



3D-HLB

3D-HLB：革新性发展——有助于配方师选择稳定油、水、硅氧烷三相乳液的表面活性剂

Anthony J. O'Lenick, Jr. and Jeffrey K. Parkinson
Sitech Inc., Norcross, GA, USA

目前，含硅性成分在乳液中的应用已经成为乳化技术的一个重要的部分。各种基于硅氧烷（包含或者不包含传统碳氢化合物^a憎水基）的表面活性剂的产品越来越多。

HLB（亲水亲油平衡）系统的发展到现在已经有五十多年的历史了，它一直都能够有效的简化和系统化指导选择乳液体系中的表面活性剂。这个系统是 Griffin¹ 提出并被 ICI² 推广的，多年的应用证明了其对配方师的指导意义所在。尽管如此，我们还是能够预知特定的乳化剂在乳液制备中仍然存在着配伍性的问题。

配方师们确实需要扩展传统的 HLB 概念，以适应指导这些新的表面活性剂和无水体系的应用。因此，我们发展出这种新型的系统，它将成为配方师有力的指导性工具。凭着它，配方师可以制备同时含有亲水性成分、亲硅性成分和（或）亲油性成分的稳定乳液。

给 HLB 系统增加维度

当前的 HLB 系统能够有效的指导乳化剂在制备油包水乳液（W/O）或者水包油乳液（O/W）的使用情况。然而，它在指导含硅氧烷成分的使用时则

^a文中我们用通用术语“碳氢基团”来表示物质分子中的油性成分，通常也称之为“脂肪”“油脂”和“烷基”。

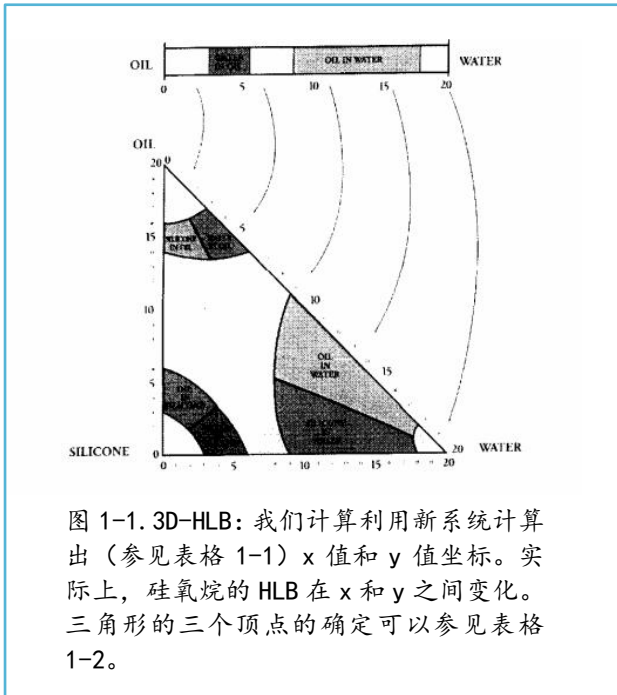
存在着不少问题，如果表面活性剂中含有硅氧烷基团、存在碳氢基团以及聚乙二醇基团时，则完全失去其作用。如果要扩展当前的 HLB 系统，必须要给这种表面活性剂分配一个具有化学内涵的尺度，而这个尺度必须能够包含这三者（指硅氧烷、碳氢基团和聚乙二醇基团）的化学特性。这主要是因为它们彼此互不相溶。

这三者的互不相溶性让我们在设计这个 HLB 系统时必须考虑油、水、硅三者的溶解性，并据此来确定表面活性剂在此乳液中的特性。由于考虑了这三者的溶解性参数，故我们将这个系统称之为“3D-HLB”系统。

我们的第一步是准备采用 X, Y, Z 三维坐标来建立这个新的 HLB 模型。然而这个系统从理论的角度来看是非常困难的，同时在数理上也难于控制。幸运的是，实验性的数据为我们解决了这个问题。当我们选择如表格 1-4 中的成份进行处理时，我们发现它并不是像我们想象中的那么复杂。

