

新科技工業用書

界面科學特論

趙承琛 博士 編著



復文書局

新科技工業用書

界面科學特論

趙承琛博士編著

中華民國界面科學學會理事長

化學系系主任

化學研究所所長

成功大學教授兼
江苏工业学院图书馆
藏书章

復文書局

界面科學特論

著作權執照台內著字第 號

版權所有



翻印必究

中華民國七十四年二月初版發行

特 價 120元

編著者：趙承琛博士

發行者：吳主和

發行所：復文書局

地址：臺南市東門路421巷28號

門市：台南市林森路二段63號

電話：(06)2370003・2386937

郵政劃撥帳戶 0032104-6號

No.28. LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINAN TAIWAN REPUBLIC
OF CHINA

TEL:(06)2370003・2386937

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

序文

民國 62 年本人在國內首次於成功大學開授界面化學課程時，因為沒有適當的課本所以由本人口述，學生筆記，經過兩年後（民國 64 年）方才出版國內第一本有關界面化學的中文書籍「界面化學」，內容僅供學生上課方便的袖珍本，全書約 130 頁，民國 67 年二版發行時，增加為約 200 頁，民國 70 年第四版即增為 270 頁。由於頁數和內容的增加，這三年來發覺在於大學授課一個學期僅三個學分，總是無法將全部內容授畢，且一方面，本人在民國 67 年與幾位國內學者和專家所創辦的「台灣省界面化學學會」亦已擴展為「中華民國界面科學學會」，再另一方面，本人服務的成功大學化學系民國 73 年 7 月設立「化學研究所」；因此決定將「界面化學」這本書更名為「界面科學基礎」精簡其內容為 200 頁，以供大學部上課之用；同時為了配合研究所的授課，而再出版兩本新書：第一本書名為「界面活性劑化學」民國 73 年秋出版，第二本書名為「界面科學特論」將於民國 74 年春出版，係擷取原來「界面化學」第四版內的一小部份內容並增加大部份新資料；此兩本書擬供化學研究所上課之用。

在公務、教學和研究百忙中，書中難免有誤謬疏漏之處，尚請諸前輩不吝指教，以供再版之參考，實為萬幸。

成功大學教授 理學博士

趙 承 琛

民國 74 年春 序於台南

目 錄

第一章 濕潤、滲透之原理和應用	1
壹、前言	1
貳、滲透速度	1
叁、界面活性之化學構造與滲透性之關係	3
肆、滲透劑之選用	5
第二章 柔軟之原理和應用	13
壹、前言	13
貳、柔軟作用原理	13
叁、柔軟劑	14
肆、柔軟劑用界面活性劑	15
第三章 凝集現象和在廢水處理上之應用	19
壹、凝集作用之原理	19
貳、高分子凝集聚	30
參考文獻	39
第四章 界面科學流動學	40
第五章 COM燃料	48
前言	48
參考文獻	57

第六章	合成樹脂乳液之穩定性	58
第七章	界面活性劑在金屬工業上之應用	70
第八章	染色助劑之原理和應用	85
第九章	皮革之乳液完工處理法	92
	壹、前言	92
	貳、完工處理技術史	93
	叁、皮革化學處理法	95
	肆、底層皮膜和顏料皮膜乳液之實施	98
	伍、底層皮膜用乳液之改良方針	101
第十章	乳化瀝青	104
	壹、瀝青乳液之製造理論	104
	貳、瀝青乳液之製造實際問題	111
第十一章	合成樹脂乳液之紙加工法	116
	壹、抄紙時之加工法	116
	貳、浸漬加工法	119
	叁、乳液塗裝法	122
第十二章	Polyurethane 人造皮革	126
第十三章	薄膜科技	130
	前言	130
	13-1 泡沫分離技術	130

壹、簡介	130
貳、泡沫分離技術之類別	131
叁、影響泡沫分離效果之主要因素	132
肆、泡沫分離技術之發展與應用	134
參考文獻	135
13-2 人造薄膜過濾分離法	138
一、過濾分離用薄膜	138
二、反滲透之原理和應用	144
壹、前言	144
貳、反滲透之原理	145
叁、反滲透法研究	145
參考文獻	149
三、離子交換膜電解法	150
參考文獻	154
13-3 機能性膜與其應用	155
壹、前言	155
貳、人工膜之機能性賦與法	155
叁、選擇性反應膜之製造與其應用	156
肆、光受容物質固定化膜之光電變化機能	157

