板上方 10 mm 处, 利用紫外线分析仪在 250~450 nm 的范围内随机检测板上的 5 个位置, 平均值为该板上防晒乳液的 SPF, 每个样品测 3 次平行, 平均值为防晒乳液的最终 SPF。

2 结果与讨论

2.1 EMCD 的 ^1H NMR 分析

图 1 为 EMCD 的 ^1H NMR 谱图。

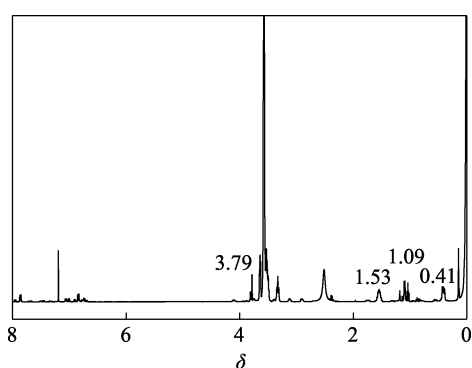


图 1 EMCD 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 1 ^1H NMR spectrum of EMCD

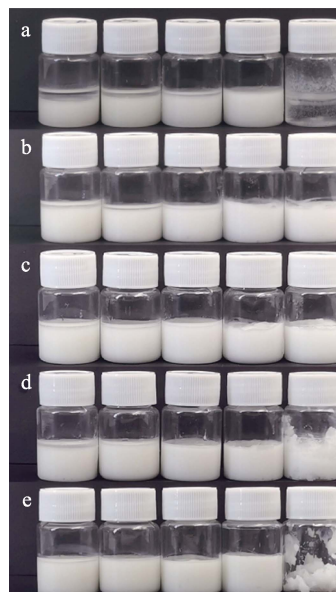
从图 1 可以看出, δ 0.41、1.09、1.53 和 3.79 处 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ 的氢质子峰为 Methoxy-Cha 和 APEG-400 接枝到 PHMS 上的氢信号峰, 且 δ 5.5 处未出现 $\text{Si}-\text{H}$ 的氢信号峰, 表明 $\text{Si}-\text{H}$ 基本参与反应, EMCD 成功制备。

2.2 EMCD 的乳化性能分析

2.2.1 乳液稳定性分析

图 2 和图 3 为 25 组乳液样品的外观图。乳液配方成分中, 甘油和七水合硫酸镁能够降低界面张力和水相的冰点, 并增强界面电荷密度, 对提高乳液高低温稳定性有积极意义; 38 V 为油相增稠剂, 提供一定的悬浮效果, 改善乳液分层和液滴聚并现象。三者均为防晒乳液基础配方的基础原料。由于 EMCD 具有硅油主链, 可以吸附在硅油与水之间的界面上, 亲水的聚醚侧链伸向水端, 以此形成稳定的界面膜, 有效阻止了乳液中的水相粒子聚集, 保证乳液的稳定。

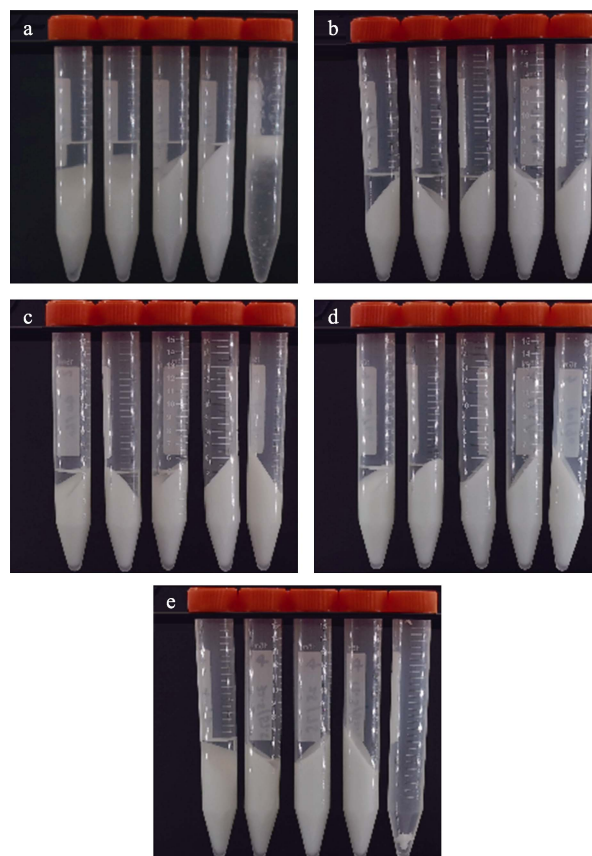
从图 2 和图 3 可以看出, 当 $w(\text{EMCD})$ 相同时, $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 越大的乳液, 内外相在密度差的作用下, 越易出现分层漂油现象^[10]; 而当 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 降低, 内相 (水) 增多, 体系黏度增大, 漂油逐渐减少, 直至消失。



