

表面活性剂 HLB值的分析测定与计算

Ⅱ . HLB值的计算

周家华 崔英德 吴雅红
(广东工业大学轻工化工学院,广州,510090)

摘要: 介绍了根据表面活性剂的结构和结构参数等性质直接计算表面活性剂 HLB值的多种公式,并对各种方法的原理以及适用性进行了分析。
关键词: 表面活性剂 HLB 极性指数 分子结构 结构参数

表面活性剂的亲油亲水平衡值 (HLB值)是表面活性剂的生产和应用中的一个重要指标。对于已知结构的表面活性剂的研究和应用以及新结构的表面活性剂的分子设计来说,采用有关公式计算 HLB值十分方便,精度一般可以满足生产和应用的需要。本工作收集整理了有关的文献资料,

对各种计算方法的适用性进行了分析。

1 分子结构式法^[1~5]

这种方法假定表面活性剂的亲油基和亲水基部分对整个分子的亲油性和亲水性的贡献仅与各部分的相对分子质量有关。有关计算公式见表 1

表 1 分子结构式 HLB值计算公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB=20(1-M_o/M_r)$	M_o 为亲油基相对分子质量; M_r 为相对分子质量。(下同)	烷基酚、脂肪醇 EO加成物系非离子表面活性剂
2	$HLB=19.45-66.8/N_{EO}$	N_{EO} 为单个烷基酚平均环氧乙烷加成的物质的量	烷基酚聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂
3	$HLB=w_E/5$	w_E 为分子中乙氧基单元占整个分子的质量分数,%。(下同)	亲水链为聚氧乙烯的一般非离子表面活性剂
4	$HLB=(w_E+w_P)/5$	w_P 为多元醇的质量分数,%	妥尔油、松香、蜂蜡、羊毛脂等环氧乙烷加成物
5	$HLB=7-11.7\log(M_w/M_o)$	M_w 为亲水基的相对分子质量	一般环氧乙烷加成物,如脂肪醇聚氧乙烯醚等
6	$HLB=A-Bn$	n 为表面活性剂亲油基的链长,不同表面活性剂的 A 、 B 值见表 2	阴离子表面活性剂

表 2 离子型表面活性剂的系数

表面活性剂	A	B
RCOOK	28.1	0.475
RCOONa	26.1	0.475
RSO ₄ Na	45.7	0.475
RSO ₃ Na	18.0	0.475
C _n F _{2n+1} COOK	28.1	0.870
C _n F _{2n+1} COOH	9.1	0.871

根据表 1中公式 (1),壬基酚聚氧乙烯醚 (9)
即 C₉H₉C₆H₄O(C₂H₄O)₉H的 HLB值= 20(1-
396/616)= 12.86

由于一般情况下,分子的亲水性、亲油性不仅与该部分的相对分子质量有关,而且与该部分的化学结构有关,显然这种方法对于不同结构类型的表面活性剂要分别计算。由于表面活性剂在水溶液中都会采取一定的构象存在,结构性质并不是简单的加和,因而就存在一个有效链长的问题,但在简单的相对分子质量 HLB值计算中被略去了,采用本法计算,有时误差高达 36%。

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 32篇。

2 结构因子法^[6-8]

结构因子法考虑了不同表面活性剂的结构因素,分别计算表面活性剂中亲水基和亲油基各构成细节部分对亲水性和亲油性的贡献,部分克服

了简单运用相对分子质量计算带来的较大误差,公式的适用范围较广,与直接用分子结构式计算比较,需要的结构数据略多,这些数据可以在一般的表面活性剂文献中查到 有关计算公式如下:

表 3 结构因子法 HLB值计算公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB= 7\frac{\sum \text{亲水基数}}{\sum \text{亲油基数}}$	亲水基数、亲油基数见表 4 (下同)	Span、Tween和阴离子表面活性剂
2	$HLB_1= 7\frac{\sum \text{亲水基数}}{\sum n_{\text{有效}}}-0.475 n_{\text{有效}}$	$n_{\text{有效}}$ = 亲油基有效链长; HLB ₁ 为按 Lin & Marsnall 公式计算的 HLB值; $n_{\text{有效}}$ 与表面活性剂的 CMC 相关: $\log (CMC)= A-B n_{\text{有效}}$ (A、B 值与亲水基的结构有关)	烷基聚氧乙烯醚和烷基聚氧乙烯醚硫酸盐型非离子和阴离子表面活性剂
3	$HLBD= \frac{\sum \text{亲水基数}-0.870 n}{0.475(n_{\text{有效}}-n)+7}$		EO、PO化的氟碳表面活性剂
4	$HLB= \frac{\text{无机性数}}{\text{有机性数}}\times K$	K 为常数,约等于 10 无机性数和有机性数参见有关文献	一般表面活性剂