由于传统的 HLB 系统被证明是有用的，并且被广泛采用。因此，我们希望这个新的系统能够在原有的基础上进行扩展，于是保留了传统 HLB 系统所采用的 0-20 的尺度。

同时，我们发现我们实际上只需要计算两个值，即表面活性剂中的亲水基和亲油基各自的百分含量。由于总体是 100%，我们就能够得出亲硅性基团的含量百分比。实际上，传统的 HLB 利用亲水基%/5 的计算结果，在我们这个新的系统中是直角三角形之



斜边 (参见图 1-1)。分子中不含有硅氧烷基团的化合物就落在这条边上。

我们所建立起的 HLB 三角形的三边就代表了三个可能组成的类型: 油/水, 硅油/水以及油/硅油。我们原以为三角形应该为等边三角形, 然而实验数据却表明了最接近直角三角形。你可以清楚地看出直角三角形的斜边代表了传统的 HLB, 它连接了 100% 的油溶和 100% 水溶物的坐标点, 同时也比三角形的另外的两边长。三边的长度不等乍看起来好像是不合理的。然而, 硅组分和碳氢组分在分子百分含量相等的情况下其疏水性是不相同的。当我们在应用这个新的系统时, 我们意识到正是这种亲水性不同解释了传统的 HLB 不适用于硅氧烷表面活性剂的原因所在。

如前所述, 传统的 HLB (即亲水基和碳氢基团构成的物质) 形成这条斜边。它连接了 100% 油溶性物质 (20, 0) 和 100% 水溶性物质 (0, 20)。这条边上的所有的点代表了分子中不含硅基团的物质, 即传统的表面活性剂就落在这条边上。

含硅氧烷的 HLB 线在三角形的底边, 连接了 100% 硅溶物质 (0, 0) 和 100% 水溶物质 (0, 20)。这条边上的所有的点代表了分子中或混合物中不含有碳氢基团。传统的硅氧烷共聚醇成分就落在这条边上。垂直的这条边, 连接了 100% 硅溶物质 (0, 0) 和 100% 油溶物质 (20, 0)。有趣的是, 原来我们并没有想到在无水体系中乳化硅和碳氢类油脂。然而现

| | 水溶性%/5 (x 坐标) | 油溶性%/5 (y 坐标) |
|--------------------------------|------------------|------------------|
| 典型的碳氢表面活性剂 (传统 HLB, 在油/水线上) | 50%/5=10.0 | 50%/5=10.0 |
| 典型的硅氧烷表面活性剂 (在硅/水线上) | 50%/5=10.0 | 0%/5=0.0 |
| 两者联合的表面活性剂 (3D-HLB) | 30%/5=6.0 | 20%/5=4.0 |

| 成分 | x | y | x,y |
|---------|-------|-------|------|
| 矿物油 | 0/5 | 100/5 | 0,20 |
| 硅油 | 0/5 | 0/5 | 0,0 |
| PEG-600 | 100/5 | 0/5 | 20,0 |

在它清楚地表明, 能够有这样一种乳液存在。

根据这个三角体系, 如果表面活性剂分子 (或混合物) 不含有这三种官能团中的任何一种, 就可以在该组分相对的那条边上计算并找出一个点。同时, 任何的物质都不会少于 0% 或者多于 100%, 故而没有点会落在这个三角形之外。

由于这个系统中有一条边代表了传统的 HLB 系统, 故我们也就都采用了 0-20 来表示所有边。使用这个系统, 能够有效地描述这些成分 (指含硅表面活性剂) 的作用, 另外, 这个系统也指明了合成新物质的方向。

