

表面活性剂 HLB值的分析测定与计算

I . HLB值的分析测定

周家华 崔英德

(广东工业大学轻工化工学院,广州,510090)

摘要: 介绍了表面活性剂 HLB值的各种分析测试方法及有关计算公式,包括乳化法、浊点法、水数法、临界胶束浓度法、分配系数法、溶解度法、水合热法、核磁共振法、色谱法,并对各方法的适用性进行了分析。

关键词: 表面活性剂 HLB CMC 浊点 溶解度 水数 水合热 核磁共振 色谱

表面活性剂之所以能得到广泛的应用就是因为它的两亲性,其两亲性的相对大小称为 HLB 值,是选择和应用表面活性剂的一个重要参考因素,有关表面活性剂 HLB值的分析和计算已有不少报道,但缺乏完整系统的资料,特别是不同方法的适用性尚未见综合分析比较,不利于表面活性剂的开发应用,作者对有关资料进行了归纳整理,并对有关分析测试和相应的计算方法及其适用范围进行了分析。

1 乳化法^[1-6]

乳化法的原理是用表面活性剂来乳化油相介质时,当表面活性剂的 HLB值与油相介质所需的 HLB值相同时,生成的乳液稳定性最好。

对于一般的水性表面活性剂,可以使用松节油(所需 HLB值为 16)和棉籽油(所需 HLB值为 6)配制一系列需要不同 HLB值的油相,每 15份油相中加入 5份待测表面活性剂,然后加入 80份水,搅拌乳化,其中稳定性最好的试样中油相所需的 HLB值就是表面活性剂的 HLB值。

对于油性表面活性剂,可以固定油相为棉籽油,用另外一种水溶性较大的表面活性剂如司盘 60(所需 HLB值为 14.9)与待测表面活性剂配制成不同比例的系列复合乳化剂,根据上述相同的方法,也可测出表面活性剂的 HLB值。

在应用乳化法时要注意以下两个方面的问题:一混合表面活性剂的 HLB值的计算,现在基本上都采用重量加和法,是一种粗略的算法。二是当待测表面活性剂的乳化力较强时,测得的 HLB值是一个范围。一般的表面活性剂都可以采用乳

化法测出 HLB值。对于特殊、新型结构的表面活性剂,采用乳化法也可以得到可靠的结果,此法的缺点是比较繁琐、费时。

2 浊点、浊数法^[7-12]

浊点法的原理是聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂的 HLB值与它的水溶液发生混浊的温度之间有一定的关系,通过测定浊点可以得知它的 HLB值。

浊点测定时可取 1%左右的表面活性剂水溶液置于大试管中,液面高 50 mm,在甘油浴中边搅拌边缓慢加热,当溶液透明度降低而变混浊时,试管内的温度就是表面活性剂的浊点。

浊数也称水数,就是使一定质量分数(约 10%)的表面活性剂有机溶剂(可以是正丙醇、二氧六环等)溶液发生混浊所需添加的水的毫升数。测定时采用普通的滴定法即可,此法简单易行,但只适用于水溶性较小、分布较窄的表面活性剂。

相转变温度法是用电导仪测定乳液由 O/W 型变为 W/O 型时的温度,由此得知乳液中表面活性剂的 HLB值。

有关的计算公式见表 1。

浊点法和水数法都十分简便,但要特别注意待测试样中不能有离子型表面活性剂或其他电解质存在,微量的离子型表面活性剂可以使体系的浊点改变 20℃ 以上。

3 临界胶束浓度法^[13-19]

表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)与表面

收稿日期: 2000-06-23; 修改稿收到日期: 2001-02-26

作者简介: 周家华(1967-), 博士, 副教授, 主要从事表面活性剂和生物高分子的研究开发工作, 主持、参加国家和广东省自然科学基金项目 3 项, 已发表论文 31 篇。

活性剂的亲油亲水性之间有一定的对应关系。溶液很多性质如表面张力、电导率、渗透压等在此浓度之后,基本保持不变,可以用来测定表面活性剂的 HLB 值。有关计算公式见表 2 和表 3