a— $w(\text{EMCD})=0.5\%$; b— $w(\text{EMCD})=1.0\%$; c— $w(\text{EMCD})=2.0\%$;
d— $w(\text{EMCD})=3.0\%$; e— $w(\text{EMCD})=4.0\%$, a~e 图中, 从左至右
乳液样品的 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 依次为 40.0 : 60.0、32.5 :
67.5、25.0 : 75.0、17.5 : 82.5、10.0 : 90.0

图 2 乳液样品的贮藏稳定性

Fig. 2 Storage stability of emulsion samples



a— $w(\text{EMCD})=0.5\%$; b— $w(\text{EMCD})=1.0\%$; c— $w(\text{EMCD})=2.0\%$;
d— $w(\text{EMCD})=3.0\%$; e— $w(\text{EMCD})=4.0\%$, a~e 图中, 从左至右
乳液样品的 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 依次为 40.0 : 60.0、32.5 :
67.5、25.0 : 75.0、17.5 : 82.5、10.0 : 90.0

图 3 乳液样品的离心稳定性

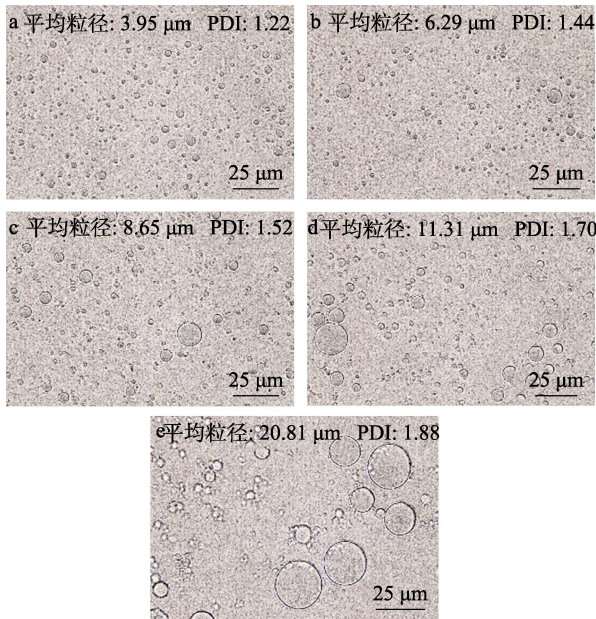
Fig. 3 Centrifugation stability of emulsion samples

但 $w(\text{EMCD})=0.5\%$ 且 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})=10.0 : 90.0$ 时 (图 2a、3a), 内相过多且乳化剂不足, 界面将难以稳定而破乳^[11-12]。

当 $w(\text{EMCD})$ 较低, 如为 0.5% 时, 仅可在 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水}) > 10.0 : 90.0$ 的体系中起到稳定乳化作用; 当 $w(\text{EMCD})$ 增加, 乳液稳定的 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 范围增宽, 较低 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 条件下的破乳现象也消失, 高 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 下漂油也逐渐减少。但当 $w(\text{EMCD})=3.0\% \sim 4.0\%$ 时, $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})=10.0 : 90.0$ 的高内相乳液黏度过高, 呈白色面团状, 这虽然也是稳定体系, 但黏度过高会导致乳液难以铺展均匀。