实验验证

3D-HLB 系统描述了六种乳液的类型, 因此我们为每种类型设定了实验配方 (配方 A-F)。并采用打分制来评估乳液的稳定性: 5 分代表稳定的乳液,

| | A | B | C | D | E | F |
|---|------|------|------|------|------|------|
| | S/W | O/W | W/S | W/O | O/S | S/O |
| 硅油 (350vis)% | 15.0 | - | 80.0 | - | 80.0 | 15.0 |
| 矿物油% | - | 15.0 | - | 80.0 | 15.0 | 80.0 |
| 测试表面活性剂% | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 水% | 80.0 | 80.0 | 15.0 | 15.0 | - | - |
| 步骤: 先把测试表面活性剂加入内相 (不连续相) 搅拌 5 分钟, 然后慢慢加入连续相 | | | | | | |

表 1-3 合成表面活性剂测试预测值

| 合成物测试 Compound Tested | %Water Sol | %Oil Sol | x, y |
|---|------------|----------|----------|
| 1. 聚二甲基硅氧烷共聚醇异硬脂酸酯"A"(Dimethicone copolyol isostearate"A") | 47.5/5 | 24/5 | 9.5,4.8 |
| 2. 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯(Dimethiconol stearate) | 0/5 | 15/5 | 0.0,3.0 |
| 3. 聚二甲基硅氧烷共聚醇异硬脂酸酯"B"(Dimethicone copolyol isostearate"B") | 32/5 | 20/5 | 8.0,4.0 |
| 4. 鲸蜡基聚二甲基硅氧烷(Cetyl dimethicone) | 0/5 | 20/5 | 0.0,4.0 |
| 5. 聚二甲基硅氧烷共聚醇胺(Dimethicone copolyol amine) | 19/5 | 0/5 | 3.8,0.0 |
| 6. 聚二甲基硅氧烷共聚醇异硬脂酸酯"C"(Dimethicone copolyol isostearate"C") | 55/5 | 10/5 | 11.0,2.0 |
| 7. 聚二甲基硅氧烷共聚醇异硬脂酸酯"D"(Dimethicone copolyol isostearate"D") | 48/5 | 16/5 | 9.6,3.2 |
| 8. 聚二甲基硅氧烷共聚醇胺"B"(Dimethicone copolyol amine"B") | 27.5/5 | 5/5 | 5.5,1.0 |
| 9. 聚二甲基硅氧烷共聚醇胺"C"(Dimethicone copolyol amine"C") | 20/5 | 75/5 | 4.0,15.0 |
| 10. 聚二甲基硅氧烷共聚醇胺"D"(Dimethicone copolyol amine"D") | 19/5 | 30/5 | 3.8,6.0 |
| 混合物 Blends | | | |
| 11. 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯 (和) 硬脂醇聚醚 (2) 乙醇 (Dimethiconol stearate(and)stearth(2)alcohol) | 21.5/5 | 70/5 | 4.3,14.0 |
| 12. 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯 (和) 硬脂醇聚醚 (2) 乙醇 (Dimethiconol stearate(and)stearth(2)alcohol) | 6/5 | 55/5 | 1.2,11.0 |
| 13. 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯 (和) 硬脂醇聚醚 (2) 乙醇 (Dimethiconol stearate(and)stearth(2)alcohol) | 0/5 | 79/5 | 0.0,15.8 |

