

第二章 文獻回顧

膠體粒子大小的差異甚大，其粒徑大小介於 1~1000 nanometer 間者，不論是氣、液或固體粒子，皆可視為膠體，且具有各種不同的幾何形狀，一般情況下無法以肉眼直接觀察到，但普遍存在於自然界與人類的生活中。依化學組成的不同則可分為親水性(hydrophilic)及疏水性(hydrophobic)兩種。前者由於表面存有易與偶極水分子起反應的極性官能基，對水的親和力較高，一般常見者例如肥皂、蛋白質、矽膠等。而疏水性膠體則因不具上述的親水性基，較難與水分子起反應，其吸附過程也較簡單；一般疏水性膠體有黏土、石英、AgI 等。本實驗所使用的聚苯乙烯和苯乙烯二乙基苯膠體亦屬於疏水性膠體。

膠體懸浮液的穩定性

十九世紀中期歐美的 Michael Faraday 與 Francesco Selmi 即有探討膠體系統的穩定性，他們注意到加入鹽類可使膠體懸浮液產生凝聚。不過，較完整的實驗觀察是在本世紀初由 Schulze 與 Hardy 所完成。他們注意到加入膠體懸浮系統之化學藥劑劑量與凝聚現象有一定的關係存在，即 Schulze-Hardy 通則。而學理上的解釋，則是本世紀中期，由蘇聯科學家 Derjaguin Landau 與荷蘭科學家 Verwey 與 Overbeek

四位所提出，通稱為 DLVO 理論。主要描述膠體粒子間作用力的變化決定了此一膠體懸浮系統的穩定性。

膠體表面電荷的起源

膠體粒子會因物質本身與所處環境的影響，而帶有不同的電荷，電荷相同的膠體粒子會由於電荷相斥使粒子相互遠離，而電荷相反的膠體粒子則因電荷相吸使粒子相互接近。

1. 離子吸附(Ion Adsorption)

膠體粒子表面的淨電荷可由溶液中許多離子不同的吸附程度而引起。其結果可能使粒子表面吸附過多的正電荷或負電荷。若以水為介質時，膠體粒子多半會吸附陰離子而呈現負電荷狀態。

2. 離子化(Ionisation)

表面官能基(function group)的離子化後可讓膠體粒子獲得電荷。例如蛋白質表面上的羧基與胺基(carboxyl and amino groups)離子化後可獲得 COOH 及 NH_3^+ 等帶電荷的離子。而這些官能基離子化的情形及其所帶的淨電荷(net molecular charge)需要視溶液之 pH 而決定。在低 pH 值時，粒子呈現淨正電荷，在高 pH 值時，粒子呈現淨負電荷，而在淨電荷為零時之 pH 值則稱之為等電位點(iso-electric point)，此時，膠體粒子間沒有任何電荷相斥的作用。

3.離子分解(Ion Dissolution)

若組成膠體粒子之離子的分解速率不同，可使其獲得不同的表面電荷。例如碘化銀膠體在水中溶解，若有較多的 I 離子存在於膠體表面時，則呈現負電荷。

4.偶極分子之吸附及配向(Adsorption and Orientation of Dipoles)

偶極分子的吸附雖對膠體表面的淨電荷無影響，但在膠體表面出現一層配向偶極分子時，則對其表面電雙層中電荷的分佈情形就有影響。

大部份的物質接觸到一極性介質時，會經由以上四種方式而產生表面電荷(surface electric charge)，膠體亦是。在膠體懸浮液中加入電解質，就會影響膠體粒子的表面電位，造成膠體表面電雙層的壓縮，改變電荷的分佈情形。或是帶相反電荷的離子吸附在膠體表面上，也會改變膠體表面的表面帶電和電位分佈。

臨界凝聚濃度(Critical Coagulation Concentration) -

Schultz-Hardy 定律

疏媒性膠體溶液最明顯的特性為當加入少量電解質時，會使電雙層之厚受到壓縮。當電雙層被壓縮後，其電荷排斥力的作用範圍將小

至足夠讓膠體粒子們彼此靠近，藉著凡得瓦爾吸引力將兩顆膠體凝聚在一起。而在經過一段足夠的時間後，所加入的電解質濃度，剛好能使膠體粒子們凝聚在一起，此時的電解質濃度即稱為臨界凝聚濃度 (Critical Coagulation Concentration, 簡稱為 CCC)。

