

# ***Silikoni***

---

ŠP Kozmetologija

Predmet: Kozmetični izdelki 1

Prof. dr. Mirjana Gašperlin

## **Vsebina**

---

1. Struktura in splošne lastnosti
  2. Skupine silikonov
  3. Uporaba v kozmetičnih izdelkih
-

## Struktura & lastnosti

---

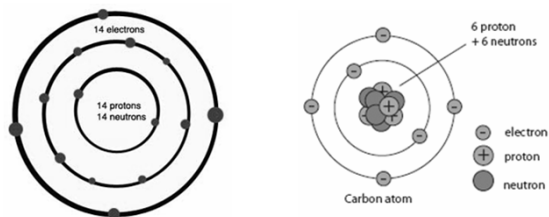
Kaj so silikoni?

- Generično ime za skupino organosilikonskih polimerov
  - Sintetični organski polimeri silicija
  - Skelet: anorganska veriga  $(-\text{Si-O})_n$ , ki daje spojinam specifične lastnosti
  - Osnovna spojina: na Si atom vezane Me substituenta
- 

## Struktura & lastnosti

---

atom Si vs. atom C



Atom Si večji in bolj elektronegativen

---

## Struktura & lastnosti

---

Si vs. C

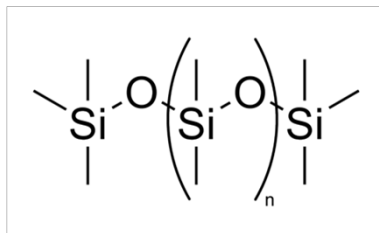
- Vez Si-O bolj elektro negativna kot C-O
- Značilnosti vezi

<u>Razdalje</u>	<u>Energija</u>	<u>kot</u>
Si-O (1.63 Å)	primerljiva	položnejši
C-C (1.54 Å)		
C-O (1.42 Å)		

---

## Struktura & lastnosti

---



- Si-O: večja razdalja, manjši kot  $\Rightarrow$  manjša rotacijska bariera  $\Rightarrow$  bolj fleksibilna molekula  $\Rightarrow$  možnih več orientacij, vezava različno velikih substituent oz. za difuzijo plina
-

## Struktura & lastnosti

---

- Fleksibilnost osnovne verige + nizke medmolekularne sile med Me skupinami



- Majhne spremembe fizikalnih lastnosti s T in MM
- Nizka T zamrzovanja in vrelišča
- Visoka stisljivost
- Tekoče agregatno stanje do neobičajno visokih MM

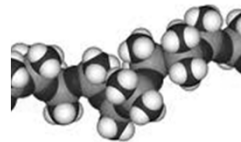
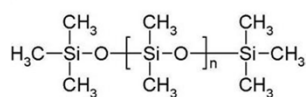
Močna Si-O vez vzrok za visoko temperaturno in oksidativno stabilnost!

---

## Struktura & lastnosti

---

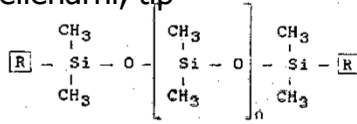
- Osnovna struktura: polidimetilsiloksan PDMS (dimetikon)



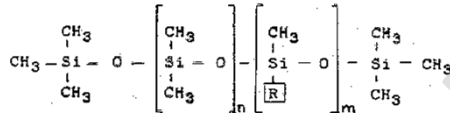
- Možne številne strukturne modifikacije  $\Rightarrow$  različne funkcionalne skupine (fenilna, alkilna, polietrna, amino, etc)  $\Rightarrow$  vpliv na lastnosti
-

## Struktura & lastnosti

Vezava substituent: preko Si – C vezi ali preko Si-O-C vezi  
linearni in nelinearni, tip



Linearni tip: skupina R je na d in ∞ koncu polisiloksanske verige.



Nelinearni tip: skupina R predstavlja stransko verigo polisiloksana.

## Struktura & lastnosti

### SPLOŠNE UGODNE LASTNOSTI SILIKONOV

- Fiziološka indiferentnost
- Temperaturna stabilnost
- Kemična stabilnost in inertnost
- Dobra porazdelitev in razmaznost
- Površinska aktivnost
- Odsotnost barve, vonja in okusa  
večinoma izhajajo iz anorganskega siloksanskega skeleta oz. -Si – O- vezi.

