



膠體與界面科學

葛煥彰
國立台灣大學 工學院

95年12月10日

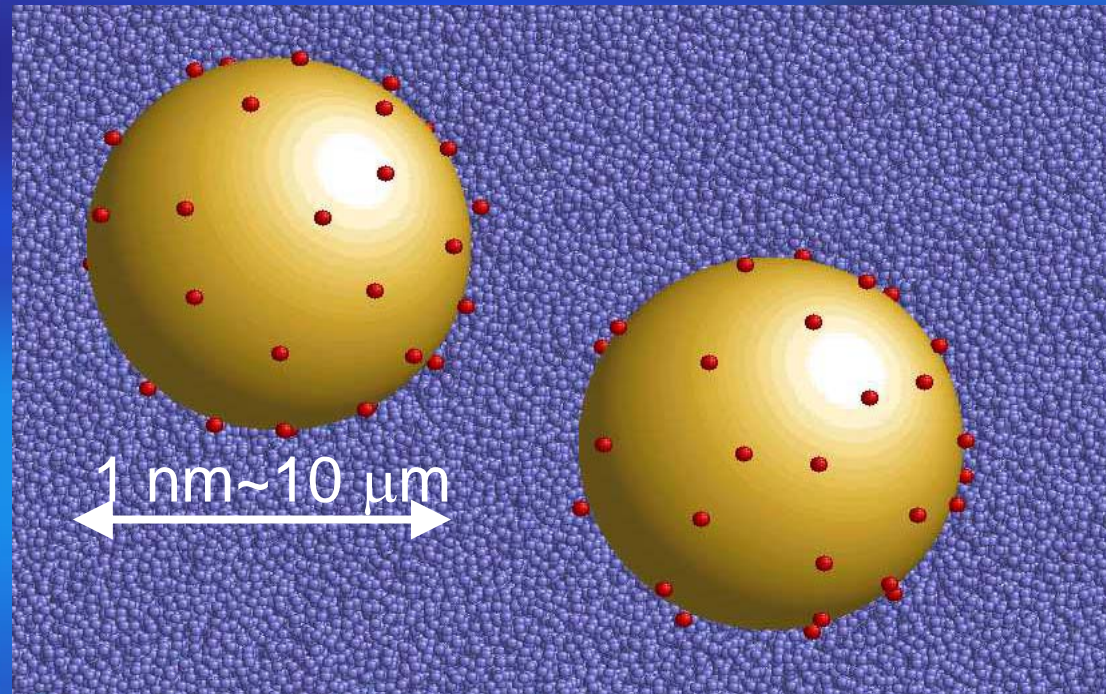
內容綱要

- 膠體的定義與分類
- 膠體的布朗運動與沉降平衡
- 膠體粒子間的作用力
- 膠體懸浮液的穩定性
- 表面張力與界面活性劑
- 膠體粒子的泳動
- 膠體與界面科學的應用領域

膠體 (colloid)