表 1-4 含硅表面活性剂在乳液测试中的性能

| 合成物测试 Compound Tested | 乳液配方 | | | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | A | B | C | D | E | F |
| | S/W ^a | O/W ^b | W/S ^c | W/O ^d | O/S ^e | S/O ^f |
| 1. 聚二甲基硅氧烷共聚醇异硬脂酸酯"A"(Dimethicone copolyol isostearate"A") | 4 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2. 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯(Dimethiconol stearate) | 0 | 0 | 0 | 3 | 5 | 0 |
| 3. 聚二甲基硅氧烷共聚醇异硬脂酸酯"B"(Dimethicone copolyol isostearate"B") | 5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4. 鲸蜡基聚二甲基硅氧烷(Cetyl dimethicone) | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 2 |
| 5. 聚二甲基硅氧烷共聚醇胺(Dimethicone copolyol amine) | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 6. 聚二甲基硅氧烷共聚醇异硬脂酸酯"C"(Dimethicone copolyol isostearate"C") | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7. 聚二甲基硅氧烷共聚醇异硬脂酸酯"D"(Dimethicone copolyol isostearate"D") | 5 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8. 聚二甲基硅氧烷共聚醇胺"B"(Dimethicone copolyol amine"B") | 0 | 0 | 5 | 0 | 3 | 0 |
| 9. 聚二甲基硅氧烷共聚醇胺"C"(Dimethicone copolyol amine"C") | 0 | 0 | 3 | 4 | 0 | 0 |
| 10. 聚二甲基硅氧烷共聚醇胺"D"(Dimethicone copolyol amine"D") | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 混合物 Blends | | | | | | |
| 11. 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯 (和) 硬脂醇聚醚 (2) 乙醇 (Dimethiconol stearate(and)stearth(2)alcohol) | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 5 |
| 12. 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯 (和) 硬脂醇聚醚 (2) 乙醇 (Dimethiconol stearate(and)stearth(2)alcohol) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13. 聚二甲基硅氧烷醇硬脂酸酯 (和) 硬脂醇聚醚 (2) 乙醇 (Dimethiconol stearate(and)stearth(2)alcohol) | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 5 |
| ^a 水包硅油 ^b 水包油 ^c 硅油包水 ^d 油包水 ^e 硅油包油 ^f 油包硅油 | | | | | | |

0 分代表完全不稳定的乳液。

我们测定了多种的表面活性剂，这些表面活性剂是我们合成的，并尽可能多的覆盖到比较宽的硅/水/碳氢溶解性范围。并比较了我们的预测值(表 1-3)和实验的数据(表 1-4)。对这些表面活性剂的研究有助于确定系统的应用范围

结论

对硅氧烷表面活性剂(或混合物)的估计让我们对传统 HLB 系统进行了部分修改,通过这种修改,3D-HLB 系统能够适应于更广泛的乳化剂和乳液类型。

在开发这个系统之前,我们并没有想到利用矿

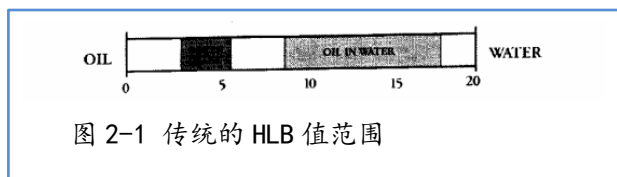
物油和硅油作为连续相制作无水的乳液。3D-HLB 系统不仅仅预示着此类乳液的存在(配方 E 和 F),还确定了表面活性剂在此类体系中的作用。

3D-HLB 系统描述了那些具备两者相亲的物质能够制作与之两者相近的相关乳液。例如:表面活性剂能够聚集在 O/W 和 S/W 乳液的相界面上并表现出表面活性。这表明这些物质是良好的乳化剂,能够将油和硅油乳化到水中。

使用 3D-HLB 能够有助于配方师选择合适的乳化剂来制作 W/O、O/W、W/S、S/W、O/S 以及 S/O 乳液。减少了反复实验的次数也就节省了实验的时间,这个系统将成为配方工程师有价值的工具。

原有的 HLB 系统

原来的 HLB 系统的出现源于乙氧基化的产品,实际上它最适用于描述脂肪醇乙氧基化物的表面活性剂(由脂肪醇和环氧乙醇反应的表面活性剂)的乳化特性(见图 2-1)。这个系统也适合于含水乳液。