2.2.2 硅油水质量比对乳液流变性的影响

图 4 为在 $w(\text{EMCD})=1.0\%$ 时, 不同 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 的乳液显微镜照片和粒径测试结果。



a— $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})=40.0 : 60.0$; b— $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})=32.5 : 67.5$; c— $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})=25.0 : 75.0$; d— $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})=17.5 : 82.5$; e— $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})=10.0 : 90.0$

图 4 不同 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 乳液的显微镜照片
Fig. 4 Micrographs of emulsions with different mass ratios of silicone to water

从图 4 可以看出, 随着 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 的逐渐减小, 乳液的平均粒径逐渐从 $3.95 \mu\text{m}$ 增至 $20.81 \mu\text{m}$; PDI 逐渐从 1.22 增至 1.88, 乳液均一性变差。这是由于内相 (水) 的质量占比增大, 连续相 (6 黏度硅油) 空间急剧减少, 内相粒子相互挤压碰撞难以均匀分散, 导致平均粒径和 PDI 均随着 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 的减小而增加。

图 5 为在 $w(\text{EMCD})=1.0\%$ 时, 不同 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 的乳液流变性测试结果。

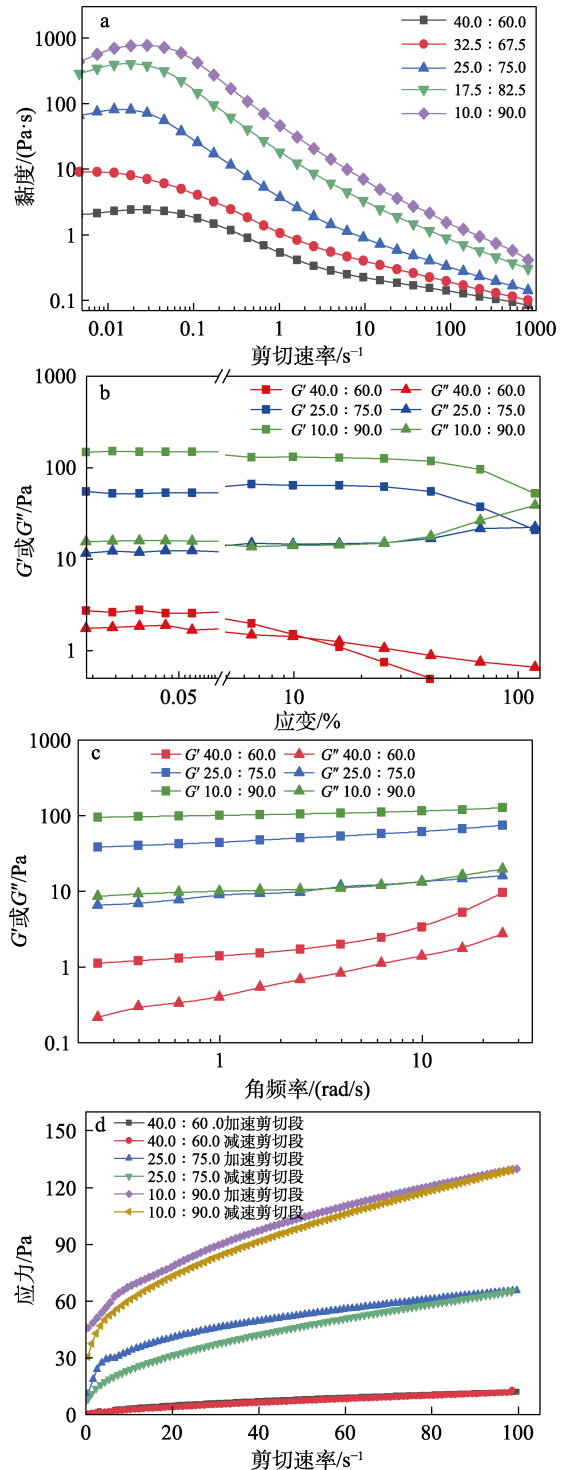


图 5 不同硅油水质量比乳液的流变学特性: 黏度 (a); 应变-模量曲线 (b); 角频率-模量曲线 (c); 触变环 (d)

Fig. 5 Rheological properties of emulsions with different mass ratios of silicone oil to water: Viscosity (a); Strain-modulus curves (b); Angle frequency-modulus curves (c); Thixotropic loops (d)