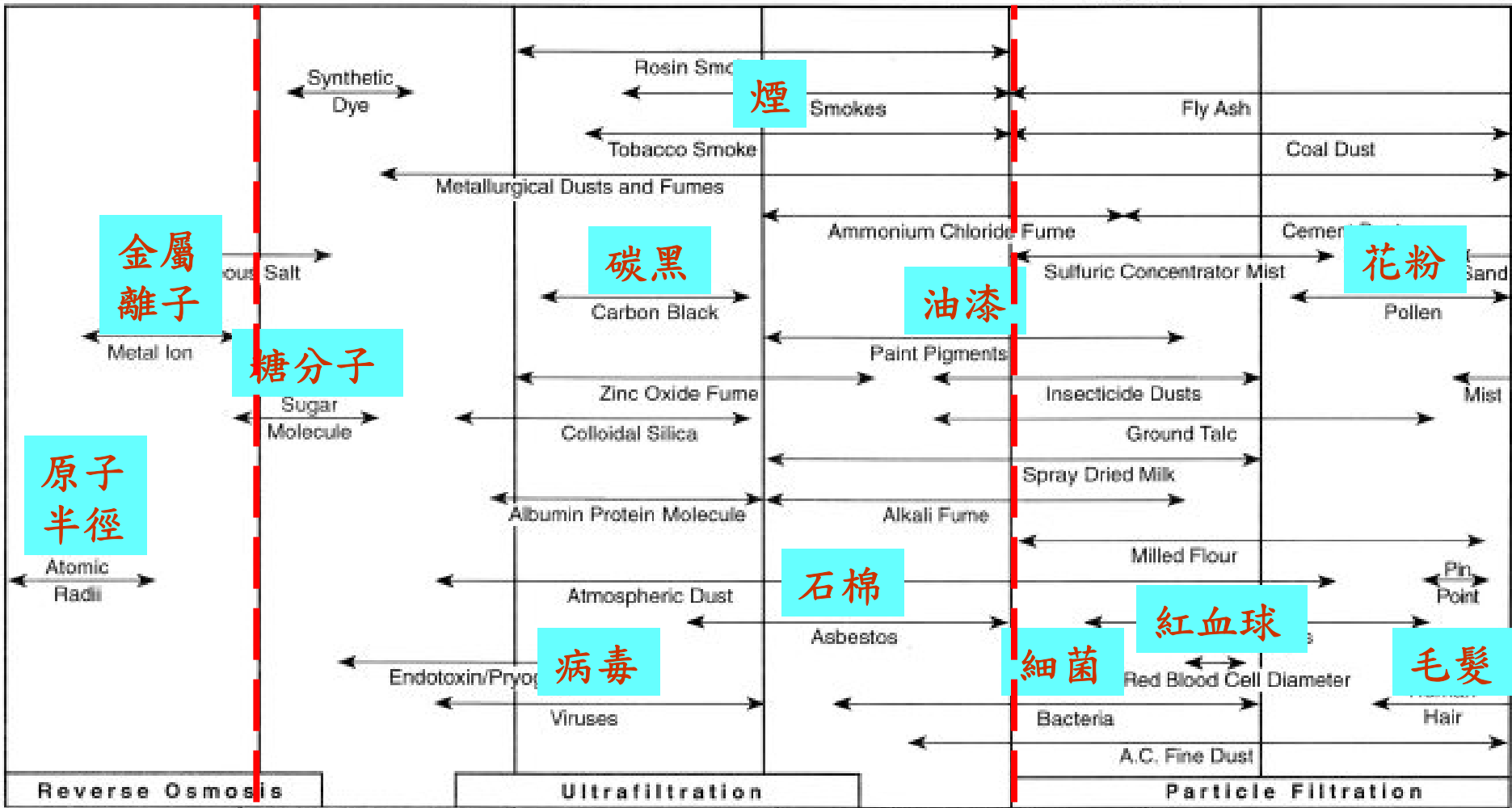
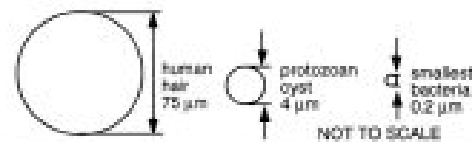
- 定義：粒徑介於1奈米到10微米的分子或分子聚集體分散在另一連續相中
- 介於分子溶液和粗糙混合物之間
- 界面 (interface) 現象對於膠體性質影響很大

1~100 m²/g



PARTICLE SIZE REMOVAL RANGE BY FILTRATION

These sizes of well known objects and particulates illustrate the size of the micrometer (or micron).



金屬離子

原子半徑

糖分子

碳黑

油漆

煙

花粉

石棉

病毒

紅血球

細菌

毛髮

1nm=10Å

PARTICULAR DIAMETER Angstrom Units, Å



PARTICULAR DIAMETER Micrometers, µm



膠體的分類

		分散相 (粒子)		
		氣體	液體	固體
連續相	氣體	無 (All gases are soluble.)	液體氣膠 Ex: fog, mist, cloud	固體氣膠 Ex: smoke, dust
	液體	泡沫 Ex: whipped cream	乳液 Ex: mayonnaise, hand cream	溶體 Ex: paint, pigmented ink
	固體	固態泡沫 Ex: aerogel, pumice	凝膠 Ex: jelly, opal	固態溶體 Ex: ruby glass, alloy

膠體的分類

液體氣膠

(liquid aerosol)

- 連續相: 氣體
- 分散相: 液體

例如: 雲, 霧



膠體的分類

固體氣膠

(solid aerosol)

- 連續相: 氣體
- 分散相: 固體

例如: 煙, 塵



膠體的分類

泡沫
(foam)

- 連續相: 液體
- 分散相: 氣體

例如: 刮鬍膏, 泡沫乳油



膠體的分類

乳液
(emulsion)

- 連續相: 液體
- 分散相: 液體



例如: 手霜, 美乃滋
(mayonnaise)

膠體的分類

溶體
(sol)

