

工業用書

界面化學

趙承琛博士 編著

增訂新版

復文書局

增訂新版

界面化學

台灣省界面化學學會理事長
國立成功大學化學系教授

趙承琛博士 編著

復文書局

增訂新版

界面化學

版權所有



翻印必究

中華民國六十四年六月初版發行
中華民國六十八年三月修訂三版發行
中華民國七十年元月新增訂四版
中華民國七十年十月新增訂五版

增訂新版特價 120 元

著 者 者： 趙 承 琛

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

電話：(062)370003 · 386937

郵政劃撥帳戶 32104號

No.28. LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINA TAIWAN REPU-
BLIC OF CHINA

TEL : (062)370003 · 386937

行政院新聞局登記證局版台業字第 0 3 7 0 號

序 文

近年來我國的經濟建設突飛猛進，不僅建立了良好的工業基礎，科技高級化的需要更爲迫切，故“界面化學”之了解，在我國科學及技術上之重要性實爲有目共睹的。作者有感於此，以國立成功大學爲據點，創辦了“台灣省界面化學學會”，致力於推動界面化學之理論及應用科技的研究發展，這數年來，表現卓越，尤以所發刊之學術雜誌——“應用界面化學”水準高，內容廣泛，而且說明深入淺出，甚具應用性，深受海內外各學術研究機構及工業界之讚譽。更光榮的是受到美國Chemical abstract Service 的重視，這一年中已將雜誌中之研究論文，專題報導之摘要約 30 篇，刊登於“Chemical abstract”雜誌中，列我國界面化學之研究及應用技術爲世界先進國家之林。

本書自民國 64 年初版發行，即在學術界及工業界迴響不已；民國 67 年，作者將其應邀在各大學、研究機構及工廠所做一系列的學術演講原稿十多篇重加整理，注入新血，二版發行；今值第四版發行之際，作者再將其於“應用界面化學”雜誌上所發表之論文二十篇編入其中，大部份編於最後數章（18 - 23 章）中，一小部份編於其中各章中。冀望值此政府大力培養科技人才，推行產品高級化之秋，能夠略盡棉薄。

科學日新月異，書中誤謬疏漏之處在所難免，尚祈諸位專家學者不吝指教，以供再版之參考，實爲萬幸。

趙承琛

民國 70 年春、序於台南

Handwritten signature

第二版序文

近年來我國的經濟建設突飛猛進，不僅建立了良好的工業基礎，科技高級化的需要更爲迫切，故“界面化學”之了解，在我國科學及技術上之重要性實爲有目共睹的。作者有感於此，以國立成功大學爲據點，創辦了“台灣省界面化學學會”，致力於推動界面化學之理論及應用科技的研究發展，這數年來，表現卓越，尤以所發刊之學術雜誌——“應用界面化學”水準高，內容廣泛，而且說明深入淺出，甚具應用性，深受海內外各學術研究機構及工業界之讚譽。更光榮的是受到美國Chemical abstract Service 的重視，這一年中已將雜誌中之研究論文，專題報導之摘要約 30 篇，刊登於“Chemical abstract”雜誌中，列我國界面化學之研究及應用技術爲世界先進國家之林。

本書自民國 64 年初版發行，即在學術界及工業界迴響不已；民國 67 年，作者將其應邀在各大學、研究機構及工廠所做一系列的學術演講原稿十多篇重加整理，注入新血，二版發行；今值第四版發行之際，作者再將其於“應用界面化學”雜誌上所發表之論文二十篇編入其中，大部份編於最後數章（18 - 23 章）中，一小部份編於其中各章中。冀望值此政府大力培養科技人才，推行產品高級化之秋，能夠略盡棉薄。

科學日新月異，書中誤謬疏漏之處在所難免，尚祈諸位專家學者不吝指教，以供再版之參考，實爲萬幸。

趙承琛

民國 70 年春、序於台南

初版序文

科學的進展真是令人嘆為觀止。很多艱巨而令人困惑的難題，已經逐漸為新穎的知識所克服。作者在國內首度開拓界面化學的新領域，相信將給科技界耳目一新的氣象。

界面化學是物理化學的一環，是研究兩相間界面現象的物性化學。也是早期的膠體化學演變發展的自然科學之一。

本來化學是以研究純物質為對象。但一個物質表面或界面的性質與內部的性質截然不同。界面化學乃研究這種混合系的特異性而與一般的化學有異。我們看到的所有物質均有界面，所以界面現象之研究不但在理論上有其重要性，而其所牽涉到的問題亦涉及自然科學的各部門，而應用到各種化學工業，金屬工業、農業、土壤學、採礦以及電鍍業等各部門。所以有人說，界面化學是一種實用化學，誠屬不虛。膠體物質的處理在一般化學家感到非常困難。其原因乃膠體粒子的表面積很大，顯示其特異性之故。自然界裏能看到許多膠態現象，在動，植物界裏的物質亦泰半為膠態，甚至於最近廣受世人注目的環境污染問題亦多為膠態現象。這些問題的處理即需要了解界面化學的基本原理及其應用。

