

# 阳离子聚合物对香波留香作用的研究

牛丽娟<sup>1</sup>, 瞿欣<sup>1</sup>, 刘聪颖<sup>2</sup>, 常晓维<sup>2</sup>, 张萌萌<sup>2</sup>

(1. 亚什兰(中国)投资有限公司 上海创新研发中心, 上海 200233; 2. 汉高亚太区化妆品/美容用品研发中心, 上海 200438)

**摘要:** 以阳离子聚合物在洗发水中的絮胶和沉积技术为基础, 创新的使用荧光光谱技术测试香精在发丝上的沉积, 并结合香气强度感官评价对比了阳离子瓜尔胶和丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/丙酰胺共聚物(Poly APTC-ACM)对不同类型香精的沉积效果和留香效果。结果表明, 阳离子聚合物Poly APTC-ACM可以持续有效提升不同类型香精在头发上的沉积量, 尤其是受损头发。香气强度感官评价也表明含Poly APTC-ACM的香波处理的发束具有显著的48 h持久留香效果。在成品香波中添加Poly APTC-ACM后香精沉积量和消费者半头测试表明, Poly APTC-ACM不仅具有持久留香效果, 同时可以改善香波的整体调理表现。

**关键词:** 香精; 阳离子聚合物; 香气强度; 沉积量; 絮胶; 调理

**中图分类号:** TQ657      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-1803(2019)01-0024-05

**DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1803.2019.01.006

## Study of the function of cationic polymers in shampoo for fragrance long-lasting performance

NIU Li-juan<sup>1</sup>, QU Xin<sup>1</sup>, LIU Cong-ying<sup>2</sup>, CHANG Xiao-wei<sup>2</sup>, ZHANG Meng-meng<sup>2</sup>

(1. Shanghai Technical Innovation Center, Ashland LLC, Shanghai 200233, China;

2. Henkel China Beauty Care Research & Development, Shanghai 200438, China)

**Abstract:** Based on the technologies of coacervation and deposition of cationic polymers in shampoo, the technique of fluorescence spectroscopy was innovatively used to analyze the deposition of perfume on hair fibers, in combination with the sensory evaluation of fragrance intensity. The deposition and fragrance long-lasting performances of cationic guar gum were compared with that of Poly APTC-ACM. The results show that Poly APTC-ACM can effectively enhance the deposition levels of perfumes of different types on hair (especially damaged hair). The results of the sensory evaluation of fragrance intensity also show that the hair switches treated with the shampoo containing Poly APTC-ACM have shown a 48 h long-lasting fragrance. The results of perfume deposition and half-head consumer evaluation for the finished product of shampoo added with Poly APTC-ACM show that Poly APTC-ACM can improve not only the fragrance long-lasting performance but also the whole conditioning performance of shampoo.

**Key words:** essence; cationic polymer; fragrance intensity; deposition; coacervation; conditioning

2014年以来中国洗护市场上高端产品新品上市率显著增长, 与消费者对洗护产品的诉求直接相关, 有效清洁和护理头发不再是消费者的唯一追求, 对洗护产品的功能性有更高要求, 如头皮养护、无添加、绿色天然等, 这些需求拉动了现有洗护产品的升级和高端洗护产品的发展<sup>[1]</sup>。目前亚太各地区针对洗护市场

的趋势研究报告都宣称香氛洗护为近年来最具发展潜力的新趋势<sup>[1,2]</sup>。

目前中国市场上已有多种香氛洗护产品, 在宣称上除了强调香气香型与香水类似具有头香、体香和尾香之外, 对留香时间的宣称通常在24~48 h, 即在下次洗发之前持久保持香氛效果。目前市场上常见的香氛

收稿日期: 2018-05-07; 修回日期: 2018-11-29

作者简介: 牛丽娟(1986-), 女, 河南人, 硕士, 电话: (021) 60906617, E-mail: bniu@ashland.com。

通讯联系人: 瞿欣, 博士, 电话: (021) 60906600, E-mail: xqu@ashland.com。

洗发水的香精的香型通常是果香或花香等香原料作为头香和体香,搭配木香、粉香等香原料作为底香。在洗发时,果香或花香等挥发较快的香原料可以带来愉悦的洗发香氛体验,而洗发后挥发性较慢的木香、粉香等底香香原料则带来持久的留香效果。为了增加留香的时间,这类型的香精通常含有比较多的体香和底香,从而可以实现持久留香的效果。除此之外为了增加留香时间,香氛洗发水中香精添加量也有提升,或者使用缓释技术,如将香精包裹以减慢挥发,增加留香时间<sup>[3]</sup>。这些都有助于香氛洗发水配方的完善。目前大多数香精公司的香精包裹技术集中在淀粉、三聚氰胺/甲醛树脂或者聚脲材料的包裹上,但是这几种技术各有优缺点。