- 連續相: 液體
- 分散相: 固體

例如: 油漆, 墨水



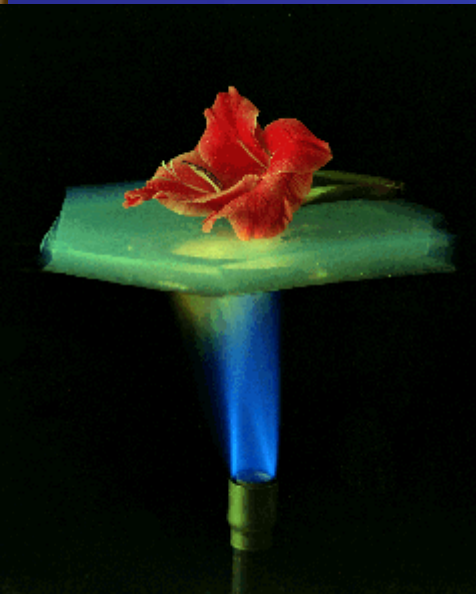
膠體的分類

固態泡沫

(solid foam)

- 連續相: 固體
- 分散相: 氣體

例如: 保麗龍, 氣凝膠
(aerogel), 浮石 (pumice)



膠體的分類

凝膠
(gel)

- 連續相: 固體
- 分散相: 液體

例如: 果醬, 乳光玻璃
(opal)



膠體的分類

固態溶體
(solid sol)

- 連續相: 固體
- 分散相: 固體

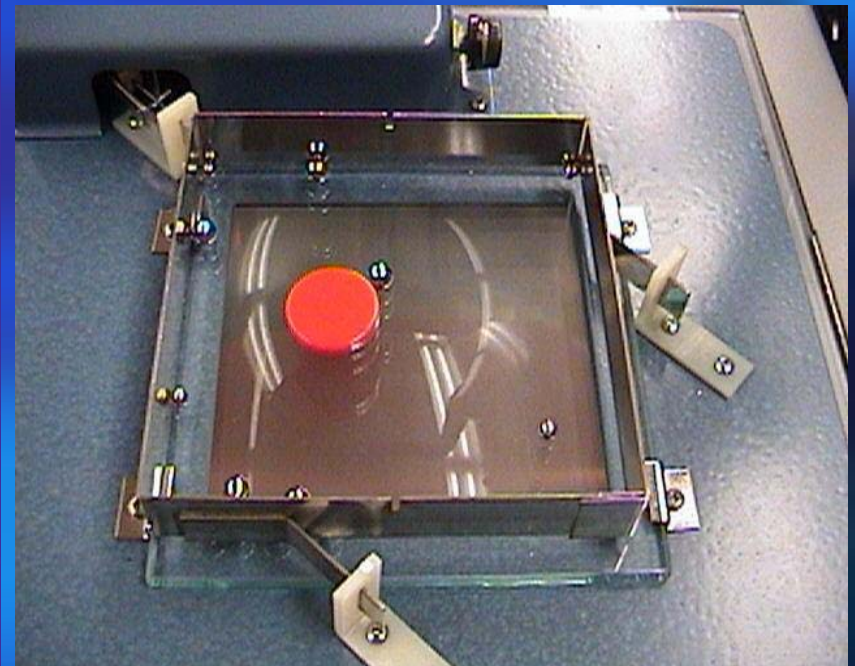
例如: 金紅玻璃 (ruby glass), 合金



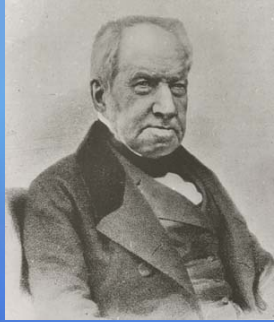
布朗運動 (Brownian motion)



布朗運動模擬器



Robert Brown (botanist, 1773–1858)



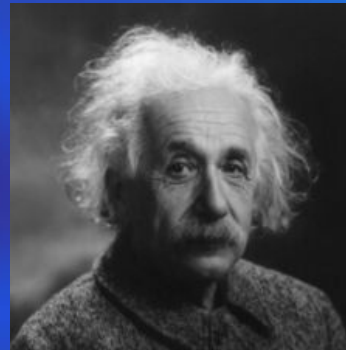
Thomas Graham (chemist, 1805-1869)



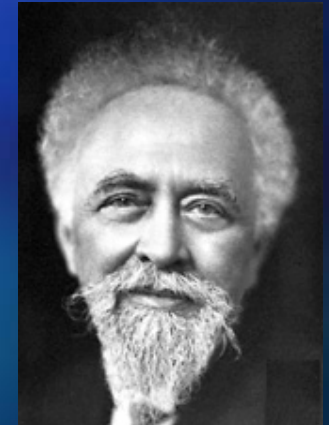
Adolf Eugen Fick (physiologist, 1829-1901)



Albert Einstein (physicist, 1879-1955)



Jean Baptiste Perrin (physicist, 1870-1942)