从图 5a 可以看出, 随着 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$

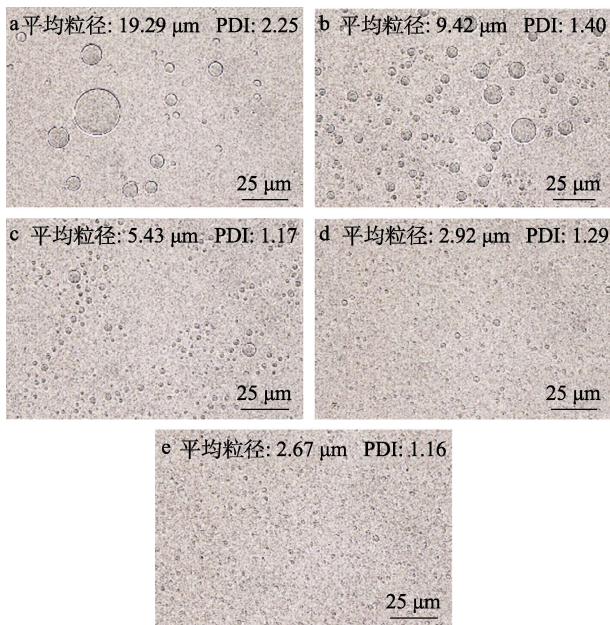
的减小, 内相增多, 乳液黏度升高, 从减少连续相空间和阻碍密度差导致的沉降两方面改善了漂油。但内相占比高更易导致奥氏熟化, 不利于体系长期稳定^[13]。

从图 5b、c 可以看出, 乳液在线性黏弹区内的弹性模量 (G') 均显著高于损耗模量 (G''), 且 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 越低, G' 和 G'' 的差越大, 表明乳液展现出类固体的凝胶态流变性质。同时屈服点对应模量也在增大, 不易发生假塑性流动。另外, 不同振荡频率下, $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 越低的乳液, G' 不但稳定且高于 G'' , 且两者差值也同样显著增大。以上结论表明, 随着 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 的降低, 内相增多, 导致黏度提升, 能大幅改善乳液耐受与高频振荡能力^[14]。

从图 5d 可以看出, 当 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水}) = 40.0 : 60.0$ 时, 乳液黏度过低, 触变性表现不明显。当 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 从 $25.0 : 75.0$ 降至 $10.0 : 90.0$ 时, 触变环面积减小, 说明乳液的触变性减弱, 凝胶态结构难以破坏且被破坏后更易恢复。

2.2.3 EMCD 质量分数对乳液流变性的影响

图 6 为在 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水}) = 25.0 : 75.0$ 时, 不同 $w(\text{EMCD})$ 的乳液显微镜照片和粒径测试结果。



a—0.5%; b—1.0%; c—2.0%; d—3.0%; e—4.0%

图 6 不同 $w(\text{EMCD})$ 的乳液显微镜照片

Fig. 6 Micrographs of emulsions with different $w(\text{EMCD})$

从图 6 可以看出, $w(\text{EMCD})$ 从 0.5% 增加到 4.0% 时, 乳液平均粒径从 $19.29 \mu\text{m}$ 逐渐减小至 $2.67 \mu\text{m}$, PDI 从 2.25 减小到 1.16。这是因为, 高剂量乳化剂可以维持较大比表面积的油水界面稳定, 使乳液粒径和 PDI 减小^[15], 可见适当提高 $w(\text{EMCD})$ 可使乳液的微观尺寸更均一。但当 $w(\text{EMCD})$ 为 1.0% 及更高

后, 乳液平均粒径和 PDI 减小变缓, 说明 $w(\text{EMCD}) = 1.0\%$ 就足以稳定油水界面。

图 7 为在 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水}) = 25.0 : 75.0$ 时, 不同 $w(\text{EMCD})$ 的乳液流变性测试结果。