表 1 浊点、浊数法、乳状液相转变法 HLB 值计算公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB=0.0980X+4.02$	X 为 10% 表面活性剂水溶液浊点, $^{\circ}\text{C}$ (下同)	PO-EO 嵌段共聚物
2	$HLB=1602X(X+115.9)/163.4-7.34$		烷基酚聚氧乙烯醚
3	$HLB=23.64\log W-10.16$	W 为水数(下同)	酯型非离子表面活性剂
4	$HLB=57.91\log W-58.55$		脂肪醇、烷基酚、脂肪酸聚醚以及三甘醇、山梨醇混合酯等及其乙氧基化产物
5	$HLB=16.02\log A-7.34$	A 为表面活性剂浊数, mL(下同)	烷基酚聚氧乙烯醚
6	$HLB=0.89A+1.11$		聚氧乙烯醚型和酯型非离子表面活性剂

表 2 CMC 法 HLB 值计算公式

编号	计算公式	适用范围
1	$HLB=7-4.02\log(1/[\text{CMC}])$	非离子表面活性剂
2	$HLB=(2430.56-\log[\text{CMC}])/(169-\log[\text{CMC}])$	聚乙二醇醚类非离子表面活性剂
3	$HLB=1.412\log[\text{CMC}]-10.25$	聚氧乙烯、聚氧丙烯型均匀共聚物、非离子表面活性剂
4	$HLB=1.504\log[\text{CMC}]-43.132$	烷基聚氧乙烯醚型硫酸盐阴离子表面活性剂
5	$HLB=1.155\log[\text{CMC}]-42.887$	烷基聚氧乙烯醚季铵型阳离子表面活性剂和聚醚硫酸盐阴离子表面活性剂
6	$HLB=1.362\log[\text{CMC}]-22.189$	碳氟阴离子表面活性剂
7	$HLB=A\log[\text{CMC}]+B$	阴离子表面活性剂

注: A 和 B 为常数,具体值见表 3

表 3 阴离子表面活性剂的 A、B 值

表面活性剂	A	B
RCOOK	1.637	24.926
RCOONa	1.393	22.744
RSO ₄ Na	1.610	43.414
RSO ₃ Na	1.961	16.235
C _n F _{2n+1} COONa	1.961	6.816
C _n F _{2n+1} COOK	1.520	23.032

该法较简单,但有几个问题必须注意:一是表面活性剂形成胶束的能力除了与它的 HLB 值有关外,与它的立体结构也有很大关系,同样类型同 CMC 的支链产品和直链产品的 HLB 值应该不同,而按照前面有关公式计算,二者却是相同的。二是表面活性剂中常常含有少量未反应的原料,有的产品中还存在一些电解质,它们对表面活性剂体系的 CMC 影响很大,此时采用 CMC 法计算 HLB 值误差较大。三是本法对于表面活性剂混合物不太适用,表面活性剂混合物的 CMC 与混合物单体之间的关系非常复杂,和采用重量加和法算出的表面活性剂混合物的 HLB 值不一致。

4 分配系数、溶解度法^[20~23]

分配系数法的原理是通过测定表面活性剂在一定的油水体系中两相的分配系数,来计算表面活性剂的 HLB 值。从 HLB 值的定义来讲,该法是测定 HLB 值的最好方法之一。它应适用于所有的表面活性剂,但有一点长期为人们所忽略,就是无论在油相还是在水相,当表面活性剂超过一定浓度后都可能形成胶束,两相的胶束性质一般是不相同的,因此当表面活性剂超过一定浓度后,分配系数不仅与 HLB 值有关,而且与表面活性剂的总量也有关系,从而使测定和计算变得复杂。

溶解度法只测定表面活性剂在油或水中某一相的浓度,具有和分配系数一样的问题,根据活度来计算分配系数较为合理,但活度测定较困难。有关的计算公式见表 4。

5 水合热法^[24~25]

非离子表面活性剂分子中的极性基团与水分子之间形成氢键会导致焓的变化,测定其相对大小就可以推算出表面活性剂的 HLB 值。对于混合表面活性剂,只要各种乳化剂之间没有相互作用,