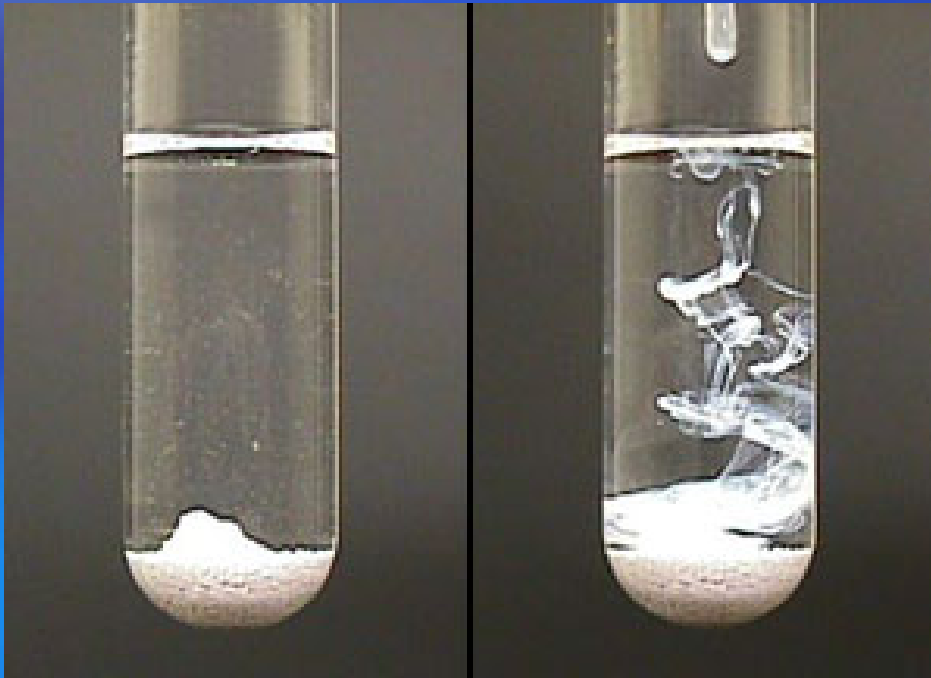
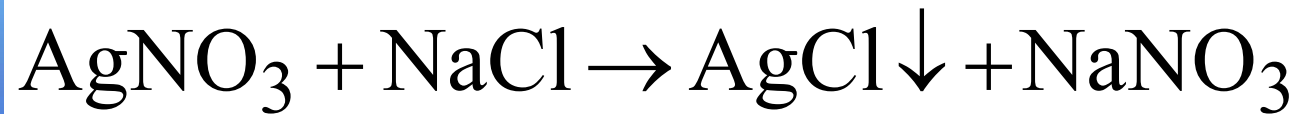


Irving Langmuir (chemist, 1887-1951)



沉降平衡 (sedimentation equilibrium)

- 氯化銀粒子會沉降到杯底嗎？



?

沉降平衡

膠體粒子濃度分布

波茲曼分布 (Boltzmann distribution)

$$C(z) = C(0)e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3 (\rho_p - \rho_s)$$

沉降平衡

例如:

$$L = 8 \text{ cm}$$

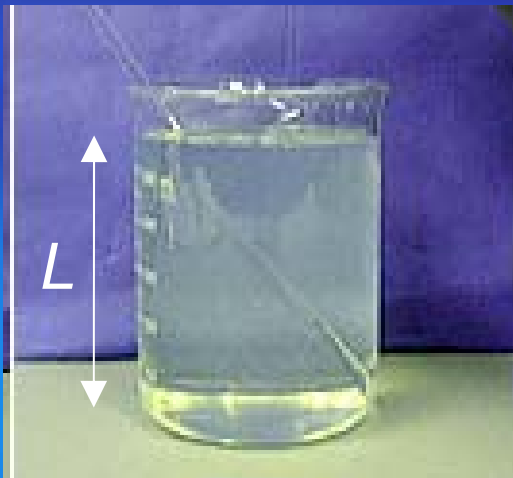
$$\Delta\rho = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$a = 5 \text{ nm}$$