有的 HLB 系统将乳液分为两种基本的类型:水包油(O/W)和油包水(W/O)乳液,列在“/”前面的表示不连续相,即它被乳化进连续相中。

Bancroft 假定乳化剂形成第三相,即在搅拌中乳化剂在油、水两相的界面处形成一层薄膜³。他也推断乳化剂的溶解度大的那相将形成连续相,而在乳液中,连续相所占的比重远远大于非连续相并分布于乳液的非连续相中。一个简单的测试方法:如果乳液能够很容易被水稀释,则水相为连续相。

HLB 的计算

原有的 HLB 系统通过比较表面活性剂分子中的亲水/亲油基的比率来确定其溶解性。表 2-1 列出了表面活性剂依据其 HLB 值所表现出大致的水溶解性范围。这些值分列在一个数轴上,其范围从 0-20。

Adamson 在他的《表面物理化学》(Physical Chemistry of Surfaces)书中写道:

表 2-1 根据表面活性剂的 HLB 确定其大致水溶解性范围

| 在水中的溶解性 | HLB 值 | 描述 |
|----------|-------|---------------|
| 不溶解 | 4 - 6 | 油包水 (W/O) 乳化剂 |
| 分散 (牛奶状) | 7 - 9 | 润湿剂 |
| 半透明至透明液体 | 13-15 | 洗涤剂 |
| 完全溶解 | 8 -18 | 水包油 (O/W) 乳化剂 |

“HLB 系统将大量凌乱的信息有机的组织起来,并提供了制备最稳定乳液的一种高效而系统化的方法,然而,如果有人想进一步深究这个系统,由于其复杂性,将会使这个系统丧失自己本来的目的。”⁴ 我们同意这个观点,相信其最重要的目的是帮助配方师选择乳化剂。计算近似的 HLB 值可以通过一个数理模型来达到。

在多数情况下,HLB 可以通过如下公式来计算:

表 2-2 乳化一些化妆品成分需要的 HLB 值

| | | | |
|-----------------------------|----|-----------------------------|----|
| 苯基甲基甲酮 (Acetophenone) | 14 | 羊毛脂 (Lanolin) | 12 |
| 蜂蜡 (Beeswax) | 9 | 月桂酸 (Lauric acid) | 16 |
| 苯 (Benzene) | 15 | 月桂胺 (Lauryl amine) | 12 |
| 丁基硬脂酸酯 (Butyl Stearate) | 11 | 矿油精 (Mineral spirits) | 10 |
| 四氯化碳 (Carbon Tetrachloride) | 16 | 壬基苯酚 (Nonylphenol) | 14 |
| 蓖麻油 (Castor oil) | 14 | 油酸 (Oleic acid) | 17 |
| 氯苯 (Chlorobenzene) | 13 | 正二氯苯 (Orthodichlorobenzene) | 13 |
| 氯化石蜡 (Chlorinated paraffin) | 8 | 矿物油 (Petrolatum) | 7 |
| 棉籽油 (Cottonseed oil) | 6 | 松树油 (Pine oil) | 16 |
| 环己胺 (Cyclohexane) | 15 | 甲苯 (Toluene) | 12 |
| 煤油 (Kerosene) | 14 | 二甲苯 (Xylene) | 10 |

分子中亲水基分子量%

$$HLB = \frac{\text{亲水基分子量}}{5}$$

如：5EO 的油醇，其总的分子量为 489，其亲水基分子量 $5 \times 44 = 220$ ，约 45% 的亲水基团，除以 5，我们可以得出 5EO 的油醇的 HLB 值为 9.0。

根据这样一个计算，在一个给定的应用配方中，配方师可以预先确定所要乳化成分所需的表面活性剂（或者表面活性剂联合）大致所需的 HLB（参见表 2-2）。

在一个混合体系中，则可以通过计算其各组分的加权平均值来进行估计用量。对于没有在表 2-2 列出的成分，配方师则要先利用已知乳化剂测定并计算出乳化此种油所需的 HLB 值。