第一章

濕潤、滲透之原理和應用

壹、前言

一切物質在空中都吸附一層空氣，所以液體濕潤其表面之前必須先排開空氣層後才能濕潤。

纖維或粉粒等多孔性物質中之液體滲透雖然是靠毛管作用，但其作用之前必須液體有濕潤多孔性物質之表面及內部，不能濕潤即沒有滲透。所以濕潤是液體對固體表面之物理現象，滲透是液體對固體內部之濕潤現象。故應該以「濕潤滲透」來表示這現象較為合理。一般工業上想更容易濕潤物質表面為目的時間稱為「濕潤劑」，滲透物質內部為目的時稱呼「滲透劑」。兩者之作用略相同，但「再濕潤（Rewetting）」之意義却不同。再濕油劑是先將此劑吸附於物質中之後乾燥，當此物體浸水時欲其容易濕水為目的。所以其作用不同。

貳、滲透速度

液體對多孔性物質內部之滲透速度，一般用下式（Washburn 方程式）表示。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\gamma_l \cos \theta}{4 \eta h} r - \frac{\gamma^2 dg}{8 \eta}$$

式中

2 界面科學特論

$\frac{dh}{dt}$: t 時間後液面滲透距離 h 時之滲透速度

γ_l : 液體之表面張力, θ : 接觸角

η : 液體之粘度 d : 液體之密度

r : 毛管之半徑 g : 重力常數

但其滲透: (1) 做垂直滲透時之初期滲透速度; (2) 做水平滲透時之滲透速度, 上述一般式即變為

$$h^2 = \frac{\gamma_l \cos \theta}{2 \eta} r \cdot t = k_3 t$$

式中 k_3 是對某種物質之液體滲透常數。

此方程式以(a)綿線(b) viscose 線(c) 70 %羊毛, 30 % Dacron之混紡線(d)羊毛線。實驗結果如圖 1, 能十分適應而各種線類之 k_3 值分別為: (a) $0.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{sec}$; (b) 1.46×10^{-1} ; (c) 20×10^{-2} ; (d) 3.0×10^{-3} 。

對布料、綿線及氈布 (felt) 等纖維製品之滲透試驗有 Draves clarkson 沉降法、Canvas disc 法、氈布沉降法等。這些實驗法亦可適用於界面活性劑水溶液滲透速度之測定。用這些實用試驗法測定結果, 滲透時間 t 與附著張力 γ_l

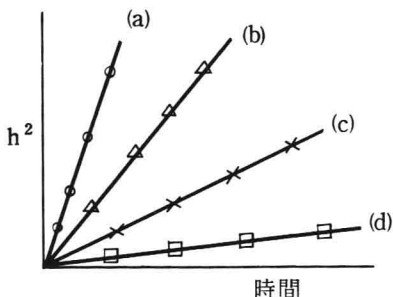


圖 1-1 水對各種纖維中之滲透速度

$\cos \theta$ 成正比, 另有下式關係成立。(a) 綿線 (b) viscose 線

$$\log t = A + B \cos \theta$$

(c) 70 %羊毛, 30 % Dacron

因為 θ 和 r 之間有

(d) 羊毛線

$$\cos \theta = 1.68 - 0.035 r$$

之關係, 故為 $\log t = A' + B' r_l$

又 γ_i 與溶液濃度之對數之間有直線關係，故下式可以成立。

$$\log t = A'' + B'' \log C$$

參、界面活性之化學構造與滲透性之關係

A. 陰離子性界面活性劑

(1) 高級醇硫酸酯鹽 (ROSO_3Na)

碳數不同烷基之高級醇硫酸酯水溶液中綿製試驗用小圓片於 100 秒間濕潤之水溶液濃度 (g/ℓ) 與烷基碳數之間有圖 2 之關係。由圖 2 可知 C_{14} 之滲透力最強，而滲透力是： $\text{C}_{14} > \text{C}_{12} > \text{C}_{16} > \text{C}_{18} > \text{C}_{10} > \text{C}_8$

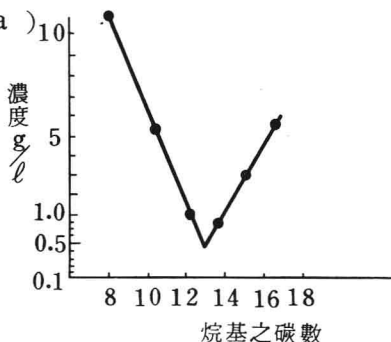


圖 1-2 烷基碳數與濃度之關係

(2) 烷基苯磺酸鹽 ($\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{Na}$)