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3 (\rho_p - \rho_s)$$

$$\frac{C(L)}{C(0)} = e^{-\frac{mgL}{kT}} = 0.9 (\approx 1)$$



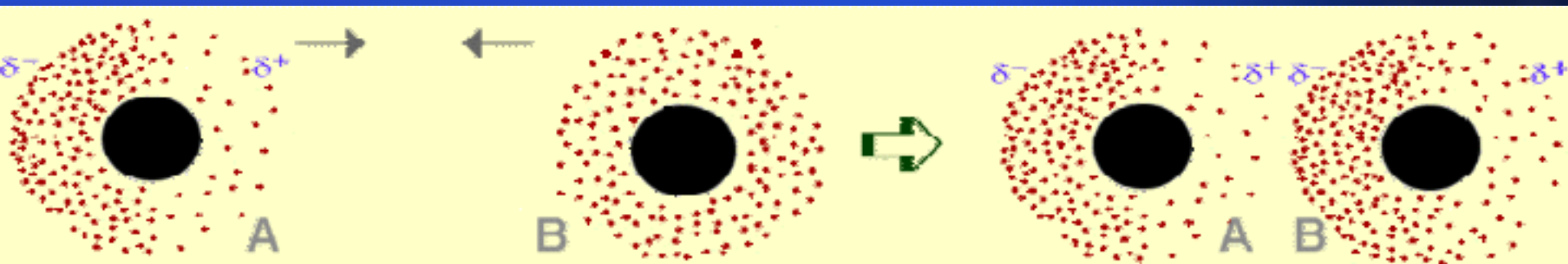
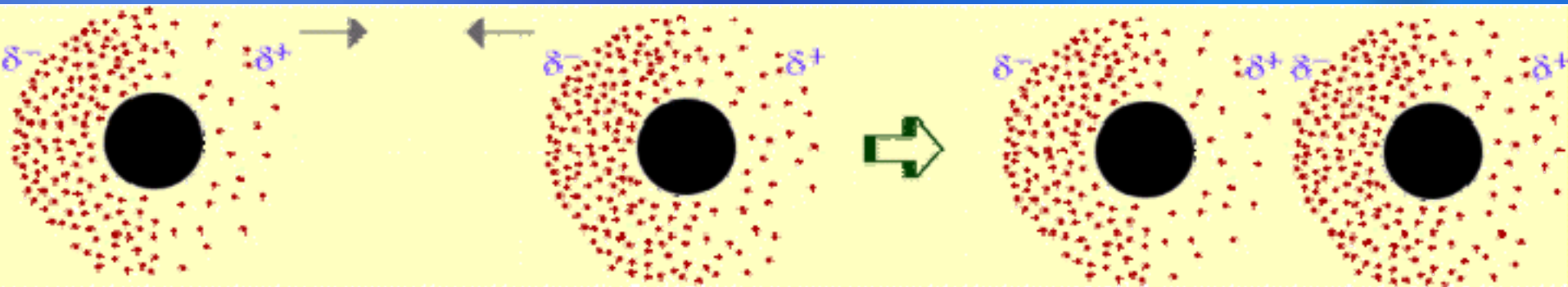
杯內上下濃度幾乎相同,會呈現混濁的溶液

膠體粒子間的作用力

- 粒子不能重疊 (excluded volume effect)
- 凡得瓦耳力 (van der Waals force)
- 靜電作用力 (electrostatic interaction)
- 柵籬作用 (steric effect)