## Struktura & lastnosti

---

### Zgodovinski pogled

- 20. stoletje - silikonska doba
  - Prva uporaba v kozmetiki l.1950 – PDMS za preprečitev beljenja kože z losjoni, ki so vsebovali mila
  - Razmah uporabe po l.1970 na praktično vse segmente KI
  - ZDA: cca. 50% vseh novih KI na trgu vsebuje silikonske spojine!
- 

## Struktura & lastnosti

---

### Uporaba:

- zaščitna in površinsko aktivna sredstva
  - Pomožne snovi v KI in farmacevtskih oblikah
    - drsljivci
    - maziva
    - protipenilci
    - emulgatorji
    - emolienti
  - transdermalni terapevtski sistemi
  - medicinski pripomočki
  - Implantanti
- 
- ...

## Razdelitev silikonov

---

Glede na kemijsko sestavo in namen uporabe v kozmetiki

- Silikonska olja
- Silikonski voski
- Silikonski emulgatorji

Glede na agregatno stanje

- Tekočine
  - Smole
  - Elastomeri
- 

## Razdelitev silikonov – silikonska olja

---

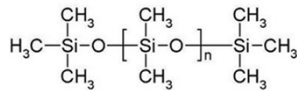
**Silikonska olja** – polidimetilsiloksani (PDMS)

- Nesubstituirani silikoni: cca. 85% vseh silikonskih spojin v KI
  - Klasificirani na osnovi viskoznosti (ne MM!)
  - Nizko molekularni in ciklični - hlapni
    - linearni polidimetilsiloksani - dimetikoni
    - fenilmetilpolisiloksani
    - ciklični - ciklometikoni
    - dimetikonoli
-

## Razdelitev silikonov – silikonska olja

### Linearni PDMS - dimetikoni

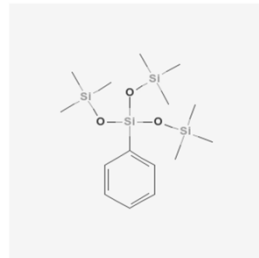
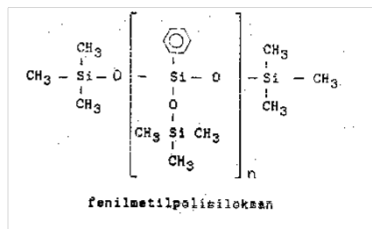
- ME skupine orientirane navzven v obliki oblaka, hidrofobne, inertne
- Z naraščanjem MM narašča viskoznost tekočin
- Vodoodporni
- Nizka intermolekularna energija → nizka aktivacijska energija viskoznega pretoka → dobra razmaznost po površinah
- Slaba kompatibilnost z olji in voski, ki se uporabljajo v kozmetiki



## Razdelitev silikonov – silikonska olja

### Feniltrimetikoni

Me skupine zamenjane s fenilnimi ⇒ povečan lomni količnik in izboljšana kompatibilnost z lipofilnimi sestavinami KI



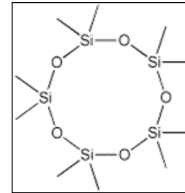


## Razdelitev silikonov – silikonska olja

---

### Ciklični metilsiloksani - ciklometikoni

- hlapne spojine v obliki obroča
- tetrameri, pentameri ali heksameri
- topila in vehikli za višje molekularne silikone
- izboljšana kompatibilnost z lipofilnimi komponentami
- ne ostajajo na koži
- ne dajejo občutka hladu ob izhlapevanju
- brez vonja, netoksični



## Razdelitev silikonov

---

Zamenjava Me skupin, vezanih na polisiloksanski skelet, z lipofilnimi (alkilne verige) ali hidrofilnimi skupinami (polietrne, ionske) izboljša kompatibilnost z olji in voski oz. vodo.



## Razdelitev silikonov – alkildimetikoni

---

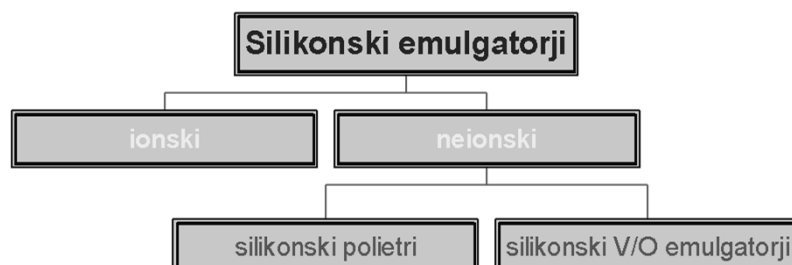
### **Silikonski voski** - alkildimetikoni

