

3.2-6 HLB 及其它性质

1 HLB 值及计算方法

通过我们表面活性剂的前两个性质-表面张力和胶束化性质的学习，目前所知道的，衡量表面活性剂活性大小的两个指标，也就是测定表面张力 γ 和临界胶束浓度 CMC 值。那么还有没有其它可以测定表面活性剂的性能指标呢？我们回顾一下表面活性剂的结构，它是由一端带亲水基团，一端带亲油基团的这么两部分组成的，那么，如何衡量整个分子的亲水亲油能力呢？这就是衡量表面活性剂性能的第三个指标亲水亲油平衡值，英文缩写即为 HLB 值，是指表面活性剂分子中亲油和亲水基团对油或水的综合亲和力。HLB 值的大小也就决定了表面活性剂的亲水亲油性能，它直接影响表面活性剂的性能，如分散性、溶解性、去污能力等等。

那么 HLB 值这个指标如何计算呢？我们先来看，通常 HLB 值会有多大？也就是亲水和亲油达到极限时，分别能有多大。

1-1 多元醇型和聚乙二醇型非离子表面活性剂的 HLB 计算

我们看多元醇型和聚乙二醇型非离子型表面活性剂体系中,这种体系中，HLB 值计算可以采用 griffin 法来计算，也就是分子的 HLB 值等于亲水基团的质量，除以亲水基团与亲油基团的质量和，再乘以 20。

那么，对于没有亲水基团的这类物质来说，分子呈现全亲油性，例如石蜡，它的 HLB 值根据 griffin 公式来计算，亲水基团质量等于 0，所以它的 HLB 值也就等于 0，表明，全亲油的物质，HLB 小到为 0。

$$\text{HLB} = \frac{\text{亲水基质量}}{\text{亲水基质量} + \text{憎水基质量}} \times 100/5 \quad \text{HLB} = 20 (1 - S/A)$$

图 1 Griffin 法

图 2

那么全部都是亲水基团的呢，例如聚乙二醇，再带入公式，可计算出它的 HLB 值等于 1 乘以 20，也就是 20，所以，对于全亲水的分子来说，HLB 值为 20。

其余的表面活性剂分子，HLB 值全部介于 0 到 20 之间。我们对于全亲水或全亲油分子的 HLB 比较有概念了，就是 20 和 0，那么 HLB 值在 0-20 之间的

分子，亲水或亲油能力大概是什么状态呢？我们可以通过它在水溶液中的分散状态，一定程度来判别一下。

例如 HLB 值 1 到 4 时，比较小，表面活性剂在水溶液当中直接不分散，表明亲油能力比较强。HLB 值在 3 到 6 时，亲水能力有所增加，但在水溶液中分散仍然不好；在 HLB 值等于 6-8 时，可以通过搅拌，达到在水溶液中分散的目的；而当，上升到 8 到 10 时，表面活性剂分子便可以在水溶液中稳定的分散；超过 10 以后，开始有溶解的性能，当在 10 到 13 时，可以在溶液当中形成半透明状。大于 13 时，是可以形成透明的液体，类似于溶解于水溶液当中。

1-2 脂肪酸酯的 HLB 计算

这样，我们对于 HLB 所对应的表面活性剂亲水亲油能力有了初步了解，并可以通过 griffin 公式来计算。但是，有些酯类的分子，我们不好确信，哪些是亲水基团，哪些是连接基团，基团归属错误，便会算错 HLB 值。所以，如果能通过一些固定可测定的指标来计算，得到的数值会更准确。

例如，对于大多数的多元醇脂肪酸酯，我们就可以通过测定脂肪酸酯的皂化价和脂肪酸的酸价来计算，这类表面活性剂的 HLB 值为 $20(1 - \text{皂化价 } S / \text{酸价 } A)$ ，如图 2。

1-3 新表面活性剂的 HLB 计算

但，请同学们注意，我们在讲前面的两个计算公式时，全部加了限定条件，也就是他的体系适用的类别，一个是多元醇型和聚乙二醇型非离子型表面活性剂、一个是多元醇脂肪酸酯。

对于不属于这类体系的呢，特别是对于新合成的表面活性剂，可以通过官能团法，来计算任何表面活性剂的 HLB 值。化合物的 HLB 值等于亲水基团的 HLB 值之和减去亲油基团的 HLB 值之和，再加上七，如图 3 中的公式。

$$\text{HLB} = \sum(\text{亲水基团 HLB}) - \sum(\text{亲油基团 HLB}) + 7$$

图 3

官能团法需要查到各种基团的 HLB 值，我们来看几种常用基团的 HLB 值表（图 4），亲水性基团的 HLB 值一般都比较大，在 5 到 20 之间，而亲油基团的 HLB 值比较小，特别是强亲油性基团，比如含氟基团，HLB 值小于 1。但，利用该方法计算出的 HLB 值，通常比较大，会远远超过我们前面讲到的全

亲水的分子 HLB 为 20 的这个数值。例如硫酸钠亲水基团的 HLB 值就有 38.7。十二烷基硫酸钠的 HLB 值，通过官能团法计算，为亲水基团硫酸钠的 HLB38.7-亚甲基和甲基都是 0.475，十二个，再加上 7 等于 40，是全亲水的聚乙二醇 HLB 值的 2 倍。