圖 3 是各種不同碳數之直鏈烷基苯磺酸鹽之濃度和滲透時間之關係圖。由圖 3 可知在低濃度時 C_{10} 之滲透性最佳。在 0.001 M 濃度以下時是 $\text{C}_{10} > \text{C}_9 > \text{C}_{12} > \text{C}_{14}$ 之順序，而提高濃度，其順序有如圖 3 之改變。

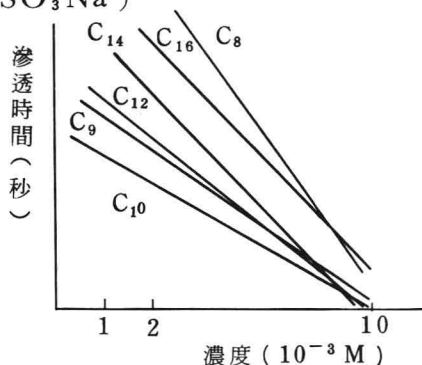


圖 1-3 直鏈烷基苯磺酸鹽之滲透力與濃度之關係

分枝烷基苯磺酸鹽之滲透性順序稍異，在低濃度時大約為 $\text{C}_{12} \approx \text{C}_{14} > \text{C}_{10} > \text{C}_{18}$ 之順序。

但不同分枝構造和濃度之變化，滲透性順序之變化複雜。

4 界面科學特論

(3) 琥珀酸二酯磺酸鹽 (Na Succinic acid dialkyl ester sulfonate)



|



改變醇之碳數 (上述構造中之 R) 即得甚多不同構造異構物之界面活性劑而其滲透性亦變化甚多。正烷基酯之滲透性順序是：

$$\text{C}_{14} > \text{C}_{16} > \text{C}_{12} \approx \text{C}_{18} > \text{C}_{10}$$

參考 { (日文) 界面活性劑ハンドブック P.163 表4-2-2
(中文) 界面活性劑化學 (林清安等著) P.282表8-18

Aerosol OT : Na Di-2 ethyl hexyl sulfosuccinate

B. 非離子性界面活性劑

(1) 烷基酚聚乙二醇系 $\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

(a) 酚核側鏈烷基之影響：

酚核之側鏈烷基僅一個時 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$ 之濕潤性最好，有兩個側鏈烷基時兩個都 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 時最好。有三個側鏈烷基之研究少，但已知三異丙烷之濕潤性是不錯。

(b) 聚乙二醇鏈長度之影響：

小田氏以 Draves 法實驗結果環氧乙烷 (即聚乙二醇) 加成 5 ~ 12 分子時之濕潤性最好，12 分子以上即減少很多。

(2) 直鏈狀第二級醇聚乙二醇系

直鏈狀第二級醇系聚乙二醇界面活性劑 (Tergitol 15-S) (I) 和分枝 nonyl phenol 系 (II), alkyl phenol 系 (III), oxoalcohol 系 (IV), 和 ziegler alcohol 系 (V) 等五種不同構造，研究化學構造與濕潤性之關係結果得知：(1) 隨混濁度 (cloud pt.) 之增大，濕潤性減少。(2) (I) 和 (III) 之濕潤性略同。(3) (IV) 和 (V) 之濕潤性比 (1) 差很多。

由上述各項和其他事實歸納於下列幾種原則。

(1)同系列界面活性劑之濕潤性和疏水性基，碳數多寡有密切的關係。通常濕潤性最佳的HLB值比洗淨性最好的HLB值稍低一點。

(2)離子性濕潤滲透劑分子中極性基位於整個分子之中央部份而非極性基在其兩側構造，濕潤滲透力大。(例如Aerosol OT)

(3)同系列活性劑中分枝愈多，即—CH₃愈多，濕潤性愈大。

(4)界面活性劑分子中導入第二個親水性基時，其位置對濕潤性之影響很大。一般第二個親水性之導入結果減少濕潤性。

(5)濕潤劑中加少量塩類時有增加濕潤性，但其量多即起塩析作用，減少濕潤劑之溶解度結果減少濕潤性。離子性活性劑之影響比非離子性活性劑大。

肆、滲透劑之選用

工業上滲透劑之使用，很少爲了清水的滲透爲目的，大都爲了各種不同目的的藥劑水溶液滲透到工業製品之內部爲目的而用。所以滲透劑在各種藥劑內能否耐用是選用上重要的關鍵。例如酸性溶液、鹼性溶液、氧化性或還元性溶液、塩類含量多的溶液等各種條件會影響滲透劑之作用，甚至滲透劑被分解而失效。工業上不同pH值之應用例子列於下表