- PMDS, substituirani z alkilno skupino, ki je ali na koncu verige ali kot stranska skupina
  - Temperatura tališča zavisi od dolžine alkilne verige
  - Tekoči, trdni (voski)
  - Izboljšajo kompatibilnost z olji in stabilnost KI z silikoni
  - Okluzivna bariera na koži ⇒ vlažilno delovanje
  - Uporaba:
    - v kremah, losjonih, šminkah...
- 

## Razdelitev silikonov – silikonski emulgatorji

---

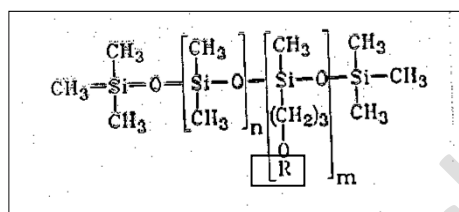
### **Silikonski emulgatorji**



## Razdelitev silikonov – silikonski emulgatorji

### Ionski

- Amfoterni: betaini, quats
- Anionski: sulfatni, tiosulfatni
- Uporaba: predvsem v KI za nego las, antistatiki, (omogočajo lažje razčesavanje suhih in mokrih las)



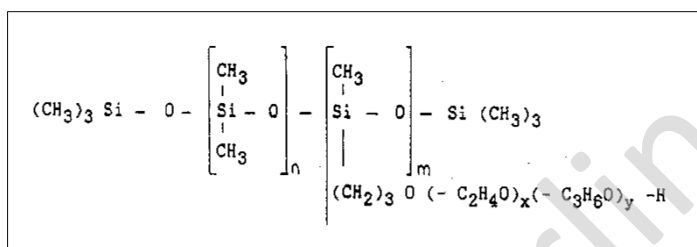
R	Kemijsko ime	CTFA ime
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{COO}^- \\   \\ \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	polisiloksan-polidimetil-dimetilamonij-kopolimer	Poliquaternium - 21
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N}^{\oplus} - \text{CH}_3 \quad \text{COO}^- \\   \\ \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	polisiloksan-poliorganobetain-kopolimer	Dimetikon-propil PG - betain
$-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{SO}_3^- \quad \text{Na}^{\oplus} \\   \\ \text{OH}$		Dimetikon - tiosulfat
$-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^- \quad \text{Na}^{\oplus} \\   \\ \text{OH}$		Dimetikon - sulfat

Ionski silikonski emulgatorji

## Razdelitev silikonov – silikonski emulgatorji

### Silikonski polietri – dimetikon kopolioli

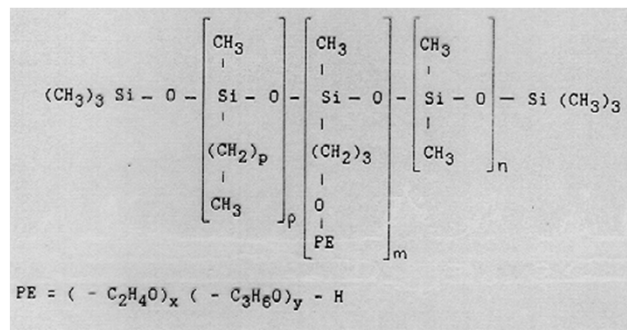
Na osnovni skelet vezana polietrna veriga, sestavljena iz etilenoksidnih ali propilenoksidnih enot ali iz kombinacije obeh.



## Razdelitev silikonov – silikonski emulgatorji

### Silikonski V/O emulgatorji

Polisiloksan – polialkilen – polieter kopolimeri



## Razdelitev silikonov – silikonski emulgatorji

---

### Silikonski V/O emulgatorji

- Zelo učinkoviti emulgatorji
  - Potrebna koncentracija za stabilne kreme ali losjone je 4 - 6%
  - Omogočajo hladen postopek emulgiranja
  - Omogočajo vgrajevanje večine znanih lipofilnih komponent - naravni in polsintetski estri maščobnih kislin, tekoči parafin, derivati lanolina, silikonska olja in modificirana silikonska olja, rastlinski ekstrakti, UV filtri, antiperpiranti...
- 