近年來我國的經濟建設突飛猛進，社會型態已由農業社會進入工業社會，並建立了很好的工業基礎，值此政府推行產品高級化之秋，界面化學之了解在我國科學及技術上之重要性實有目共睹。本人在成功大學首開界面化學之第二年即能引起許多學生的興趣而能呼朋引伴，堂堂客滿，此外，這兩年來本人替台灣南部的幾個工廠，利用界面化學之本領很巧妙地解決了很多的困難，因而受到衆多人士的認識與

注意。

本人爲了在成大授課的需要並供各界科學家、技術家以及有關人士的參考而寫下這本書。

本書共分爲三篇，第一篇記敘界面現象，說明各種界面間的基本理論。在一般外國的界面化學書裏，僅記敘這方面的理論，但本人認爲所謂界面化學實應包括其應用方面的知識，因而再包涵了下面兩篇。第二篇記敘界面活性劑。界面化學裏最成功的應用及發明當首推界面活性劑。目前所出售的界面活性劑即有幾千種，若以化學構造分類亦有百種。種類之多使一般人士很難了解其正確的使用法。目前我國已進口很多量的各種界面活性劑正供各方面使用，所以這篇實很重要。第三篇是應用界面化學。在這裏記敘界面活性劑於各種產業上之應用。當界面活性劑加入液體時，界面張力（表面張力）即能減少很多，因而引起濕潤、滲透、乳化、分散、起泡、消泡等新奇的現象。這些現象的適當利用不但可以解決各種工程上的困難，亦可提高各種商品的高級化。

科學日新月異，書中誤謬疏漏之處在所難免，尚請海內外諸前輩不吝指教，以供再版之參考，實爲萬幸。

本書多蒙昔日恩師東京大學赤松秀雄教授、東京理科學大學竹田政民部長、目黑謙次郎教授等從旁協助，並予鼓勵及指導，得使此書順利完成。

此一切教誨深情，將連同作者歷久彌新的深深祝意，永於心靈深處長駐著。

成功大學教授

理學博士 趙承琛

民國64年春序於台南

界面化學

目錄

第一篇 界面現象..... 1

第一章 序論..... 1

第二章 膠體化學..... 6

第三章 固體與氣體的界面..... 19

第四章 氣體與液體的界面..... 32

第五章 固體與液體的界面..... 46

第六章 液體與液體的界面..... 69

第二篇 界面活性劑..... 74

第七章 界面活性劑化學構造..... 74

第八章 界面活性劑水溶液的性質..... 85

第九章 界面活性劑各論..... 103

第十章 界面活性劑文分析法..... 118

第三篇 應用界面化學..... 130

第十一章 界面化學在工業界之應用..... 130

第十二章 乳 化..... 133

第十三章 乳化的應用..... 142

第十四章 濕潤、滲透及分散作用..... 154

第十五章 分散之原理..... 161

第十六章 分散之應用..... 170

第十七章 溶化作用..... 178

第十八章 起泡及消泡作用..... 206

第十九章 界面轉移催化劑在有機合成上之運用..... 212

第二十章 界面活性劑在紡織工業上之應用..... 214

第二十一章 黏着和接着..... 230

第二十二章 界面活性劑在塑膠及橡膠工業上之應用..... 237

第二十三章 凝集現象和高分子凝集劑在廢水處理上之應用..... 252

第一篇 界面現象

第一章 序 論

§ 1.1 化學的基本概念

早期的自然科學裏並沒有化學與物理之別。然而隨著自然科學的研究發展，將研究物質變化的學問歸之於化學，至於不起物質變化的狀態變化有關的學問稱之為物理學。隨著化學研究之發展，以物質結構之別分為有機化學及無機化學；以研究方法與目的之不同分為物理化學，分析化學，工業化學、農業化學之別，甚至有量子化學，界面化學、熱力學等之分。而且化學所研究的對象亦不局限於物質變化而進一步與物理學之領域連城一氣。