(a)強鹼性：纖維素之強鹼處理(Mercerization)用滲透劑。

(b)弱鹼性：一般精練用滲透劑。

(c)中性：樹脂加工、去漿、農藥用展着劑、羊毛布之加工液等用之滲透劑。

(d)弱酸性：亞氯酸漂白用滲透劑。

(e)強酸性：化碳(Carbonization)，金屬酸洗等用之滲透劑。

以上例子中(a)因爲是強鹼性，(d)因爲是強酸性，均對脂型(—COOR

6 界面科學特論

)活性劑有分解作用所以Aerosol OT及Na-lauryl sulfate 不適用。無機塩含量多的溶液，滲透劑之溶解性受到影響，必須選用溶解度較大的滲透劑，而含有氧化劑的溶液耐氧化性活性劑才能適用。

表 1—1 溶液之pH與滲透劑之種類

溶液 之 pH \ 滲透劑	滲透劑之離子型	
	陰離子性滲透劑	非離子性滲透劑
強 鹼 性	分子量小者，因為溶解度較大故可用，但酯型不適用。	因為不溶解，故不適用
鹼 性	適 用	適 用
中 性	適 用	適 用
弱 酸 性	適用，但有些硫酸酯型被分解	適 用
強 酸 性	不適用，但有些特殊構造之硫酸酯型可以使用	不適用

由表 1—1 可知原則上陰離子性滲透劑在中性～鹼性範圍適用，而非離子性滲透劑在中性～酸性範圍適用。陽離子性和兩性活性劑因為滲透性差而價格較貴故在工業上少用。

一、一般滲透劑（中性溶劑的滲透劑）

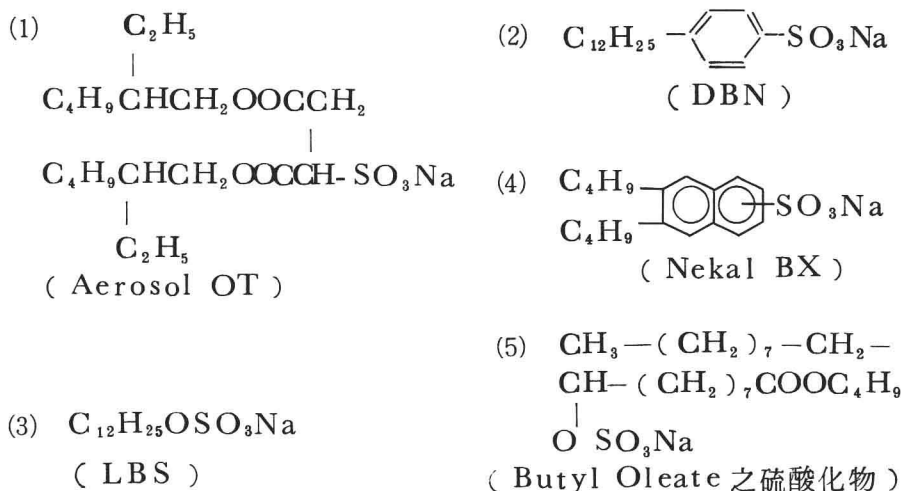
上面已說過，弱酸性或弱鹼性時所用的滲透劑與中性時所用的滲透劑略同，故廣義的中性溶液用滲透劑即一般用的滲透劑包括弱酸；弱鹼溶液。

(a)陰離子性活性劑

(1)Aerosol OT, (2)DBN (Na-dodecyl benzene Sulfonate) (3)LBS (Na lauryl benzene sulfonate) (4)Nekal BX (Na-alkyl Naphthalene sulfonate) (5)Butyl oleate 之硫酸化物等五種活性劑是工業上最通用的滲透劑。其中Aerosol

OT之滲透劑最佳，而前三種之起泡性太大，第五種幾乎不起泡。(4)
(5)兩種是最好的染色助劑。

這五種之化學構造如下



(b) 非離子性活性劑

非離子性活性劑中下列兩系統的POE 加成物在市面上最常用。

(1) Nonyl phenol 的EO 加成物



(2) 碳鏈較短的醇之EO 加成物 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

此兩系統活性劑不但滲透性好，洗滌力，乳化力亦不錯故被廣泛使用。

(c) 各種滲透劑之滲透力比較

蒸餾水，3%NaOH，5%H₂SO₄ 或 10%NaCl 之水溶液中分別加 0.5%滲透劑，於 15°C 測定 15mm × 15mm 之未經過精練之厚布之沈降時間(秒)。沈降時間愈短，滲透力愈大。由表 1—2 可知，不管蒸餾水，酸鹼溶液中 Aerosol OT 之滲透力最強，而