隨性電解質之 CCC 可由圖 2.1 中之 $V(2)$ 電位能曲線代表從穩定態過渡至凝聚態的公式中導出。 $V(2)$ 為在任何分離距離時，膠體的電荷排斥力均較凡得瓦爾吸引力為小之情形。在 CCC 時, $V=0$ 及 $dV/dH=0$

$$V = V_R + V_A = \frac{32\pi\epsilon a k^2 T^2 g^2}{e^2 z^2} \exp[-kH] - \frac{Aa}{12H} = 0 \quad (2.1)$$

及

$$\frac{dV}{dH} = \frac{dV_R}{dH} + \frac{dV_A}{dH} = -kV_R - \frac{V_A}{H} = 0 \quad (2.2)$$

其中

$$\left\{ \begin{array}{l} V_R = \frac{32\pi\epsilon a k^2 T^2 g^2}{e^2 z^2} \exp[-kH] \end{array} \right. \quad (2.3)$$

$$V_A = -\frac{A}{12} \frac{1}{2x} = -\frac{Aa}{12H} \quad (2.4)$$

故 $\kappa H=1$; 因此

$$\frac{32\pi\epsilon a k^2 T^2 g^2}{e^2 z^2} \exp[-kH] - \frac{Aa}{12H} = 0 \quad (2.5)$$

可得到

$$k_{(\text{凝聚})} = \frac{443.8\pi\epsilon a k^2 T^2 g^2}{Ae^2 z^2} \quad (2.6)$$

以 $\left[\frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon k T} \right]^{1/2}$ 取代下式 (2.7) = (3-4.2) 之 κ

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \left(\frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \left(\frac{e^2 \sum c_i z_i^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

可得：

$$c.c.c = \frac{9.85 \times 10^4 e^3 k^5 T^5 g^4}{N_A e^6 A^2 z^6} \quad (2.8)$$

其中 κ 為 Debye-Huckel 參數即電雙層厚度的倒數， κ^{-1} 稱為 Debye length, 其單位為長度單位, n_0 為每一種電荷離子之整體溶液濃度(bulk concentration), N_A 為 Avogadro 常數, c 為電解質濃度, k_B 為波茲曼常數, T 為絕對溫度, $c z^2$ 為溶液離子的強度, z 為反電荷離子的電荷數及

$$g = \frac{\exp[z\psi_d / 2kT] - 1}{\exp[z\psi_d / 2kT] + 1} \quad (2.9)$$

25 下, 對水溶液而言, 則上式可表示為

$$c.c.c = \frac{3.84 \times 10^{-39} g^4}{(A/J)^2 z^6} \text{ mol dm}^{-3} \quad (2.10)$$

很早以前, Schultz(1882 年)和 Hardy(1900 年)就分別研究過電解質的價數及濃度對於膠體凝聚沈降的影響。他們的結果可總結如下：凝聚沈降作用的主要原因跟反離子的價數有關, 反離子的價數愈高, 其凝聚沈降的效率也愈高。此現象可由表 2.1 看出。

一般來說, 一價反離子的 CCC 約在 25 - 150 m mol / dm³ 之間, 二價的在 0.5 - 2 m mol / dm³ 之間, 三價的約在 0.01 - 0.1 m mol / dm³ 之

間，其比例大致符合 $1 : 2^{-6} : 3^{-6}$ ，即 CCC 與反離子價數的六次方的倒數成正比。此規則對於估計電解質 CCC 的大小十分有用。但這些比例只能代表一數量級上的大致比例，並不能適用於許多膠凝沉降的結果有時甚至連數量級也不能正確表示。