亲水基团	基团数	亲油基团	基团数
-SO ₄ Na	38.7	-CH-	0.475
-SO ₃ Na	37.4	-CH ₂ -	0.475
-COOK	21.1	-CH ₃	0.475
-COONa	19.1	=CH-	0.476
-N=	9.4	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	0.15
酯(失水山梨醇环)	6.8	-CH-CH ₂ -O-	0.15

图 4 常见基团 HLB 值

1-4 非离子表面活性剂混合体系的 HLB 计算

上面我们讲到的都是针对单一组分化合物的 HLB 值计算方法，那么复配体系怎么计算呢？对于离子型表面活性剂复配，表面活性剂之间会有电荷作用，而导致复配之后的实际值，会跟通过一定方法计算，差别比较大，通常需要结合实际的性能测定去判断。

而对于非离子表面活性剂之间的复配体系，通过公式计算出来的，比较能呈现实际情况。具体计算方法为，复配体系的 HLB 值，等于每一种样品的 HLB 值乘以所对应的质量分数，如图 5。

$$HLB_{ab} = (HLB_a \times W_a + HLB_b \times W_b) / (W_a + W_b) = \sum X_i (HLB)_i$$

图 5

我们举个例子来分析一下。用 60 克 HLB 值为 15 的吐温 80 与 40 克 HLB 为 4.7 的司盘 60 混合，计算复配之后的 HLB 值是多少？

这道题非常简单，直接带入公式，混合体系的 HLB 值等于吐温 80 的 HLB 值 15×质量分数 60%+司盘 60 的 HLB 值 4.7×质量分数 40%，计算出混合物的 HLB 等于 4.88。

通过复配的方法，我们可以获得在两种混合物 HLB 4.7 到 15 之间的任何 HLB 产品，这是非离子表面活性剂复配的优势。

我们可以根据对 HLB 值的需要，例如需要 HLB 为 10 的目标物，如果现有商品没有，那么就可以用已有 HLB 值的两种现有商品进行复配，来获得目标产物。

2 Kraff 点和浊点

以上是表面活性剂所呈现出的亲水亲油的性能，我们可以用 HLB 指标来恒定它。不同 HLB 值得表面活性剂，亲水亲油能力不同，也就导致其在水溶液中溶解性能不同。也就是说表面活性剂 HLB 值直接影响其水溶液中的溶解性能，可否通过改变其它因素，来调节溶解性能呢？

例如温度，通常，化合物随着温度增高在溶剂中溶解度均为增加。温度同样会对表面活性剂的溶解度有影响，这也就是表面活性剂的第四个性质，温度对溶解度的影响。

对于离子型表面活性剂来说，随着温度的升高，溶解度增大，当达到某一个温度时，溶解度会急剧增大，我们把此时的温度，称为临界溶解温度点，也就是 Kraff 点。

而对于非离子表面活性剂来说，加热体系，升高温度，反而会导致非离子表面活性剂溶解度降低，体系出现混浊的现象，我们称这种现象为起浊，这时的温度就是浊点或昙点。Kraff 点或浊点也是衡量表面活性剂性能的指标。

3 界面电荷 Zeta 电位

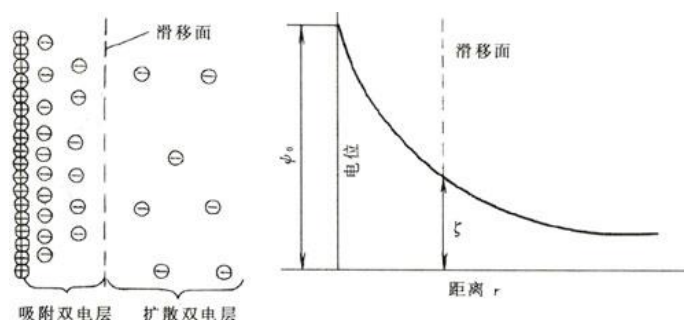


图 6

此外，表面活性剂还有个非常重要的性能，也就是表面活性剂胶束与溶液的界面之间可以形成界面电荷。表面活性剂分子在溶液当中可以聚集成胶束，

离子型的表面活性剂胶束最外层会带有电荷，这种电荷会吸附周围相反的离子，形成吸附双电层，当表面活性剂胶束离子移动时，会带动旁边的吸附双电层移动，这样，在表面活性剂胶束与溶液的界面之间呐，便会形成界面电荷，产生电位差，这个电位差便是 Zeta 电位，如图 6。

Zeta 电位的重要意义在于它决定了胶体溶液的分散稳定性。Zeta 电位的绝对值（正或负）越高，体系越稳定，即越溶解或分散，可以抵抗聚集。反之，Zeta 电位绝对值（正或负）越低，越倾向于凝结或凝聚，即吸引力超过了排斥力，分散被破坏而发生凝结或凝聚。大家需要注意的是，Zeta 电位的大小是绝对值，Zeta 电位的正负仅代表粒子表面所带的电荷，也就是颗粒表面带正负电荷都可以，同性电荷排斥，这个电位差越大，排斥力也就越大，体系中颗粒也就越稳定。Zeta 电位在 0 到 5mV 时，体系内胶体或颗粒会快速凝结，而当超过 40mV 时，才具有较好的稳定性。

我们知道，表面活性剂可以在溶液中形成胶束，要想得到胶束，溶液浓度要超过 CMC 值，那么这个胶束是否稳定，便可以通过测试 Zeta 电位大小来评定，绝对值大于 40mV，体系就具有较好的稳定性。