8 界面科學特論

POE 系非離子性活性劑次之。後者之起泡性小故常被使用。

表 1—2 一般滲透劑之滲透力比較

滲透劑	蒸餾水	3%NaOH	5%H ₂ SO ₄	10%NaCl
C ₈ ~C ₁₀ 混合醇 EO ₆	3.5	10	10	2.5
Nonyl phenol EO ₁₀	4.0	37	3	57
Na-DBS	3.9	>60	14	×
Nakal BX	4.5	>60	×	×
Aerosol OT	1.0	3	3.5	×

化學構造上之微小變化和滲透性之間有下列關係。

(1)親水基之位置愈到整個分子之中央，滲透力愈大。



(2)疏水基之構造具有分枝或苯環者比直鏈構造者滲透力大。

(3)POE 加成系非離子性活性劑，POE 小者因為水溶性小，滲透性即小。相反的 POE 太大即親水性太大而滲透性亦變小。故 POE 與疏水基之大小之間有適當平衡時滲透性最佳。

(4)一般溫度愈高滲透性愈好，但高出混濁點 (cloud pt.) 即起不溶解結果減少滲透性，所以在混濁點稍低一點溫度使用時滲透性最佳。換言之，使用溫度一定時可以調節 EO 之加成分子數使其混濁點高出使用溫度之活性劑最佳。

(d)滲透劑之使用例子

(1)纖維油劑用滲透劑

纖維油劑包括紡系油劑，紡抄油劑及完工油劑。各種油劑為了十分滲透到纖維之內部已摻配滲透劑在其中，但有時為了對某些特殊纖維之需求使用時追加滲透劑。最特殊的例子是聚丙烯纖維，此最難以水濕潤滲透之纖維，所以常常發生油劑難以滲透到纖維之內部或油劑

難以附着在纖維表面等現象。爲了解決此困難追加一點非離子性或陰離子性活性劑即可加善。（參考表 1—3）

表 1—3 聚丙烯纖維上追加滲透劑之效力

滲透劑	接觸角（0.5%溶液）	滲透時間（1%溶液）
水	78（度）	不濕潤沉降
非離子性滲透劑 （高級醇之 EOA） Aerosol OT	28 30	2（秒） 6
油劑(A) 油劑 A + 油劑之 10%非離子性滲 透劑	68 63	約 2000 13

(2) 上漿及脫（去）漿用滲透劑

織布工程之前經抄必需做上漿處理，以便提高適度的強度，彈性及平滑性而使織布工程順利進行。

漿料之主成分是天然澱粉或合成漿料，此外再配合油劑即動植物油和界面活性劑做為助劑。在於上漿工程，短時間內能十分滲透到纖維之內部並能附着多量的漿料是很重要的條件。漿料滲透性之主要原因是其中之油劑，即油劑之乳化分散結果減低漿液與纖維間之界面張力，減小接觸角以能提高滲透性，也能增加漿料之附着量。表 1—4 表示織布油劑之表面張力、接觸面、滲透性等各種物性與經抄附着量之關係。

表 1—4 漿料之各種物質與付着量之關係

織 布 油 劑	漿料之表面張力 (20°C)	漿料／不銹鋼接觸角 (20°C)	漿(液)對厚布之滲透時間(20°C)	漿料付着量 (28°C)
C (低級品)	42.3 (dyne/cm)	43.7 (度)	10 分鐘以上	2.7 (%)
B (中級品)	41.5	37.9	5 分 10 秒	3.0
A (高級品)	38.4	32.9	8 秒	3.2

上表之 油劑：非離子性或非離子—陰離子系

經抄：Benberg 抄

漿料組成：PVA 3%、油劑 0.3%、水 96.7%

織布工程之後和漂白及染色工程之間，必需將漿料除去。去漿法一般利用澱粉分解用酵素來分解澱粉，此時必需用滲透劑來發揮酵素之作用。爲了對酵素沒有不良效果，一般使用 POE glycol ether 型非離子性活性劑

表 1—5 非離子型滲透劑對去漿作用之效果

去漿液組成	碘呈色試驗			
	0.5小時後	1小時後	1.5小時後	2小時後
去漿用酵素 2%	+++	++	++	++
酵素 2% + 非離子性滲透劑 0.2%	++	+	+	±

滲透劑：nonyl phenol EOA

溫度：65°C

(3)纖維漂白用滲透劑

漂白有還元法與氧化法兩種。還元法有亞硫酸鹽和Hydro sulfide兩種法一般使用於動物性纖維，氧化法一般使用氯化合物或過氧化氫。