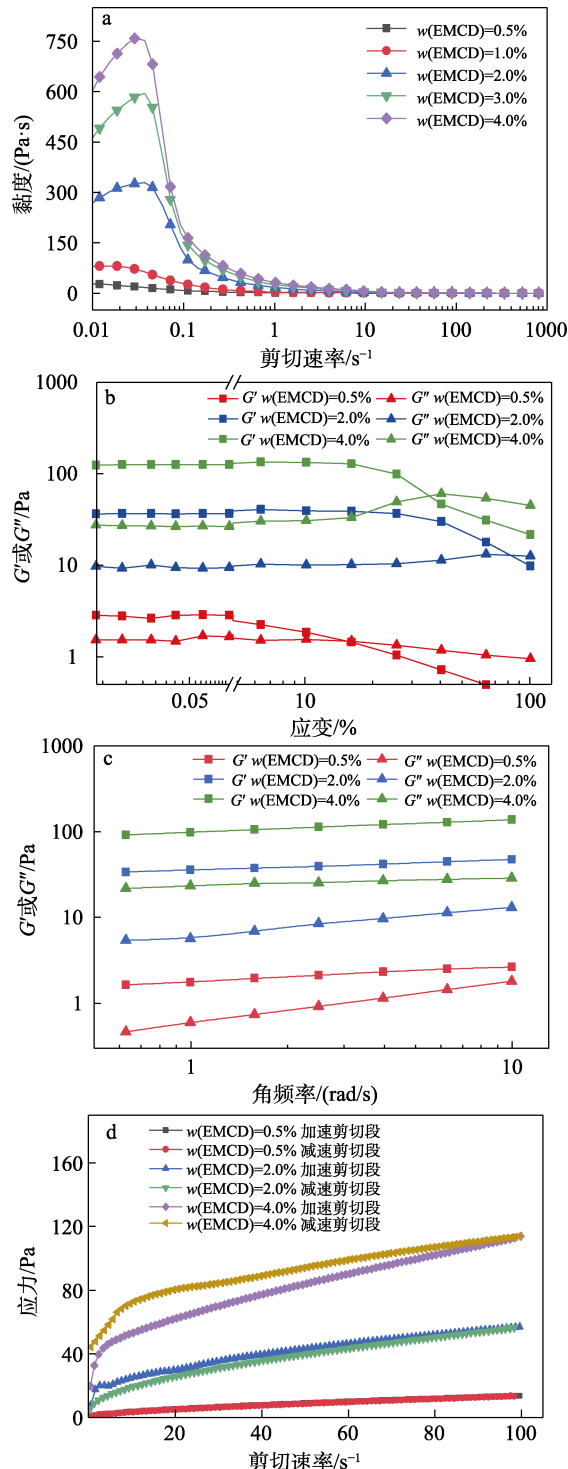


图 7 不同 $w(\text{EMCD})$ 乳液的流变学特性: 黏度 (a); 应变-模量曲线 (b); 角频率-模量曲线 (c); 触变环 (d)

Fig. 7 Rheological properties of emulsions with different $w(\text{EMCD})$: Viscosity (a); Strain-modulus curves (b); Angle frequency-modulus curves (c); Thixotropic loops (d)

从图 7a 可以看出, 随着 $w(\text{EMCD})$ 的增加, 乳液黏度增加, 原因主要是, 当 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 相同时, $w(\text{EMCD})$ 越大, 乳液的平均粒径和 PDI 越小, 导致乳液粒子堆积更紧密, 摩擦力增高, 提升了乳液黏度^[16]。此外, EMCD 本身具有一定黏度, 加入乳液后能起到增稠效果。

从图 7b、c 可以看出, 乳液在线性黏弹区内, G' 稳定高于 G'' , 且两者差值随着 $w(\text{EMCD})$ 的增大而变大, 是稳定类固体凝胶态, 当 $w(\text{EMCD})=4.0\%$ 时, 乳液的屈服点相较于 $w(\text{EMCD})=2.0\%$, 其应变减小, 说明 $w(\text{EMCD})$ 从 2.0% 提升至 4.0% 后, 乳液耐受大幅振荡的能力减弱, 不宜过度增加 $w(\text{EMCD})$, 界面外过剩的 EMCD 可能促进了外力作用下乳液粒子间的相对滑移。图 7c 所得结论与图 7b 相似, G' 稳定高于 G'' 且二者差值随着 $w(\text{EMCD})$ 的增大而增大, 说明线性黏弹区内耐受高频振荡的能力随着 $w(\text{EMCD})$ 增加而提高^[17]。