在开发香氛洗发水时,如何评价留香效果也是关键。目前关于留香效果的评价仍以感官评价为主,通过对比发束或者消费者半头测试评价香波洗发后不同时间段的香气强度<sup>[4]</sup>。当然也会结合仪器的测试结果,如电子鼻和气相色谱等<sup>[5,6]</sup>。如何有效评价留香效果以及找到最佳提升留香时长的技术是香氛洗发水配方开发的关键。无论是更换香精的香原料组成或是增加香精的添加量,都需要确保洗发后香精可以有效的沉积在发丝上,以此为前提才能更好的实现相应的持久留香效果。由于大部分香精为油溶性的混合物,可以利用洗发水的絮胶技术实现香精在发丝上的有效沉积<sup>[7]</sup>。本文基于阳离子聚合物在洗发水中的絮胶和沉积技术,创新的使用荧光光谱技术测试香精在发丝上的沉积,并结合香气强度感官评价对比不同阳离子聚合物对不同花香类和木香类香精的沉积效果和持久留香效果,为配方师开发香氛洗发水提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵(阳离子瓜尔胶),其质量分数为1%的水溶液在25℃时黏度为3 000~4 000 mPa·s,亚什兰(中国)投资有限公司;丙烯酸酰胺丙基三甲基氯化铵/丙酰胺共聚物(Poly APTC-ACM),其质量分数为1%的水溶液在25℃时黏度为300~2 000 mPa·s,亚什兰(中国)投资有限公司;聚二甲基硅氧烷醇(和)十二烷基苯磺酸三乙醇胺盐(小粒径硅油SPS),阴离子型乳液,w(SPS)=60%,粒径<1 μm,道康宁(上海)有限公司;聚二甲基硅氧烷(和)椰油酰胺丙基甜菜碱(和)C<sub>12-15</sub>烷醇聚

醚-3(和)瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵(大粒径硅油LPS),非离子型乳化剂,w(LPS)=65%,粒径>30 μm,道康宁(上海)有限公司;月桂醇聚醚硫酸酯钠(w=70%)、椰油酰胺丙基甜菜碱(w=30%),上海奥威日化有限公司;卡波姆980,亚什兰(中国)投资有限公司;香精,奇华顿日用香精香料(上海)有限公司;Fluorescent Yellow 131SC,陶氏化学公司;健康、受损(漂白)的亚洲发束,美国International Hair Importers & Products公司。Fluoromax-4高灵敏一体式荧光光谱仪,法国HORIBA Jobin Yvon公司。

实验中3款香精概括了日化香精中常用的香型及不同的香料分子大小,如表1所示。

表1 实验所用香精类型

Tab.1 The types of perfume

香精编号	香型分类	香料分子
香精A	果香/花香型	小
香精B	花香型	小
香精C	幻想型	大

香波的配制:配方如表2所示。

表2 实验所用香波的配方

Tab.2 The formula of shampoo

成分	w/%
月桂醇聚醚硫酸酯钠	12.00
椰油酰胺丙基甜菜碱	2.00
阳离子聚合物	0.20
硅油	3.00
卡波姆980	0.60
香精	0.80
防腐剂	0.40
氢氧化钠	0.10~0.30
氯化钠	1.00
去离子水	至100

### 1.2 实验方法

含阳离子瓜尔胶和含Poly APTC-ACM的香波分别洗涤健康和受损发束,以对比两个香波在健康和受损发束上的留香效果。

#### 1.2.1 48 h香气强度感官评价

采用定向成对比较检验方法,即比较同一香精,不同阳离子聚合物的两个香波清洗发束后的持久留香功效<sup>[8]</sup>。从感官评价志愿者库中筛选11名符合条件的志愿者进行相关培训后,参与香气强度评价测试,基本要求为身体健康、无特殊体味以及对香味敏感。志愿者年龄25~40岁,男女比例为1:6,通过嗅闻区分不同浓度的乙醇水溶液筛选志愿者嗅觉的