也可以使用这种方法 该法简便 , 但需要精密的测量仪器。有关的计算公式见表 5

表 4 分配系数法 HLB 值计算公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB=0.36C_{\text{水}}/C_{\text{油}}$	$C_{\text{水}}$ 、 $C_{\text{油}}$ 分别为表面活性剂在水中和庚烷中的平衡浓度 (下同)	有机硅非离子表面活性剂
2	$HLB=7+0.36\ln C_{\text{水}}/C_{\text{油}}$		一般非离子表面活性剂
3	$HLB=2.5\log(T_o/T_w)+13$	T_o 和 T_w 为表面活性剂在油中和在水中的活度	非离子表面活性剂烷基酚、油酸 EO 加成物
4	$HLB_C=1.6K_{12}+13$	K_{12} 为表面活性剂在水中的活度 / 油中的活度	烷基酚 EO 加成物
5	$HLB=54(W-8.2)/(W-6.0)$	W 为溶解度	脂肪醇 EO 加成物

表 5 水合热法 HLB 值计算公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB=0.42Q+7.5$	Q 为表面活性剂的水合热 $\times 4.1869 \text{ J/g}$	Span 和 Tween 类非离子表面活性剂
2	$HLB=1.06H+21.96$	H 为表面活性剂的混合热焓	亲油性非离子表面活性剂

6 核磁共振法^[26-29]

用核磁共振研究一些非离子表面活性剂亲油和亲水部分的氢原子时发现 , 其共振波谱的特性值与表面活性剂的 HLB 值有良好的一致性 , 用于表面活性剂 HLB 值的计算有快速简捷、重现性好的特点。对于表面活性剂混合物也适用。有关的计算公式见表 6

7 色谱法^[30-34]

用气相色谱法测定表面活性剂 HLB 值的原理随所用色谱柱的不同而不同。对于非极性色谱柱而言 , 试样保留时间主要与表面活性剂的沸点有关 , 例如对于聚氧乙烯醚系非离子表面活性剂同系物来说 , 分子中连接的聚氧乙烯醚单元数改

变 , 沸点就随之改变 , 亲油亲水性也随之改变 , 关联二者就可以得到 HLB 值的关系式。对于极性柱而言 , 试样的出峰时间与它的极性大小有关 , 显然对于同系物而言 , 极性与它的相对亲水性是密切相关的 , 由此也可以得出表面活性剂的 HLB 值。测量所用的色谱可以是纸色谱、液相色谱和薄层色谱等。也可用反相色谱测聚氧乙烯型非离子乳化剂的极性指数 , 再用极性指数计算出 HLB 值。

该法可用于混合物的分析 , 即根据各组分间的组成和 HLB 值大小来综合计算。从目前的研究结果来看 , 该法主要用于聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂同系物的 HLB 分析 , 尚不能用于离子型表面活性剂的分析。

表 6 核磁共振法 HLB 值计算公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB=3H/(15H+10L)$	L 和 H 为表面活性剂亲油基部分和亲水基部分的相对体积	烷基酚、脂肪醇的 EO 加成物
2	$HLB=60H/(H+2)$	H 为 NMR 谱图中亲水质子的相对体积	Span, Tween, polysorbate 类非离子表面活性剂

表 7 色谱法 HLB 值计算公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB=8.55d-6.36$	$d=R_{\text{乙醇}}/R_{\text{己烷}}$; R 为保留时间 (下同)	烷基或烷基酚聚氧乙烯醚型表面活性剂
2	$HLB=26-K/2.6$	K 为二异丁烯的分配系数	脂肪酸和脂肪醇的聚氧乙烯醚衍生物
3	$HLB=21.3-K/6.4$	K 为保留系数	脂肪醇聚氧乙烯醚衍生物
4	$HLB_C=10.25\log d+1.90$	$d=(R_{\text{甲醇}}-R_{\text{空气}})/(R_{\text{己烷}}-R_{\text{空气}})$; HLB_C 为按 Griffin 公式计算的 HLB	窄分布高纯度非离子聚氧乙烯醚型脂肪酸衍生物
5	$HLB_D=8.21\log d+3.93$	$d=(R_{\text{甲醇}}-R_{\text{空气}})/(R_{\text{己烷}}-R_{\text{空气}})$; HLB_D 为按 Davies 公式计算的 HLB	窄分布高纯度非离子聚氧乙烯醚型脂肪酸衍生物