从图 7d 可以看出, 触变环面积随着 $w(\text{EMCD})$ 的增加而变大, 说明乳液的触变性提高, 凝胶态结构破坏后需要更长的恢复时间, 同样说明过剩的 EMCD 导致乳液粒子相对滑移的可能。

综上, 当 $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 在 25.0 : 75.0~17.5 : 82.5 范围内, $w(\text{EMCD})=2.0\% \sim 3.0\%$ 时, EMCD 稳定的硅油包水乳液稳定性和流变性能最佳。

2.3 EMCD 与部分准用防晒剂的协同效应

图 8 为 $w(\text{EMCD})=3.0\%$ 与 $w(\text{MBBT})=2.0\%$ 复配前后样品的 UV 吸收光谱。

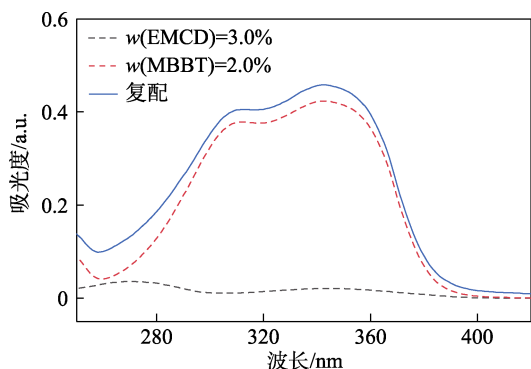


图 8 EMCD 与 MBBT 复配前后样品的 UV 吸收光谱
Fig. 8 UV absorption spectra of samples before and after EMCD and MBBT compound

从图 8 可以看出, EMCD 与 MBBT 两种滤光剂复配后, 总吸光度高于单一滤光剂的吸光度加和。

表 3 为 EMCD 与 MBBT 复配后的协同效应检测结果。

从表 3 可以看出, EMCD 与 MBBT 间存在良好的协同增效效果, 当 $w(\text{EMCD})=3.0\%$ 、 $w(\text{MBBT})=2.0\%$ 时, λ_{max} 增效率最高, 为 2.92%, 总体增效率最高,

为 5.24%; 在 $w(\text{EMCD})=3.0\%$ 、 $w(\text{MBBT})=6.0\%$ 和 10.0% 时, 同样表现出不等的协同增效效果。UV 吸光度每提升 1%, 相应 SPF 提升约 10~20, 防护时长将显著增加^[18-19]。

表 3 EMCD 与 MBBT 的协同效应检测结果
Table 3 Results of EMCD and MBBT synergy test

序号	防晒剂	A_{max}	λ_{max} 增效率/%	S_{total}	总体增效率/%
1	3.0%E ^①	0.021	— ^⑤	1.733	—
2	2.0%M ^②	0.424	—	32.753	—
3	6.0%M ^③	1.287	—	98.594	—
4	10.0%M ^④	2.098	—	158.294	—
5	3.0%E+2.0%M	0.458	2.92	36.292	5.24
6	3.0%E+6.0%M	1.312	0.31	101.088	0.76
7	3.0%E+10.0%M	2.146	1.27	161.753	1.08

① $w(\text{EMCD})=3.0\%$; ② $w(\text{MBBT})=2.0\%$; ③ $w(\text{MBBT})=6.0\%$; ④ $w(\text{MBBT})=10.0\%$; ⑤ 无数据, 下同。

2.4 乳化剂对防晒产品体外 SPF 的增强效果分析

表 4 为 SPF 对比测试结果。

表 4 使用 KF-6017 和 EMCD 的防晒乳液 SPF 测试结果
Table 4 SPF test results of sunscreen lotion using KF-6017 and EMCD

UV 滤光剂	SPF	UVA/UVB
KF-6017	21.76	0.433
EMCD	33.29	0.587

从表 4 可以看出, 使用 EMCD 制备的乳液的 SPF (33.29) 比使用 KF-6017 的乳液 SPF (21.76) 高 11.53, 并且 UVA/UVB 从 KF-6017 制备的乳液的 0.433 升至 0.587, 升高 0.154, 表明 EMCD 能够有效地提升防晒乳液的广谱防晒能力。此结论同时给予启示: 在水油两相分散的防晒原料技术遇到发展瓶颈时, 被忽视的界面或将成为进一步提升整体防晒效力的着眼点。