如上所言，雖然化學家所研究的中心對象隨時代之變遷已不再局限於物質變化而已，但畢竟它仍是研究物質有關的學問。目前化學家研究的對象包括物質的組成，狀態，性質，及其變化，並討論物質與能之間的關係等等。分析化學特別注重物質之組成，物理化學是注重有關化學本質之各方面的理論研究，熱力學即專門研究物質與能之間的關係。界面化學是研究物質狀態及性質有關之學問。

§ 1.2 界面化學的本質

2 界面化學

物質表面的分子與內部的分子，因為其環境不同，表面分子之自由能比內部分子之自由能大，故具有特殊的性質。除了將物體置於真空中以外，物質的表面其實是二個不同相（phase）之界面。置在空中即與空氣有一界面，置於水中即與水有另一界面。界面化學是研究二相界面的特殊性質，討論異相界面間的相互作用及特殊膠態系，進而應用於自然科學各部門上，以便能改進人類的生活之學問。因為界面現象在自然界裏到處可見，所以界面化學之應用至為廣泛。

界面化學的理論研究與應用上最大的成就有二：其一為由表面張力（界面張力）的理論研究發明一連串的界面活性劑，進而應用在自然科學的各部分之研究，並因為應用在工程技術上而引起了技術上之大革命。其二為固體表面之吸附現象與催化作用。

§ 1.3 界面化學史

早期的物理化學書上有膠質學或膠體化學一章。最近泰半改為膠體與界面化學，有的書就完全改成界面化學而裏面討論膠態及界面現象。甚至有的書早期名為膠體化學現在皆改稱界面化學。同時裏面膠態有關的記述部分慢慢減少；或改變記述方式，而站在界面化學的立場解釋膠態現象。所以，膠體化學是界面化學之先驅，界面化學是膠體化學研究發展之新境界。

約在100年前Thomas Graham（1861年）在圓筒中的水底放入各種物質的10%水溶液研究各種物質向上面擴散的速度時發現結晶性物質之擴散速度比非結晶性的膠體物質快的多。於是首次將物質分為膠體（Colloid）與晶體（Crystal or Crystalloid）二種。但後來各方面的研究結果發現除了蛋白、澱粉、洋菜等膠體以外，原為晶體的金、銀、硫等無機物經由改進製法就可得膠體。顯然，並非物質有膠體與晶體之別，而是有膠態、晶態之別。

膠態是在生活環境及自然科學上或各種產業上常見的現象。例如血液、塑膠、橡膠、油漆、肥皂、清潔劑、紙、土壤、食品、紡織品等均屬膠體。

上面所述，物質表面分子的能比內部分子之能為大，但在一般物質，兩者之能的差別極小。一般是測不出來，可以忽略。但若將一塊物體繼續細分，則表面積增加甚多而表面能變成不可忽略的能量。例如每邊 1 cm 的立方體，其表面積僅有 6 cm^2 。但如將之細分為每邊 10^{-6} cm 的立方體，即變成 $10 \text{ m}\mu$ 的膠態時其總表面積變成 $6 \times 10^6 \text{ cm}^2$ ，這麼一來，增加達一百萬倍之多。根據科學之研究結果，物質細分到 $1 \text{ m}\mu$ 至 $500 \text{ m}\mu$ （或 $2 \text{ m}\mu \sim 200 \text{ m}\mu$ ）時，即呈膠體。凡屬於此範圍之粒子稱為膠體粒子（Colloidal particle）。膠體粒子大小的範圍僅是一個大概的數目。一般乳液中一滴的大小常常超過 1μ ，但仍以視為膠體比較方便。普通化合物一個分子的大小，常小於 $1 \text{ m}\mu$ 。而膠體粒子比化合物的分子大的多，但以普通顯微鏡仍看不見。

1861年，Graham 發現固體溶於水時，視固體之性質會產生真溶液與膠體溶液二種不同性質的溶液，並發現晶體溶於水產生真溶液，而膠體溶解則產生膠體溶液。膠體溶液科學上稱為膠體系（Colloidal system）。而膠體系與真溶液有下列用語上之區別。

真溶液（True Solution）是溶質（Solute）溶於（dissolved）溶劑（Solvent）

膠體分散系（Colloid dispersion system）是分散相（dispersed phase）分散（dispersed）於分散媒（dispersed medium）