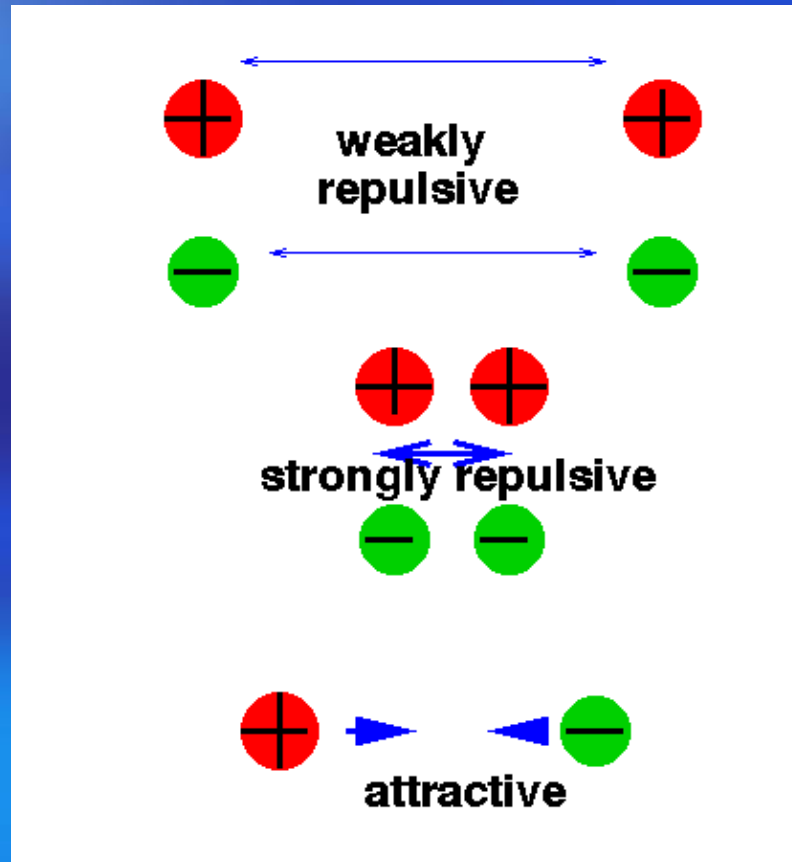
膠體粒子間的作用力

- 凡得瓦耳力
- 偶極 (dipole) 效應



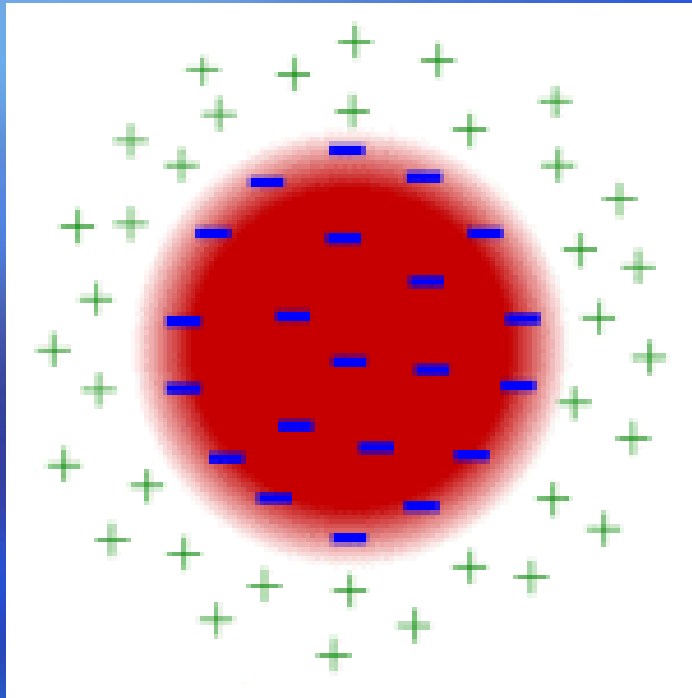
膠體粒子間的作用力

- 靜電作用力