3 结论

本文制备了一种能够稳定硅油包水乳液, 且同时具有紫外滤光性能的乳化剂 EMCD, 其稳定乳液的最佳条件为: $m(6 \text{ 黏度硅油}) : m(\text{水})$ 在 25.0 : 75.0~17.5 : 82.5 之间, $w(\text{EMCD})$ 为 2.0%~3.0%, EMCD 与 MBBT 具有良好的协同增效效果。在 $w(\text{EMCD})=3.0\%$ 和 $w(\text{MBBT})=2.0\%$ 复配后, λ_{max} 增效率为 2.92%, 总体增效率为 5.24%; 与使用 KF-6017 的防晒乳液相比, 使用 EMCD 的防晒乳液霜的 SPF 提高 11.53, 防晒霜乳液的广谱防护能力也得到增强。

参考文献:

- [1] GADGIL V R, DARAK A, PATIL S J, *et al.* Recent developments in chemistry of sunscreens & their photostabilization[J]. *Journal of the India Chemical Society*, 2023, 100: 100858.
- [2] SANTOS A C, MARTO J, CHÁ-CHÁ R, *et al.* Nanotechnology-based sunscreens-A review[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 23: 100709.
- [3] ZOU W Y, RAMANATHAN R, URBAN S, *et al.* Sunscreen testing: A critical perspective and future roadmap[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 157: 116724.
- [4] O'NEILL J J. Effect of film irregularities on sunscreen efficacy[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1984, 73(7): 888-891.
- [5] HE T (何彤). Synthesis and properties of modified branched silicone emulsifier[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2019.
- [6] SONG M Z M (宋旻子陌). Synthesis of long chain alkyl silicone wax and its application in cosmetics[D]. Guangzhou: Guangzhou University (广州大学), 2018.
- [7] ZHOU X Y, BAI Y Y, GUO L X, *et al.* Effect of siloxane backbone length on the physicochemical properties of gluconamide-modified polysiloxane surfactants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 311: 113355.
- [8] WU F (吴凡), CHEN F F (陈凤凤), LIU C H (刘春环), *et al.* Chalcone derivatives graft-modified polysiloxane UVA filters[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1934-1942.
- [9] China Petroleum and Chemical Industry Federation. Surface active agents-Determination of storage stability of water-in-oil emulsion: GB/T 16497—2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2007: 1-3.
- [10] USHIKUBO F Y, CUNHA R L. Stability mechanisms of liquid water-in-oil emulsions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 34: 145-153.
- [11] PAN Y Y, XU Y Y, ZHU L J, *et al.* Stability and rheological properties of water-in-oil (W/O) emulsions prepared with a soyasaponin-PGPR system[J]. *Future Foods*, 2021, 4: 100096.
- [12] ABDULREDHA M M, HUSSAIN S A, ABDULLAH L C, *et al.* Water-in-oil emulsion stability and demulsification via surface-active compounds: A review[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 209: 109848.
- [13] PARK W, PARK J, IM S, *et al.* Influence of the type and concentration of hydrocolloids on Ostwald ripening of emulsions stabilized with small molecular and non-ionic surfactants[J]. *Food Chemistry*, 2023, 411: 135504.
- [14] XU Q Q, QIN X L, LAN D M, *et al.* Water-in-oil emulsions enriched with alpha-linolenic acid in diacylglycerol form: Stability, formation mechanism and *in vitro* digestion analysis[J]. *Food Chemistry*, 2022, 391: 133201.
- [15] MARHAMATI M, RANJBAR G, REZAIE M. Effects of emulsifiers on the physicochemical stability of oil-in-water nanoemulsions: A critical review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 340: 117218.
- [16] NIU H, WANG W D, DOU Z M, *et al.* Multiscale combined techniques for evaluating emulsion stability: A critical review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 311: 102813.
- [17] HAJ-SHAFIEI S, GHOSH S, ROUSSEAU D R. Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 410: 11-20.
- [18] WU P S, HUANG L N, GUO Y C, *et al.* Effects of the novel poly(methyl methacrylate) (PMMA)-encapsulated organic ultraviolet (UV) filters on the UV absorbance and *in vitro* sun protection factor (SPF)[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2014, 131: 24-30.