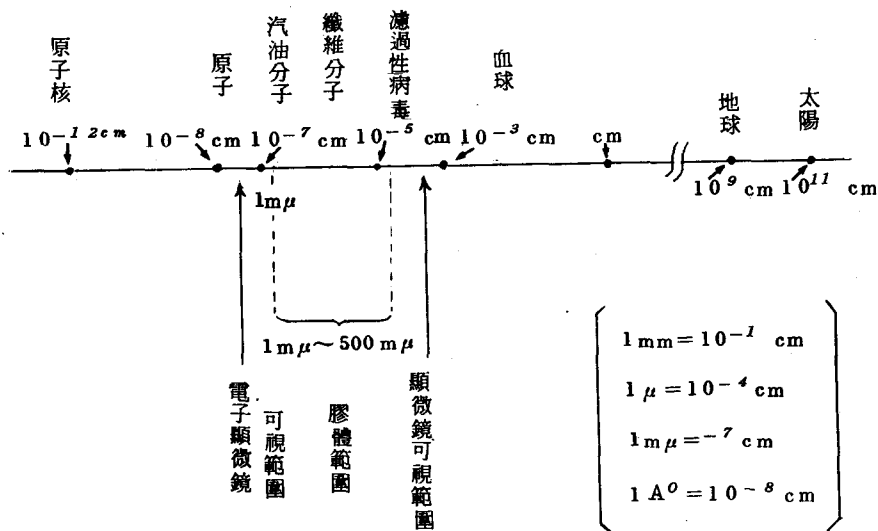
但後來發現並非固體有晶體（Crystal or crystalloid）與膠體（Colloid）之別，僅是真溶液中的溶質是離子、原子或分子

4 界面化學

的狀態溶於溶劑之中，其大小約為 $1\text{ m}\mu$ 以下。而膠體系中的分散相是許多分子聚成爲 $1\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$ 大小的聚體粒子，分散於分散媒內者。換言之，物質溶液中溶質（或分散相）之大小而有產生真溶液與膠體系之別。兩者之間僅是不同狀態而已。本來物質以溫度之變化而產生有氣態，液態及固態之區別，而今應再將粒子的大小分爲晶態與膠態兩態。本來晶體物質適當改變製造方法，如能調節在 $1 \sim 500\text{ m}\mu$ 之間大小亦能成爲膠質物質。如果分散相的大小超過 $500\text{ m}\mu$ ，一般較難成爲穩定的膠體液。

因爲膠態現象之複雜性，在物理化學上很難與其他部門相提並論，是故它卓然而立，自成一門嶄新而獨立的學問。

一個原子、分子、以及膠體粒子的大小，甚至於大至地球、太陽之直徑可以參考下圖：



隨膠體化學的研究發展，科學家注意到膠態現象的特性之原因係歸因於表面能，其與固體表面的吸附現象及液體的表面張力也出於同

一原因。而膠體化學漸漸發展到吸附現象及表面張力的研究。因而其名稱也漸次改變為表面化學或界面化學。

近年來，界面化學長足的發展，主要原因是界面活性劑使表面張力之減少，而產生濕潤、滲透、乳化、溶化等特性的結果，因而廣泛地被應用於自然科學各部門，以及林林總總的工程技術上。另一方面，界面活性劑的化學構造及基本性質之研究有了許多突破性的成就，導致許多新型界面活性劑的問世，開拓更令人滿意的用途。這麼一來，界面化學變成一門理論和實用平行發展的新化學。

第二章 膠體化學

§ 2.1 膠 態

根據膠體化學家多年研究的結果已經知道並沒有膠體與晶體之別，僅是粒子的大小而有膠態與晶態之別。所以粒子的大小是產生膠態之最大原因。對於膠態的特性，粒子的形狀有很大的影響。膠態粒子大別為粒狀 (Corpuscular) 層狀 (laminar) 及線狀 (Linear) 三種。乳液 (Emulsion)，橡膠乳液 (Latex) 乃是較為理想的球形。蛋白質分子，金膠 (Gold Sol) 稍為橢圓形。氧化鐵及黏土為圓板形。

聚合高分子物質多為線狀。但此線鍵之間有共價結合，氫鍵或凡得耳引力結果產生架橋結構或形成纏繞。所以線狀一般比粒狀、層狀有韌性。植物中最重要的纖維素，構成動物最重要的各種蛋白質例如皮膚、腱、骨中的 Collagen 筋肉中的 myosin，指甲、毛髮中的 Kelatin 等均為線狀。但另一方面，此種聚合高分子物質的碳—碳間共價鍵因在鍵方向做回轉，且受到熱運動的影響成爲一種極爲纏繞的狀態。

一般膠質表面極爲活性，除了容易吸附分散系中的各種物質且與分散媒有很大的相互作用。此相互作用稱爲媒和作用。此媒和作用結果，分散媒被包含在膠質化合物的裏面產生一種疏鬆的狀態。氫氧化