表 4 常用表面活性剂亲水基、亲油基的基团数

亲水基团	基团数	亲油基团	基团数
SO ₄ Na	38.7	—CH—	0.475
COOK	21.1	—CH ₂ —	0.475
COONa	19.1	CH ₃ —	0.475
—N(叔胺)	9.4	=CH—	0.475
酯(山梨醇环)	6.8	—CF ₂ —	0.87
酯(自由)	2.4	—CF ₃	0.87
COOH	2.1	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —O—	0.15
—OH(自由)	1.9	—[CH ₂ —CH(CH ₃)—O] _n —	0.15
—O—	1.3		
—OH(山梨醇环)	0.5		
—(CH ₂ —CH ₂ —O)—	0.33		

根据表 3 中的公式 (4),表面活性剂 C₁₈H₃₅O₂Na(C₁₈H₃₅O₂)₉H 的 HLB 值 = 10(9×35+ 100+ 15)/(15× 20)= 14.3

按本法中公式 (1)计算仍嫌粗略,但比直接用亲水基占表面活性剂的质量分数表示的 HLB 值精度要高 公式 (2)和公式 (3)引入有效链长,概念和公式 (1)是一样的,主要是用同系表面活性剂链长和 CMC 之间的关系把环系结构、弱亲水结构等转化为有效链长,计算结果相对准确一些 公式 (4)的结果相对其余的来说更加粗略,但可适用于一般的表面活性剂 总之,分子结构式法和结构参数法结果不是十分准确,但由于基础数据较全,对于新结构的表面活性剂的设计、性能预测等方面

仍有较大的应用价值

3 结构参数法^[9-13]

表面活性剂的一些结构参数与表面活性剂亲油基和亲水基的大小或相对作用大小相关,关联这种参数可以直接得出表面活性剂的 HLB 值 有关公式见表 5

例如甘油硬脂酸单酯的皂化值 = 161,酸值 = 196,其 HLB 值 = 20(1- 161/198)= 3.8

表 5 中公式 (1)的实质与按分子结构式直接计算是一样的 一般油脂类表面活性剂的酸值和皂化值都可以从有关文献中查到 公式 (2)中的溶度参数考虑了分子中各个基团的多种作用,有文献认为其计算结果较为准确

表 5 结构参数法 HLB值计算 公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB=20(1-S/A)$	S 为酯的皂化数; A 为酸的酸值	多元醇脂肪酸酯及 EO 加成物
2	$HLB=(W_s-8.2)/(W_s-6.0)\times 54$	W_s 为表面活性剂的溶度参数	阴离子表面活性剂

4 极性指数^[14~21]

表面活性剂由极性小的亲油基和极性大的亲水基两部分组成,对于同类表面活性剂,其极性与非离子表面活性剂分子中的亲油基和亲水基的相

对大小有关,极性指数可以通过反向色谱法或介电常数来决定,此法一般只适用于非离子表面活性剂。由于计算极性指数的结构参数资料有限,本法的应用受到限制。有关的计算公式见表 6

表 6 极性指数 HLB值计算 公式

编号	计算公式	符号意义	适用范围
1	$HLB_C=0.154I_P-7.56\pm 0.91$	I_P 为极性指数(下同)	窄分布的 Span 和 Tween
2	$HLB_0=0.192I_P-1.6\pm 0.25$		窄分布的 Span, Tween
3	$HLB=0.309I_P-18.3$		Tween,烷基酚、脂肪醇、脂肪酸的乙氧基化非离子表面活性剂
4	$HLB=2.455I_P+11.0$		Span 类非离子表面活性剂
5	$HLB=0.27I_P-20.6$		Tween 类非离子表面活性剂
6	$HLB=0.3I_P-17.6$		烷基酚聚氧乙烯醚
7	$HLB=0.216I_P-7.4$		脂肪醇聚氧乙烯醚加成物
8	$HLB=0.352I_P-22.2$		脂肪酸聚氧乙烯加成物
9	$HLB=0.316R_p-21.5$	R_p 为对甲醇的相对极性指数	Span, Tween, 烷基酚、甘油、胺、苯酚的 EO 加成物

5 表面活性剂混合物的 HLB值计算^[22,23]

混合表面活性剂的 HLB值一般采用重量分数加和法计算。结果虽然粗略,但完全可以满足一般应用的需要,通常的乳化法测定表面活性剂的 HLB值也是以此为基础的。例如采用司盘 20 (HLB值= 8.6)和吐温 20(HLB值= 16.7)混合表面活性剂乳化石蜡和芳香烃基矿物油 1∶1 的混合物(所需 HLB值= $10\times 0.5+12\times 0.5=11$)时,需要司盘 20 和吐温 20 分别为 7% 和 3% 即 $8.6\times 0.7+16.7\times 0.3=11$ 。

在数据资料充分的情况下,直接采用有关公式计算表面活性剂的 HLB值十分方便。工业产品往往为混合物,产品一般只标明了平均结构式,采用有关公式进行计算仍然是可行的。但对于结构复杂的、特别是高分子表面活性剂,分子中有一些特殊基团或同时有很多亲水基团和 或多个疏水基团,基团之间相互影响很大,采用直接算法误差较大,这个时候只有用实验测试的方法才能取得较好的结果。

参 考 文 献

1 张万福,食品乳化剂.北京:轻工业出版社,1993.20

2 Beerbower A. The calculation of HLB value of ethylene oxide non-ionic surfactant. Journal of American Oil Chemistry Society, 1960, 49(8): 499~ 504