- [19] SU J Z, LUO H S, MA C H, *et al.* Triazine-based microcapsules with synergistic ultraviolet absorptions[J]. *Materials Letters*, 2023, 349: 134879.
- [39] KIM K, AHN J, JEONG Y, *et al.* All-soft multiaxial force sensor based on liquid metal for electronic skin[J]. *Micro and Nano Systems Letters*, 2021, 9(1): 1-8.
- [40] XIANG S W, ZHANG N N, FAN X. From fiber to fabric: Progress towards photovoltaic energy textile[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2021, 3: 76-106.
- [41] COOPER C B, ARUTSELVAN K, LIU Y, *et al.* Stretchable capacitive sensors of torsion, strain, and touch using double helix liquid metal fibers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(20): 1605630.
- [42] MA Z J, HUANG Q Y, XU Q, *et al.* Permeable superelastic liquid-metal fibre mat enables biocompatible and monolithic stretchable electronics[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(6): 859-868.
- [43] WANG X F, LIU J, ZHENG Y Q, *et al.* Biocompatible liquid metal coated stretchable electrospinning film for strain sensors monitoring system[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(8): 2235-2243.
- [44] GUO R, WANG H M, SUN X Y, *et al.* Semiliquid metal enabled highly conductive wearable electronics for smart fabrics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 30019-30027.
- [45] LI Y, TIAN X, GAO S P, *et al.* Reversible crumpling of 2D titanium carbide (MXene) nanocoatings for stretchable electromagnetic shielding and wearable wireless communication[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(5): 1907451.
- [46] GUPTA S, CHANG C, ANBALAGAN A K, *et al.* Reduced graphene oxide/zinc oxide coated wearable electrically conductive cotton textile for high microwave absorption[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 188: 107994.
- [47] WANG J S, WANG Y, JUE R, *et al.* Liquid metal/CNT nanocomposite coated cotton fabrics for electromagnetic interference shielding and thermal management[J]. *Cellulose*, 2022, 29(16): 8907-8918.
- [48] WU S, ZHANG X, WANG R Z, *et al.* Progress and perspectives of liquid metal battery[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 205-207.
- [49] NIU Z X, CHENG W L, CAO M L, *et al.* Recent advances in cellulose-based flexible triboelectric nanogenerators[J]. *Nano Energy*, 2021, 87: 106175.
- [50] LI Y, XIONG J Q, LV J, *et al.* Mechanically interlocked stretchable nanofibers for multifunctional wearable triboelectric nanogenerator[J]. *Nano Energy*, 2020, 78: 105358.
- [51] XIE J, LU Y C. A retrospective on lithium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2499.
- [52] ZUBI G, DUFO-LÓPEZ R, CARVALHO M, *et al.* The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 89: 292-308.
- [53] ALLIOUX F M, GHASEMIAN M B, XIE W, *et al.* Applications of liquid metals in nanotechnology[J]. *Nanoscale Horizons*, 2022, 7(2): 141-167.
- [54] CHEN Y (陈玉), XIA X (夏鑫). Preparation and electrochemical properties of liquid GaSn self-repairing anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2021, 42(6): 57-62.
- [55] YU J Y, XIA J, GUANG X G, *et al.* Self-healing liquid metal confined in carbon nanofibers/carbon nanotubes paper as a free-standing anode for flexible lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 425: 140721.
- [56] MA J (马婧), WANG F P (王芳平), ZHOU K L (周凯玲), *et al.* Preparation of sandwich-type biochar electrode materials and performance of supercapacitor[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 374-379.
- [57] ZHENG X H (郑贤宏), HU Q L (胡侨乐), NIE W Q (聂文琪), *et al.* Advances in flexible fiber-shaped supercapacitors[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2393-2403.
- [58] DUAN M H, REN Y, SUN X Y, *et al.* EGaln fiber enabled highly flexible supercapacitors[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(38): 24444-24449.