## Razdelitev silikonov – silikonski elastomeri

---

### **Silikonski elastomeri**

- Dimetikon in vinildimetikon prečno premreženi polimeri
  - Različna stopnja prečnega premreženja – različne oblike
  - Praški – prosti ali suspendirani v vodi
  - Elastomerni silikonski geli – nabrekajo v topilu, običajno cikometikonu
  - Modificirajo reološke lastnosti KI za nego in antiperspirantov (suh, praškast izgled)
-

## Silikonska olja / silikonski elastomeri

---

**Table 1. How Are Linear Silicone Polymers Different from Silicone Elastomers?**

Linear Polymers	Elastomers
Physical properties determined by chain length	Physical properties determined by degree of cross-linking
Linear polymers are liquids; viscosity increases with molecular weight	Elastomers are solids with indefinite molecular weight
Soluble in solvents	Swell in solvents

## Uporaba silikonov v KI

---

KI za nego kože, dekorativna kozmetika

- Izboljšajo senzorični občutek na koži
  - Podaljšan učinek
  - Vlažilno delovanje
  - Povečujejo učinkovitost
  - Zaščita
  - Čiščenje
  - Modifikacija reoloških lastnosti
  - Fleksibilnost formulacije
-

## Uporaba silikonov v KI

---

KI za nego las

- Regeneracija
  - Izboljšajo razčesavanje
  - Izboljšajo senzorične občutke
  - Pospešujejo sušenje
  - Spodbujanje penjenja
  - Povečajo sijaj
  - ...
- 

## Uporaba silikonov v KI

---

### **Izboljšani senzorični občutek KI na koži**

- Študije dokazujejo večjo emolientno delovanje v primerjavi s klasičnimi emolienti
  - Občutek po nanosu: gladek, žametast, ne masten
  - Nekomedogeni in ne povzročajo aken
  - Ciklometikoni: lahka tekstura, hitra porazdelitev po koži, ne puščajo rezidualov, sestavine izdelkov, ki odpravljajo masten, težak občutek KI, osnova za "oil-free" oznake
    - Čistila za obraz, dnevne kreme, tekoče podlage
  - Visokomolekularni PDMS: dalj časa trajajoč učinek, mastne bolj bogate kreme (nočne, kozmetika za sončenje)
-

## Uporaba silikonov v KI

### Podaljšan učinek (Substantivity)

- Visokomolekularni PDMS in ciklometikoni tvorijo na koži vodoodbojen film ⇒ podaljšano delovanje negovalnih in dekorativnih KI ter izdelkov za sončenje (70% produktov za sončenje l.2001 v ZDA je vsebovalo silikone)
- Te lastnosti še izboljšajo alkildimetikoni
  - Dodatek 2,5% cetildimetikona k O/V kremi za sončenje zmanjša SPF po 80 minutnem namakanju v vodi iz 21 le na 19!
- Ciklometikoni osnova za dolgo delujoče KI, zlasti šminke:
  - Šminke: za dispergiranje pigmentov in voskov, izboljšanje nanosa in občutka po nanosu; zamenjava za nehlapne ogljikovodike

## Uporaba silikonov v KI

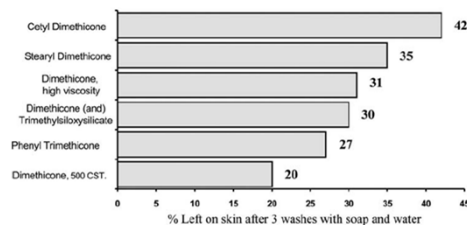
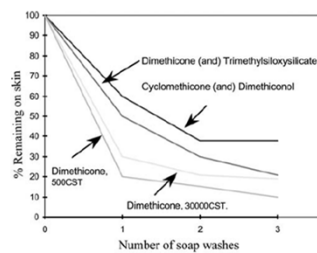


Figure 9. Substantivity of different silicones



## Uporaba silikonov v KI

---

### **Vlažilno delovanje**

- Večina silikonov permeabilna za vodno paro ⇒ tvorba filma, ki "diha"
  - Z pripetjem alkilne verige se ta sposobnost zmanjša ali celo izgubi
- 