鋁、氫氧化鐵的飄然沈澱係為此狀態。一般流動性的膠體系稱為溶膠 (Sol)，而成為凝固狀者稱為凍膠 (gel)。

凍膠是一般線狀膠因氫鍵產生架橋作用及纏繞作用結果產生網狀構造並與分散媒之媒和作用結果整個膠體系成為凍結狀態者。

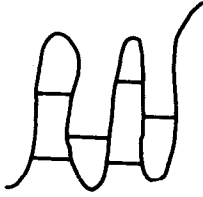


圖 2-1 架橋線膠

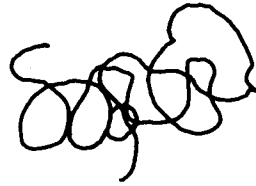


圖 2-2 纏繞線膠

膠體視其生成法有分散膠體 (dispersed Colloid)，會合膠體 (associated colloid) 及分子膠體 (molecular colloid)。分散膠體是微小的分散相分散在分散媒時所生成的膠體分散系。此系因為表面的自由能大，故為熱力學不安定狀態。雖然此系的分散相微小但比會合膠體及分子膠體仍大。肥皂、染料等分子因為分子構造的極化，容易會合後生成微胞膠體 (micelle colloid) 又名會合膠體，此係熱力學穩定的膠態。

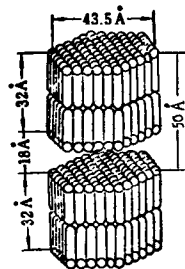
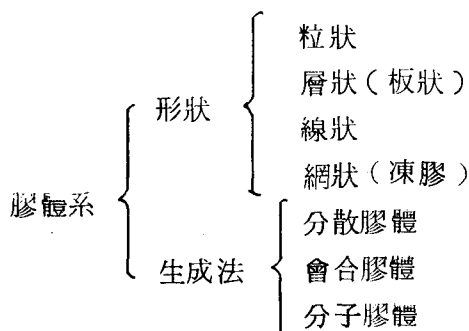


圖 2-3 肥皂微胞 (是一種會合膠體)

8 界面化學

天然或合成的巨大分子物質，一般所謂高分子化合物，因為其一個分子之大小已達到膠體的大小，所以是熱力學穩定的膠體系。所以膠體系由生成法及膠質的形狀可以做下面的分類：



§ 2.2 膠體分散系

物質有固體、液體、氣體之三體。這三體分別當做分散相，分散媒可以成立九個系。但氣體—氣體之混合僅能成爲真溶液，不能成爲膠體。所以膠體分散系有下面八種可以成立：

表 2-1 膠體分散系

| 分散相 | 分散媒 | 名稱(俗名) | 例子 |
|-----|-----|----------------------------|--------|
| 液體 | 氣體 | 液體氣溶膠 (liquid aero sol) | 霧、水珠、雲 |
| 固體 | 氣體 | 固體氣溶膠 (Solid aero sol) | 煙、塵埃 |
| 氣體 | 液體 | 泡沫(foam) | 泡沫 |

| | | | |
|----|----|--|--|
| 液體 | 液體 | 乳液 (Emulsion) | 牛奶、奶油 (butter) 沙拉醬 (Mayoneise) |
| 固體 | 液體 | { 溶膠 (Sol) 懸浮膠 (Suspension or suspensoid) | 金溶膠、墨水 油漆、漿糊 |
| 氣體 | 固體 | | 固體泡 (Solid foam) |
| 液體 | 固體 | 固體乳液 (Solid Emulsion) | 凍膠 (gel) 蛋白石 (Opal) [H_2O/SiO_2] 珍珠 [$H_2O/CaCO_3$] |
| 固體 | 固體 | 固體懸浮膠 (Solid suspension) 或固體溶液 (Solid solution) | 有色玻璃 有色寶石 |

§ 2.3 膠體分散液之製法

(i)一般原理

前面 § 2 - 1 說過溶膠 (或懸浮膠) 之膠體系以生成法分類有分散膠體、會合膠體、分子膠體三種。肥皂、染料等溶於溶劑 (分散於分散媒) 後，肥皂、染料幾十個至幾百個分子自然就會合產生膠態。分子膠體因其分子的大小就在 $1 \sim 500 \text{ m}\mu$ 之間，一溶解 (分散) 即成爲膠液。但由普通的物質來製成 $1 \sim 500 \text{ m}\mu$ 大小的膠質，即分散膠體的製法，有分散法 (dispersion method) 及凝集法 (Condensation method) 二種。

我們在肉眼看到的物質，用各種適當的方法粉碎，磨到 $1 \sim 500 \text{ m}\mu$