敏感度。发束使用洗发水清洗后，于恒温恒湿环境中放置48 h自然晾干后进行评价。开始评价前志愿者通过嗅咖啡豆预先清洗嗅觉，每次对比一对发束后，嗅闻空白发束以转换气味避免嗅觉疲劳。将随机排列的两对比发束呈给志愿者进行比较，香气较重的一束评分为1分，香气较轻的一束评分为0分，实验数据以“总评分”表示。评价结果利用成对检验进行数据统计分析，采用JMP10.0.1统计分析软件中Wilcoxon Matched Pairs Signed-Rank Test进行计算， $P < 0.05$ 为差异具有统计学意义， $P < 0.01$ 为统计学差异显著。

### 1.2.2 香精沉积量测试

香精沉积量通过荧光标记的方法进行检测，将油溶性的荧光指示剂与香精按质量比1:80预先混合均匀制备成荧光标记的香精，将荧光标记的香精添加入香波配方中，配方中荧光指示剂的添加量为0.01%。使用含有荧光标记香精的洗发水处理发束并自然晾干。称取恒定重量的发束放入容量瓶中使用异丙醇定容，超声10 min后测试溶液的荧光强度，通过荧光光谱仪测试的荧光强度越高，表示香精的沉积量越高。

荧光指示剂与香精形成非常均匀的油溶性混合物，不与水溶性成分结合，且实验香波中使用硅油为乳化硅油在香波中通常不会与荧光指示剂混溶。通过荧光显微镜观察香波体系以判断荧光标记香精的稳定性。将香波用水稀释2倍，如图1所示，左图是普通光源下观察的香波体系，右图是同样位置荧光光源下观察的香波体系，可以看到硅油等成分并没有发出荧光，即没有吸附荧光剂，其中荧光点为荧光标记的香精，香精在香波中的粒径 $\leq 1 \mu\text{m}$ 。

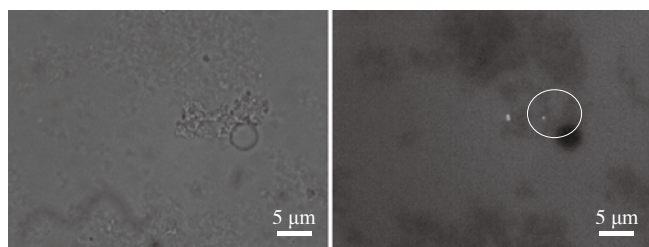


图1 显微镜 $\times 1\,000$ 倍放大观察香波体系

Fig. 1 Shampoo dilution under microscope  $\times 1\,000$  magnification

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳离子聚合物的留香功效研究

#### 2.1.1 香气感官评价

通过双盲香气感官评价分别对比了含阳离子瓜尔胶和阳离子聚合物Poly APTC-ACM的香波中对3种香精

在发束上的48 h持久留香效果，其中包括健康和受损两种发束。实验中3款香精概括了日化香精中常用的香型及不同的香料分子大小。通常香料分子较大的香精持久留香效果更佳，花香型的香精较木香型的香精更易挥发。表3和4中结果显示，第一次使用香波后无论是在健康发束还是受损发束上，使用含Poly APTC-ACM香波的发束在48 h后香气强度更加明显，而多次使用香波即3次香波处理发束后，使用含Poly APTC-ACM香波的发束香气强度更加显著。即Poly APTC-ACM香波的持久留香效果针对花香/果香/幻想型香精均有显著效果。除此之外志愿者一致反映，健康发束与受损发束相比香气强度更明显，这与油脂在健康和受损发束上的沉积趋势有关<sup>[9]</sup>。健康发束表面疏水，油溶性的香精更易沉积，受损发束表面亲水，油溶性的香精极难沉积。所以，针对受损发束的持久留香比健康发束要更有挑战性。此外由于不同志愿者本身对不同气味的敏感程度不一，所以不同香型的喜好度和香气强度并没有一致性。

表3 在健康发束上48 h香气强度评价结果

Tab. 3 Results of sensory evaluation of fragrance intensity on virgin hair after 48 h

香精编号	总评分 ( $n=11$ ) (0.2% Poly APTC-ACM/0.2%阳离子瓜尔胶)	
	1次洗	3次洗
	香精A	10/1**
香精B	11/0**	10/1**
香精C	8/3	11/0**