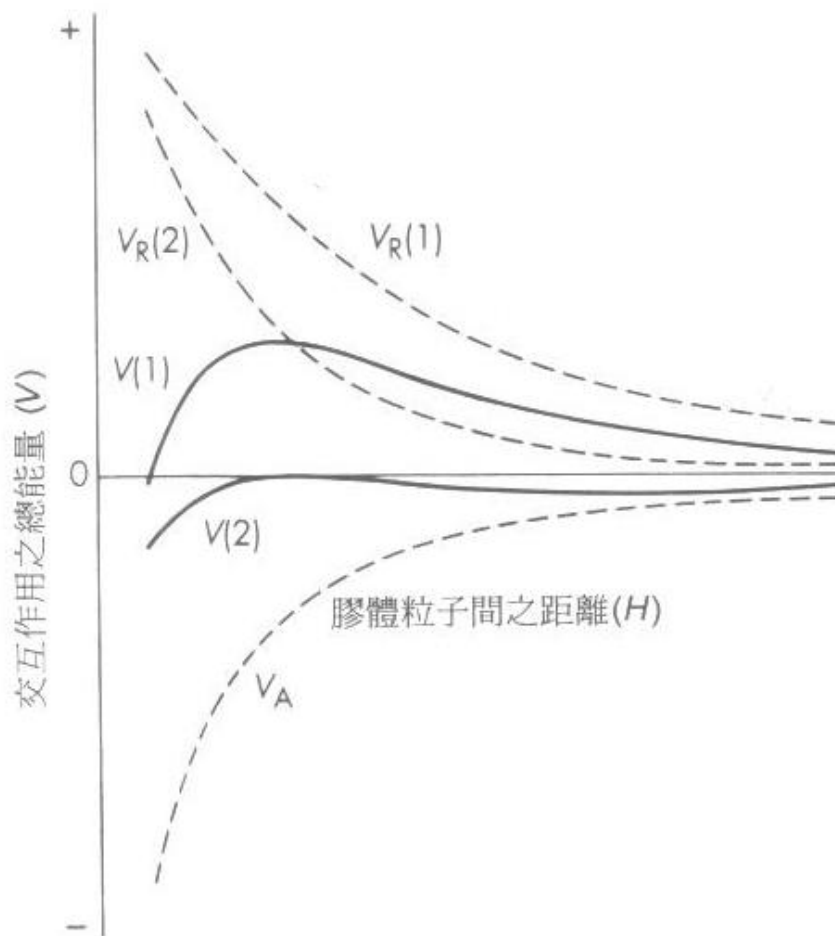


圖 2.1 全部交互作用能曲線， $V(1)$ 及 $V(2)$ 得自不同排斥曲線， $V_R(1)$ 及 $V_R(2)$ 與吸收曲線 V_A 之總合

例如：若以三價離子的 CCC 為 1，則二價離子的 CCC 可比三價的大 7 - 200 倍，一價離子的 CCC 則可大上 500 - 10000 倍。此種現象不難理解，除了反離子的價數之外，我們還需要考慮它們的化學性質及離子大小、相同離子競爭吸附的影響等多種因素，若只考慮反離子的電荷數就將問題過於簡化了。

當膠體溶液若達到臨界凝聚濃度時，膠體溶液的多項性質都會有顯著的變化。因此，Ottewill 和 Shaw⁽⁸⁾使用了五種不同粒徑的聚苯乙烯粒子，以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 為電解質，取快速凝聚(fast flocculation)的速率常數，和慢速凝聚(slow flocculation)速率常數的比值的對數值，和電解質濃度的對數值作圖，以估計出 CCC 濃度。

表 2.1 疏媒性膠體溶液之臨界凝聚濃度 ($\text{m mol} / \text{dm}^3$)

$\text{As}_2\text{S}_3(-\text{ve sol})$		$\text{AgI}(-\text{ve sol})$		$\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{ve sol})$	
LiCl	58	LiNO_3	165	NaCl	63.5
NaCl	51	NaNO_3	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO_3	136	KNO_3	60
KNO_3	50	RbNO_3	126		
K acetate	110				
CaCl_2	0.65	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2.4	K_2SO_4	0.303
MgCl_2	0.72	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.6	K_2CrO_7	0.63
MgSO_4	0.81	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2.43	K_2 oxalate	0.69
AlCl_3	0.093	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.067	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.08
$1/2 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.096	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.069		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.095	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.69		

在此實驗中發現臨界凝聚濃度會隨膠體粒徑增大而增大到一極大值後，則隨粒徑增加而減小。Hanus, , Hartzler 和 Wangner⁽⁷⁾曾利用物理光散射光度計(DLS)測量膠體沉降時粒徑的變化和穩定度理論式的推導來計算 CCC，他們也觀察到 CCC 隨粒徑的增加而增加。另外他們在實驗中觀察到的是在電解質濃度較低的情況下，表面電位對 CCC 的影響並不大，所以不能由表面電位的變化來預測估算 CCC。Shenoy, Sadowsky, , Mangum, Hanus 和 Wagner⁽⁶⁾亦同樣以 DLS 來測量混合粒徑的膠體溶液的沉降時粒徑的變化來估算 CCC，觀察到混合粒徑的膠體溶液的 CCC 值會較單一粒徑的膠體溶液的 CCC 值為高。