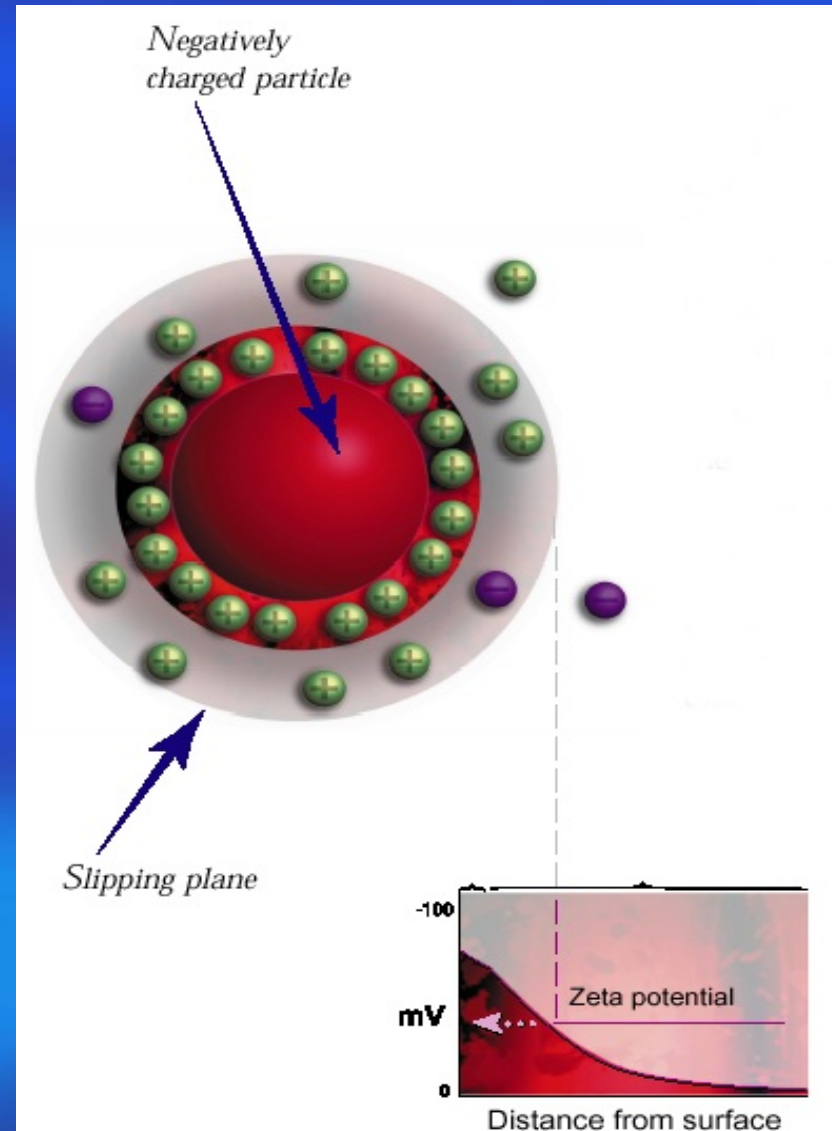


幾乎所有粒子表面都帶電

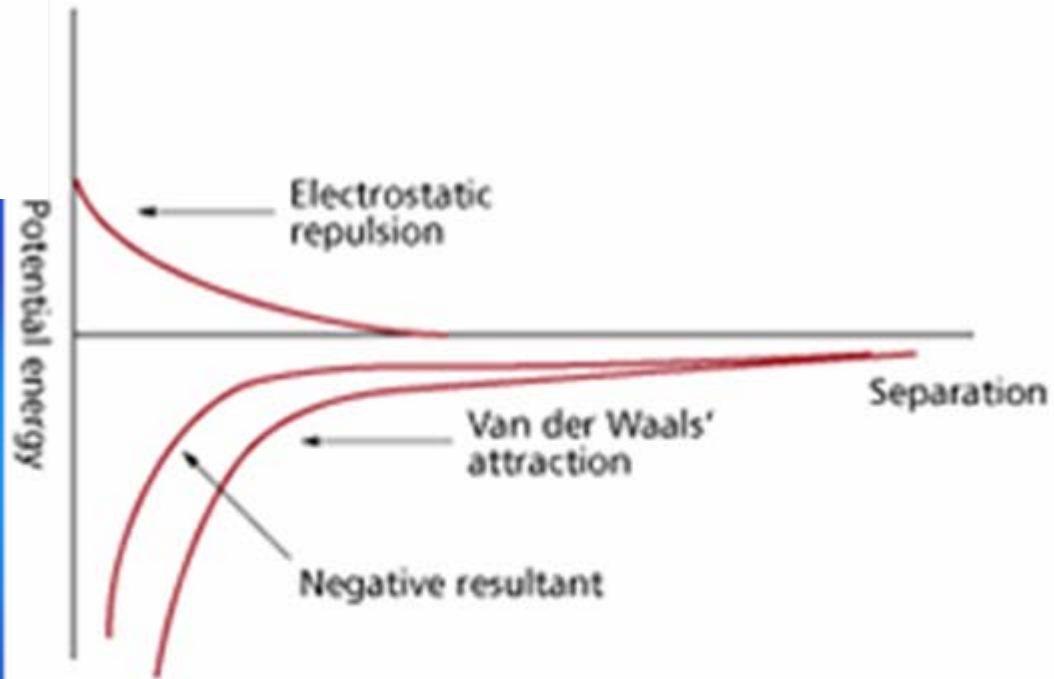
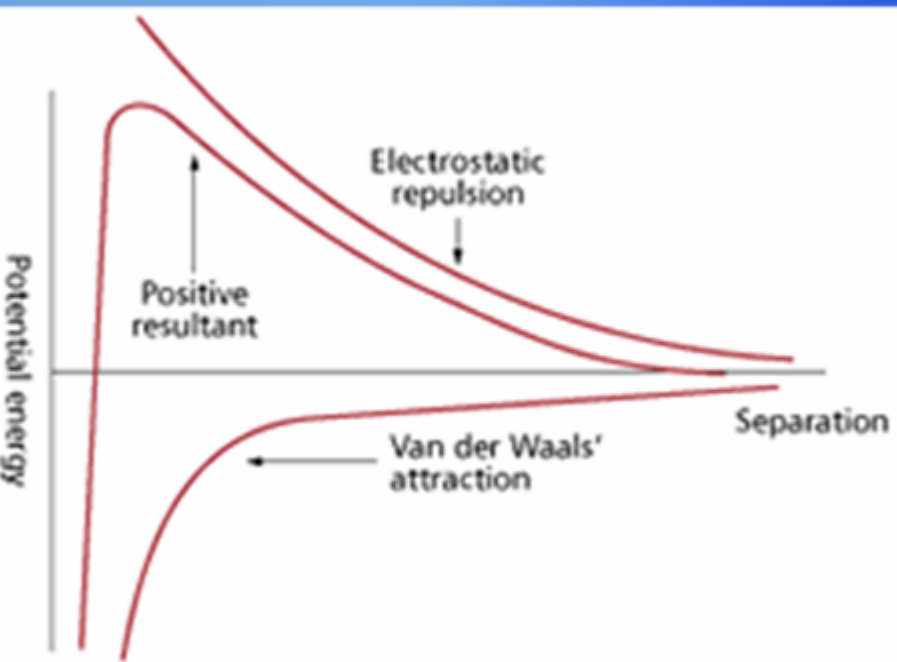
電雙層 (electric double layer)