参 考 文 献

- 1 Paul B. Emulsions Theory and Practice. 2 nd ed. New York Krieger Publishing Corp. Huntington, 1977. 357
- 2 陈荣圻.表面活性剂化学与应用.北京: 纺织工业出版社, 1990. 92
- 3 Raboron A, Cave G. International Journal of Pharmceutical, 1996, 39 29
- 4 O Lenick A J. Cosmetics and Toiletries, 1997, 112 59
- 5 Ho O B. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 198 (2): 249
- 6 Schulz P C, Moya S. Colloid and Polymer Science, 1998, 276 (10): 7
- 7 Schott H. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1971, 60 648
- 8 Schott J. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1969, 58 1443
- 9 Greenwald H L, Brown G L, Fineman M N. Analytical Chemistry, 1956, 28 1693
- 10 Greenwald H L, Kice E B. Analytical Chemistry, 1961, 33 465
- 11 MacDonald C. Canadian Journal of Pharmceutical Science, 1970, 5(3): 81
- 12 Dahms G. Parfuem Kosmoetika, 1983, 64(6): 311
- 13 张万福.食品乳化剂.北京: 轻工业出版社, 1993. 20
- 14 Paul Bencher. Surfactant in Solution. New York Marcel Dekker Inc, 1985. 563
- 15 Lin I J. Journal of Physical Chemical, 1972, 76 2019
- 16 Lin I J, Somasundaran J. Journal of Colloid and Interface Science, 1971, 37(4): 731
- 17 Lin I J, Marszall K. Journal of Colloid and Interface Science, 1976, 57(1): 85
- 18 Mankowich A M. Journal of American Oil Chemistry Society, 1962, 39 206
- 19 Laughlin R G. Journal of the Society of Cosmetic Chemists (England), 1981, 32 371
- 20 Shinoda S, Bencher P. Principles of Solution and Solubility. New York Marcel Dekker Inc, 1978. 93
- 21 Poulain N, Nakache E, Remigy J C. Journal of Dispersion Science and Technology, 1997, 18(5): 489
- 22 Schott H. Journal of Pharmaceutical Sciences (USA), 1995, 84 1215
- 23 Schemid P M. Journal of Colloid Science, 1968, 23(3): 34
- 24 Orban E. Tenside- Detergents, 1970, 7 203
- 25 Racz I. Journal of Colloid Science, 1965, 20(2): 99
- 26 Crooks P A, Collett J H, Withington R. Pharmaceutical Acta Helvetiae, 1974, 49(7-8): 274
- 27 Greff jr R A, Flanagan P W. Journal of American Oil Chemistry Society, 1963, 40 118
- 28 Ben G, Tartarsky D. Journal of American Oil Chemistry Society, 1972, 49 499
- 29 Guardia C. Analytical Chemistry Acta, 1982, 155 113
- 30 Nakagawa T, Nakata J. Kogyo Kagaku Zasshi, 1956, 59 1154
- 31 Bonedeo I. Tenside, 1976, 13(6): 351
- 32 Bencher P, Birkemeyer R L. Journal of American Oil Chemistry Society, 1964, 41 169
- 33 Petrowski G E, Hall G, Dvanatta J R. Journal of American Oil Chemistry Society, 1973, 50 284
- 34 Haiva D. Journal of American Oil Chemistry Society, 1976, 13(6): 351

MEASUREMENT AND CALCULATION OF HLB VALUE OF SURFACTANTS

I . The Measurement of HLB Value

Zhou Jiahua and Cui Yingde

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry,
Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510090)

Abstract Various methods for measurement of the HLB value of surfactants and the related equations based on emulsion stability, cloud point, water number, CMC, partition coefficient, solubility, hydration heat, NMR and chromatography were introduced and their applicabilies were discussed herein.

Key words surfactant; HLB; CMC; cloud point; solubility; water number; hydatation heat; NMR; chromatography