## Uporaba silikonov v KI

---

### **Povečana učinkovitost ostalih učinkovin v KI**

- Primer: dodatek alkilmetikona k kremam za sončenje poveča SFP

### **Zaščita**

- Silikoni so sestavina zaščitnih krem za roke (vodo odbojne)
-

## Uporaba silikonov v KI

---

### **Čiščenje**

- Dobra porazdelitev, nemasten občutek idealne sestavine KI za čiščenje
  - Lahko se uporabljajo sami ali v kombinaciji z ostalimi sestavinami (npr. ogljikovodiki)
  - Silikonski emulgatorji: ⇒ vključitev ciklometikona er polarnih komponent v zunanjo fazo
  - Silikonski praški: sposobnost absorpcija lipofilnih materialov in sebuma (izdelki za mastno kožo)
  - Dimetikon kopolioili: vodotopni, sposobni penjenja (v tekočih milih, gelih za prhanje, etc)
- 

## Uporaba silikonov v KI

---

### **Modifikacija reoloških lastnosti**

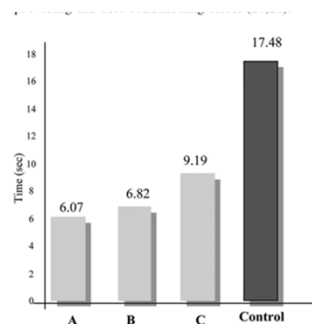
- Predvsem pomembno za v/o in v/silikon sisteme
  - Primer: povečanje viskoznosti z C30-45 alkilmetikonom
  - Tudi za ohranitev strukturne integritete stikov
  - Silikonski elastomeri: v KI za nego in antiperspirantih
-

## Uporaba silikonov v KI

### **Regeneracija & lažje razčesavanje las**

- Različni silikonizirani izražajo različno jakost regeneracije:
  - Dimetikon kopolioli: nizka, vendar zmanjšajo iritacijo oči zaradi anionskih PAS
  - Dimetikoni z višjo MM, amodimetikoni: višja
- Opažen sinergistični učinek med kvarternimi PAS v šamponih in dimetilkopolioli

## Uporaba silikonov v KI



A: Dimethiconol (and) TEA-Dodecylbenzenesulfonate

B: Amodimethicone (and) Cetrimonium Chloride (and) Trideceth -12

C: Dimethicone (and) Laureth-23 (and) Laureth-4

Figure 3 Hand detangling results on slightly bleached hair for diluted emulsions.

## Uporaba silikonov v KI

---

- Izboljšanje občutkov na laseh – mehki, gladki lasje, lažje razčesavanje
  - Pospešujejo sušenje las – trimetilsilil amodimetikon
  - Tvorilci pene- dimetikon polioli
  - Povečan lesk las - feniltrimetikon
- 

## Silikoni in okolje

---

- Silikoni v KI predstavljajo majhen delež vseh uporabljenih silikonov
  - Intenzivne študije o njihovem vplivu na okolje
  - Hlapni silikoni (deodoranti, izdelki za lase...)
    - po aplikaciji evaporirajo v atmosfero
    - čas razpada 9 -30 dni
    - končni razgradni produkti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CO}_2$ , nastanejo zaradi fotoinducirane oksidacije, ki vključuje hidroksilne radikale?
  - Majhen delež iz čistilnih izdelkov, ki kondenzira, gre v odpadne vode
    - Določili majhne deleže v zooplanktonu, jetrih rib (ppb-ppm)
-

## Silikoni in okolje

---

Nehlapni silikoni in polietrski silikoni (silikoni z višjo MM)

- V odpadne vode
  - Vezava na čistilno brozgo v čistilnih napravah
  - Visokomolekularni silikoni ne prehajajo membran rastlin ali živalu
  - Proces razgradnje v zemlji kompleksen – kemijski in biološki razpad (v stiku z minerali, ki delujejo kot katalizatorji za depolimerizacijo)
- 

## Silikoni in okolje

---

Organofunkcionalni silikoni

- Proces razpada odvisen od vrste funkcionalne skupine
  - Hidrolitsko stabilnejše skupine: enak mehanizem razpada kot PDMS
  - Silikoni z alkoholnimi substituentami: hidroliza
  - Končni razpadni produkti enaki
-

## Literatura

---

- Handbook of cosmetic science and technology. M Paye Ed. Francis & Taylor 2006, Chapter 22 – Silicones – a key ingredients in cosmetic and toiletry formulations, str.289-298
  - Silicones. M.D.Berthiaume. In: The chemistry and manufacture of cosmetics. ML. Schlossman Ed., Vol III. Ingredients Book two, Allured Publishing co.orporation, 2002
- 

M. Gasperlin