根据不连续相的粒径不同，乳状液呈现出不同的外观（见表 2-3）。

表 2-3 乳液的不连续相（液珠）大小与外观

| 液珠大小 (nm) | 外观 |
|------------|-----|
| > 1 | 白色 |
| 0.1 - 1.0 | 蓝白色 |
| 0.05 - 0.1 | 半透明 |
| < 0.05 | 透明 |

硅氧烷表面活性剂

乙氧基化的硅氧烷表面活性剂

最近几年来，乙氧基化硅氧烷表面活性剂在乳液制备中获得了广泛的应用。将 HLB 概念应用到这些成分上只是一个近似值。许多硅氧烷表面活性剂的供应商只是简单的处理 HLB 计算值和 HLB 实验值这两者的差异，并没有提供更多的关于这方面的信息，仅仅采用一个比较模糊的词语（如高、中等、低等词语）来定性表述 HLB 值，且这些只是通过文献来获得。

混合表面活性剂

许多配方中，除了使用硅氧烷表面活性剂之外，还联合使用了传统的碳氢表面活性剂，这使得配方师在确定这些物质的乳化特性时遇到了很多困难。最近的一些文献表明，即使在表面活性剂分子中含有极低量的硅氧烷，如果使用传统的 HLB 来描述它的行为，也表现出“非理想行为”。⁵ 这个结论表明了以前的 HLB 系统不能适应新的硅氧烷表面活性剂。

硅氧烷/烷基/乙氧基化合物表面活性剂

更加复杂的情形是，许多新的有机硅表面活性剂获得了长足的发展，这些表面活性剂在一个分子中包含了亲水性的聚氧乙烯基团、亲硅性的硅氧烷基团以及亲油性的碳氢基团。这使得传统的 HLB 系统不再适合于这些产品，如何使用这些产品也成为一个大问题。表格 3-1 大致列出了这些产品。

表 3-1 脂肪衍生物和硅氧烷衍生物的对比

| 基于碳氢基团产品 | 基于硅氧烷基团产品 |
|-----------------|-------------------|
| 阴离子型 | |
| 磷酸酯类 | 磷酸酯改性硅氧烷 |
| 硫酸酯类 | 硫酸酯改性硅氧烷 |
| 羧酸酯类 | 羧酸酯改性硅氧烷 |
| 磺基琥珀酸酯类 | 磺基琥珀酸酯改性硅氧烷 |
| 阳离子型 | |
| 烷基季（铵）化物 | 烷基季（铵）化改性硅氧烷 |
| 氨基季（铵）化物 | 氨基季（铵）化改性硅氧烷 |
| 咪唑啉季（铵）化物 | 咪唑啉季（铵）化物改性硅氧烷 |
| 两性离子型 | |
| 丙氨酸 | 丙氨酸改性硅氧烷 |
| 甜菜碱 | 甜菜碱改性硅氧烷 |
| 磷酸甜菜碱 | 磷酸甜菜碱改性硅氧烷 |
| 非离子型 | |
| 烷氧基醇酯类 | 聚二甲基硅氧烷共聚醇酯类改性硅氧烷 |
| 牛磺酸衍生物 | 牛磺酸改性硅氧烷 |
| 羟乙基磺酸盐类 | 羟乙基磺酸改性硅氧烷 |
| 自由基聚合物类型 | |
| PVP/季（铵）化物 | 自由基季铵化改性硅氧烷 |
| 聚丙烯酸酯 | 硅氧烷/聚丙烯酸酯共聚物 |
| 聚丙烯酰胺 | 硅氧烷/聚丙烯酰胺共聚物 |
| 聚磺酸 | 硅氧烷/聚磺酸共聚物 |

文献引用

1. Griffin, W.C., J. Soc. Cosmetic Chem, 1, 311 (1949).
2. ICI Bulletin, HLB System, (1984), p.8.
3. Bancroft, W.O., J. Phys. Chem. 17, 514 (1913).
4. Adamson, A., Physical Chemistry of Surfaces, Wiley Interscience, (1976) p. 506.
5. Hill, Randall, ACS Symposium Series, 1992, 501, 278.