表4 在受损发束上48 h香气强度评价结果

Tab. 4 Results of sensory evaluation of fragrance intensity on damaged hair after 48 h

香精编号	总评分 ( $n=11$ ) (0.2% Poly APTC-ACM/0.2%阳离子瓜尔胶)	
	1次洗	3次洗
	香精A	11/0**
香精B	11/0**	9/2**
香精C	9/2*	9/2*

注：与阳离子瓜尔胶相比，\*  $P < 0.05$ ，\*\*  $P < 0.01$ 。

### 2.1.2 香精沉积量

利用荧光标记的方法测试了含3种不同香精的香波分别添加阳离子瓜尔胶和阳离子聚合物Poly APTC-ACM时香精在发束表面的沉积量，其中包括健康和受损两种发束。3种不同香精实验结果的趋势类似，这里将用香精A举例说明。如图2所示，第一次使用香波后发束上香精A的沉积量，无论是受损发束还是健康发束测试结果显示，相较于阳离子瓜尔胶，含

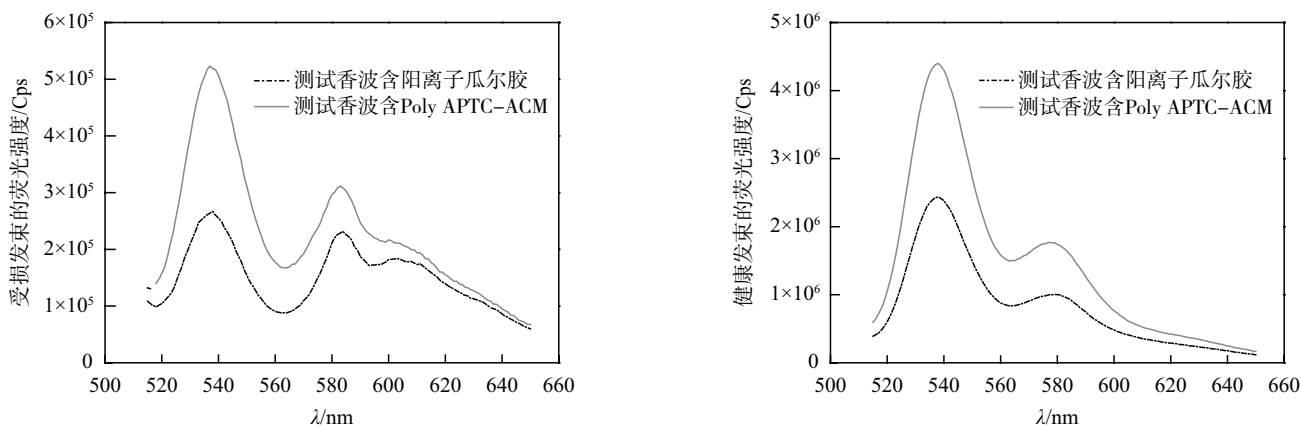


图 2 1次清洗后发束上香精A的沉积量

Fig. 2 Deposition level of perfume A after 1 cycle by washing with shampoo

Poly APTC-ACM的香波处理的发束荧光强度显著提升2倍左右。

连续3次使用香波后, 含阳离子瓜尔胶的香波处理的发束的荧光强度相较于第一次使用发束的荧光强度有轻微的提升, 而含Poly APTC-ACM的香波处理的发束的荧光强度相较于第一次有显著的提升, 即具有持续增加香精沉积量的能力, 结果如图3所示。持续使用Poly APTC-ACM可以增加发丝表面的疏水性, 所

以香精的沉积量也会有相应的提升。此外, 发现相对于受损发束, 健康发束更容易沉积油溶性的香精, 表现为健康发束上的荧光强度是受损发束上荧光强度的10倍, 这与香气强度的评价结果具有一致性, 受损发束较难留香。所以增加香精在受损发束上的沉积量是提升香精持久留香效果的前提, 而Poly APTC-ACM可显著提升香精在受损发束上的沉积量, 尤其是多次使用效果更显著。