3 Paul B. Emulsions: Theory and Practice. 2nd ed. New York: Krieger Publishing Corp. Huntington, 1977. 541~ 549

4 Griffin W C. Classification of surface active agents by HLB. Journal of American Oil Chemistry Society, 1949, 1: 311~ 326

5 Mankowich J. Correlation of HLB and the mole of ethylene oxide added of non-ionic surfactant. Journal of American Oil Chemistry Society, 1961, 38(9): 589~ 59

6 Lin I J, Friend J P, Zimmels Y. The effect of structural modifications on the hydrophilic-lipophilic balance of ionic surfactants. Journal of Colloid Interface Sci, 1973, 45(2): 378~ 386

7 绍民象,于秉新. HLB值与有机概念图理论在乳膏剂处方设计中的互补应用.数理医药学杂志,1999,12(2): 169~ 170

8 Marsall L. Effective hydrophilic-lipophile balance and the structural modification of non-ionic surfactant. Acta Pharmaceutical Technology, 1981, 27, (3): 137~ 144

9 王早骥.农药助剂.北京:化学工业出版社,1994.40~ 48

- 10 北原文雄,玉井康胜,早野茂夫等.表面活性剂.北京:化学工业出版社,1984.10~18
- 11 Beerbower A, Hill M A. The HLB value of polyol fatty ester surfactant in solution. New York: Miffal Lindman, 1973, 1936~1942
- 12 Liffle R C. The relationship of HLB value and saponification and acid value of non-ionic surfactant. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, 65(3): 587~601
- 13 Shinoda K, Paul B. Principles of Solution and Solubility. New York: Marcel Dekker Inc, 1978. 372~393
- 14 Broniarz J, Wisniewsk M. New approach for the calculation of HLB values of surfactants. Tenside, 1974, 11(2): 27~32
- 15 Broniarz J, Wisniewsk M. The relationship between the polarity and the HLB value. Tenside, 1975, 12(6): 18~22
- 16 Gorman W G, Hall G D. Use of dielectric constants in the classification of surfactant. Journal pharmaceutical Science, 1963, 52: 442~446
- 17 Gorman W G, Hall G D. The HLB value of non ionic surfactant. Tenside, 1974, 11(1): 27~34
- 18 Paul B. Surfactant in Solution. New York: Marcel Dekker Inc, 1985. 58~68
- 19 张万福. 食品乳化剂. 北京: 轻工业出版社, 1993. 20
- 20 Fineman J G. Polarity index of surface active ethylene oxide adducts. Journal of American Oil Chemistry society, 1969. 296~300
- 21 Gorman W G, Hall G D. Correlation of the HLB and the relative polarity of ethylene oxide non ionic surfactant. Journal Pharmaceutical Science, 1963, 52: 442~451
- 22 Shinoda K, Yoneyama T, Tsutsumi H. Evaluation of emulsifier blending. Journal of Dispersion Sciences and Technology (USA), 1980, 1: 1~2
- 23 Harusawa F, Nakajima H, Tanaka M. Hydrophile-lipophile balance of mixed nonionic surfactants. Journal of the Society of Cosmetic Chemists (England), 1982, 33: 115~129

MEASUREMENT AND CALCULATION OF HLB VALUE OF SURFACTANTS

II . The Calculation of HLB Value

Zhou Jiahua, Cui Yingde and Wu Yahong

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

Abstract Various methods for the calculation of the HLB value of surfactants based on molecular formula, structure factors, structure parameter and polar index were introduced and their applicabilities were discussed herein.

Keywords surfactant; HLB; polarity index; molecular structure; structure parameter

2002年《造纸化学品》征订、征稿、发布广告启事

中国造纸化学品工业协会会刊《造纸化学品》是国内公开发行的全面报道造纸用化学品的全国性科技期刊。是《中国学术期刊(光盘版)》的入编刊物。

本刊集学术研究、经营管理、技术信息、市场商情为一体,主要报道造纸用精细化学品的研制、开发、应用及国内外以展动向等。设有专题综述、科学实验、应用技术、经验交流、国内外动态、新产品、新技术、市场与信息、产品介绍、技术成果转让、造纸与化学品商情等栏目。它是沟通造纸和造纸化学品两大行业经济技术合作的技术信息类期刊。本刊以造纸界、化工界、科研机构、事业单位从事科研生产的广大科技人员、技术工人、管理干部及大专院校相关专业的师生为服务对象。

本刊为季刊(刊号 CN 33-1124/TQ, ISSN 1007-2225),大16开本,全年订费为30元(包括邮费),自办发行,欢迎单位和个人订阅。需订阅者将款从邮局汇来,并注明订阅《造纸化学品》及收件人详细地址。

本部尚有1999年、2000年《造纸化学品》精装本,订价为40元/本,需要者可将款从邮局汇来。

联系地址:浙江省杭州市湖墅石灰坝7号《造纸化学品》编辑部 邮编:310014

联系人:陈根荣 电话(传真):0571-88315561 E-mail: paperchemj@mail.hz.zj.cn