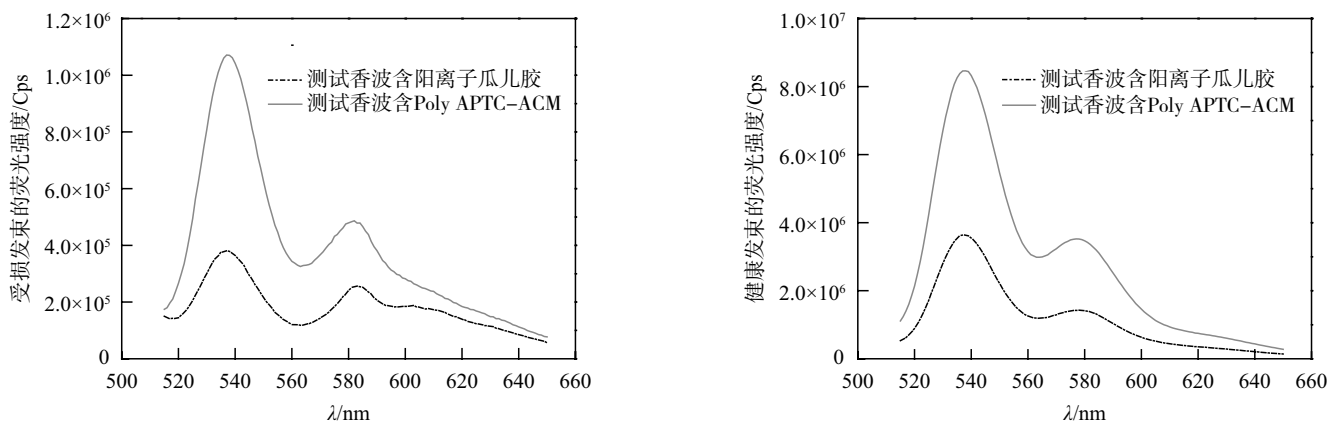


图 3 多次清洗(3次)后发束上香精A的沉积量

Fig. 3 Deposition level of perfume A after 3 cycles by washing with shampoo

## 2.2 成品香波中的留香表现

由2.1节实验结果可以看出Poly APTC-ACM对不同的香精均有增加其在头发沉积量和提升持久留香效果的功效。亚什兰与汉高公司合作, 将Poly APTC-ACM替代成品香波中的阳离子聚合物, 通过香精沉积量和香气感官评价, 来评估Poly APTC-ACM在成品香波中的留香表现, 同时该技术也被成功的应用于汉高公司某市售洗发水的更新换代中。成品香波分别选择了含硅油和无硅油两种类型, 实验发束

包括健康和受损发束两种。如表5所示, 对比了成品香波(阳离子聚合物为阳离子瓜尔胶或者聚季铵盐-10)和成品香波(阳离子聚合物为Poly APTC-ACM)的香精沉积量和香气评价结果。结果显示无论是含硅还是无硅香波, 与含有阳离子瓜尔胶或者聚季铵盐-10的香波相比, 含有Poly APTC-ACM的香波在健康和受损发束上的香精沉积量均有3~5倍的显著提升。香气强度感官评价结果也显示, 志愿者更多的认为含Poly APTC-ACM的成品香波的48 h香气强度更强。

表5 含有不同阳离子聚合物的成品香波的留香效果

Tab.5 Comparison of fragrance long-lasting performance for finished products of shampoos containing different cationic polymers

香波类型 (阳离子聚合物类型)	香精沉积量		48 h香气强度总评分 (n=8)	
	健康发束	受损发束	健康发束	受损发束
含硅成品香波 (Poly APTC-ACM)	$1.74 \times 10^6$	$7.67 \times 10^5$	8/0**	8/0**
含硅成品香波 (阳离子瓜尔胶)	$5.90 \times 10^5$	$1.44 \times 10^5$		
无硅成品香波 (Poly APTC-ACM)	$1.04 \times 10^6$	$5.58 \times 10^5$	6/2*	7/1**
无硅成品香波 (聚季铵盐-10)	$4.52 \times 10^5$	$1.49 \times 10^5$		

注: 含 Poly APTC-ACM 的香波与含阳离子瓜尔胶或聚季铵盐-10 的成品香波相比, \*  $P < 0.05$ , \*\*  $P < 0.01$ 。

消费者半头测试证明, 含 Poly APTC-ACM 的香波, 不仅可以使更多的香精沉积在头发上, 而且还可以提高香波的调理性, 如图4所示, 含 Poly APTC-ACM

的成品香波和含阳离子瓜尔胶的成品香波相比, 在泡沫量, 湿发和干发的调理性以及香味强度方面都有显著的提升。

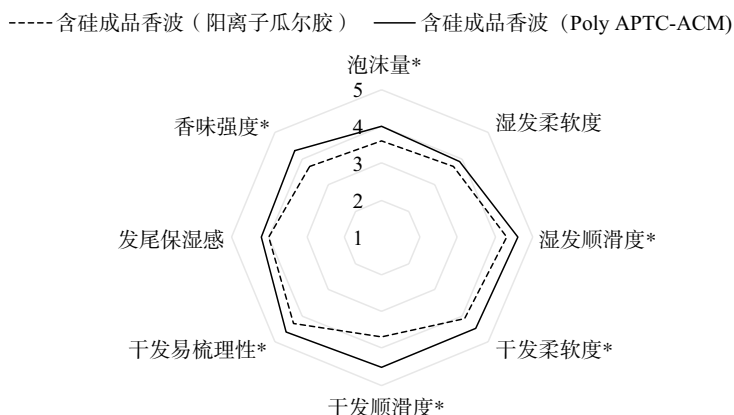


图4 消费者半头测试

Fig.4 Half-head consumer test

注: 含 Poly APTC-ACM 的香波与含阳离子瓜尔胶或聚季铵盐-10 的成品香波相比, \*  $P < 0.05$ 。

### 2.3 Poly APTC-ACM持久留香机理

以上实验结果显示香气强度感官评价和香精沉积量测试的结果具有一定相关性。即越多的香精沉积在发丝表面, 留香时间相应越长。通常香精是由阳离子聚合物和阴离子表面活性剂形成的絮胶包裹并运载至发丝表面, 所以阳离子聚合的絮胶能力直接影响香精的沉积量。图5分别是阳离子瓜尔胶和 Poly APTC-ACM 的絮凝曲线。由图5可知, 在10倍稀释比例内 Poly APTC-ACM 的絮凝曲线最深, 可以在短时间内形成大量絮胶, 即絮凝能力非常强, 这样的絮凝能力是普通阳离子聚合物无法比拟的。絮凝效果显著一方面可以为香波提供调理性的增加, 另一方面, 在香波稀释过程中 Poly APTC-ACM 独特的絮凝能力使得大量的香精被絮胶包裹和运载至发丝表面, 同时香精包裹在絮胶中跟随絮胶铺展沉积在发丝表面, 此过程中香精始终被包裹在絮胶里面, Poly APTC-ACM 与阴离子表面活性剂形成的絮胶更像是定向剂可以减缓香精的挥发, 延长留香时间。

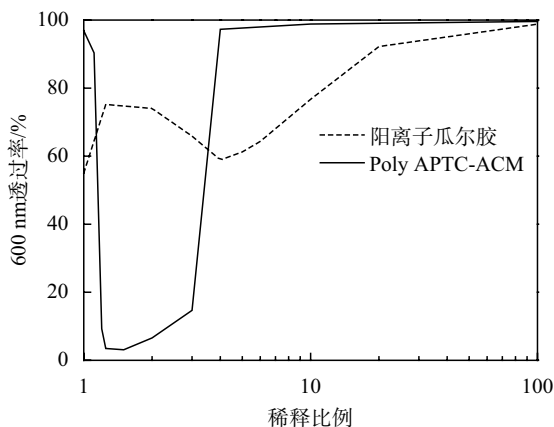


图5 不同阳离子聚合物的絮凝曲线

Fig.5 Coacervation curve of cationic polymers

### 3 结论

1) 含阳离子聚合物 Poly APTC-ACM 的香波可以显著增强3种不同香精在健康和受损发束上的48 h持久留香效果。

(下转第50页)

- effect on emulsion and liquid membrane [J]. Acta Petrolei Sinica, 1997, 18(4): 122-125.
- [30] Qin Bing. Study on the relationship between the composition and performance of viscosity-reducing agent used in the viscous crude recovery [D]. Beijing: Research Institute of Petroleum Processing, 2014.
- [31] Kang Wanli, Li Jungang, Shan Xilin, et al. The interfacial tension between Daqing crude oil factions and ASP as flooding solutions and the stability of their emulsions [J]. Oilfield Chemistry, 1999, 16(4): 345-347.
- [32] Huang Zhishuang. Study on erosion and emulsification separating character of weak alkali compound chemical flooding in north 3 west block [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2010.
- [33] Meng Lingwei. Study on the surfactant of ultralow interfacial tension and its application in Daqing oilfield [D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2007.
- [34] Guo Chunping. Research of interfacial tension and emulsification performance relevance of ASP compound system [J]. Petrochemical Industry Application, 2010, 29(12): 20-22.
- [35] Zhao Fenglan, Yue Xiangan, Hou Jirui, et al. Impact of alkali on emulsification of compound flooding system and crude oil [J]. Petroleum Drilling Technigues, 2010, 38(2): 62-66.
- [36] Kang Wanli, Li Jinhuan, Zhao Xueqian. Impact of interfacial tension and emulsion droplet size on emulsion stability [J]. Oil-gasfield Surface Engineering, 2005, 24(1): 11-12.
- [37] Ge Jijiang, Zhang Guicai, Jiang Ping, et al. Interfacial tension of water-oil with sulfate surfactant containing alkoxy chain and its ability to emulsifying crude oil [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2008, 24(5): 614-620.
- [38] Jin Bo. The high-temperature-enduring viscosity reduction agent preparation and the wording scheme design for super heavy oil of Du-84 block in Liaohe oilfield [D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2005.
- [39] Li Nan. An experimental EOR research of new surfactants of flooding in low permeability reservoir [D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2005.
- [40] Yin Daiyin, Lv Tian. Formula optimization of mixture surfactant system of microemulsion flooding in low permeability reservoir [J]. Chemical Engineer, 2017, 258(3): 39-42.
- [41] Yin Daiyin, Jiang Tingting. Research on the mechanism of anionic/nonionic surfactants applied in low permeability reservoirs [J]. Chemical Engineer, 2017, 261(6): 6-9, 40.
- [42] Zhu Yangwen. Experimental study on emulsion enhancing displacement efficiency [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2017, 47(8): 435-439.
- [43] Chen Ming. Investigation of surfactant microemulsion flooding based on oilfield status [J]. Chemical Enterprise Management, 2017(18): 17.
- [44] Li Shi, Duan Xianggang, Hou Jirui, et al. Thermal stability and salt resistant emulsion flooding system [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2014, 27(2): 59-63.
- [45] Zhang Li. Surfactant for production and injection enhancement of high teperature and low permeability [D]. Dongying: China University of Petroleum (East China), 2011.
- [46] Li Xuewen. Experiment of effect of pressure gradient on permeability of porous media in the course of emulsion flowing [J]. Journal of Jiangnan Petroleum Institute, 2004, 26(4): 114-116.

(编辑: 周 婷)

(上接第28页)

2) 通过形成独特的絮胶, 阳离子聚合物Poly APTC-ACM可以包裹香精, 并且在发丝表面铺展沉积, 絮胶可以减缓香精分子的挥发效率, 最终实现的香精的持久留香。

3) 在消费者半头测试中, 含阳离子聚合物Poly APTC-ACM的香波不仅可以增加香精持久留香的效果, 同时也可以显著改善香波的整体调理性。

参考文献:

- [1] Porter C, Dixon F, Khine C C, et al. The behavior of hair from different countries [J]. J. Cosmet. Sci., 2009, 60(2): 97-109.
- [2] Belinda Carli. Hair care trends in Asian 2017 [R]. Institute of Personal Care Science. The World's Premier Online Cosmetic Science Training, 2017: 30-32.
- [3] Xia S Q, Zhang X M, Li Y, et al. Essence microcapsule with long-term effectiveness and preparation method thereof: CN101928641A [P]. 2010.
- [4] Quantitative Evaluation of Fragrance/Odors for Shampoos and Hair Conditioners. ASTM E 2049-99 [S]. US: Annual Book of ASTM Standards, 2000.
- [5] Rastogi S C. Analysis of fragrances in cosmetics by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of High Resolution Chromatography, 1995, 18(10): 653-658.
- [6] Kita J, Toko K. Fragrance and flavor analyzer using odor deviation map [J]. Sensors and Materials, 2014, 26(3): 149-161.
- [7] Lochhead R Y, Huisinga L R, Waller T. Deposition from conditioning shampoo: Optimizing coacervate formation [J]. Cosmetics and Toiletries, 2006, 121(3): 75-80.
- [8] Kemp S E, Hollowood T, Hort J. Sensory evaluation: A practical handbook [M]. US: Wiley-Blackwell, 2009.
- [9] Qu X, Zhang A, Niu B, et al. Conditioning by cationic polymers on Asian hair [J]. Personal Care Europe, 2017, 7(4): 81-85.

(编辑: 杨 旭)