電雙層結構影響粒子
間靜電作用力



膠體粒子間的作用力



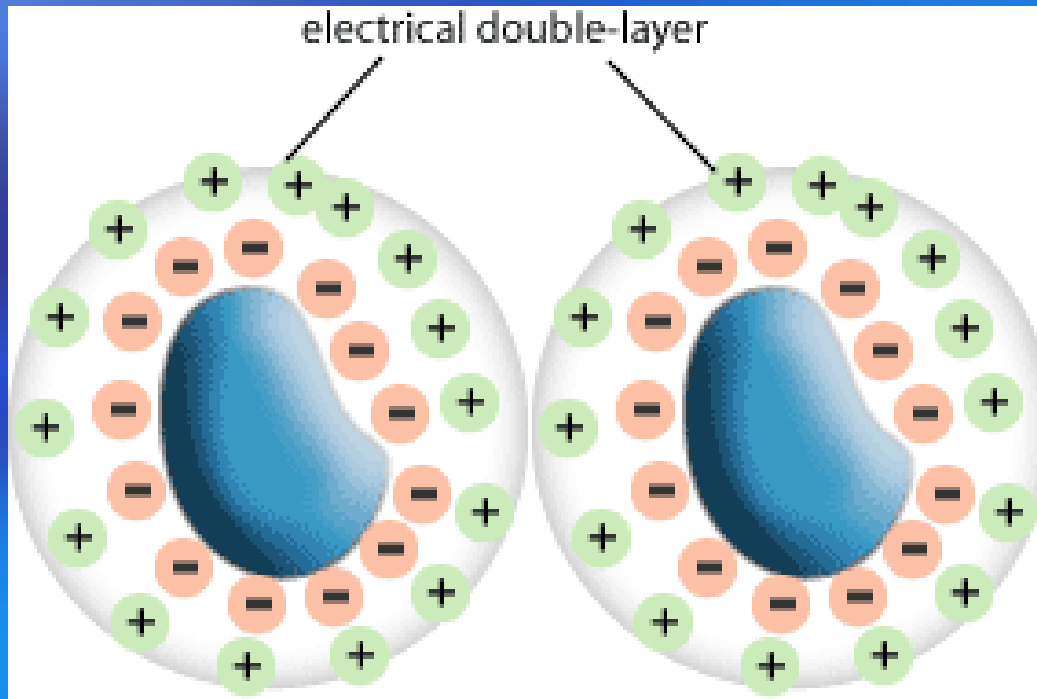
膠體懸浮液的穩定化 (stabilization)

穩定化可避免凝聚 (aggregation) 的發生

- 利用靜電力 (electrostatic stabilization)
- 利用柵籬結構 (steric stabilization)

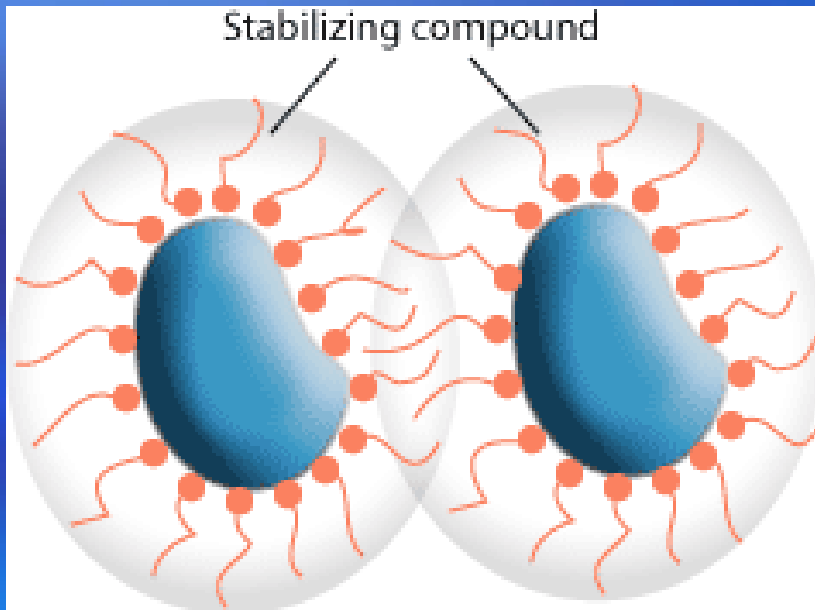
膠體懸浮液的安穩化

- 利用靜電排斥力 (electrostatic stabilization)

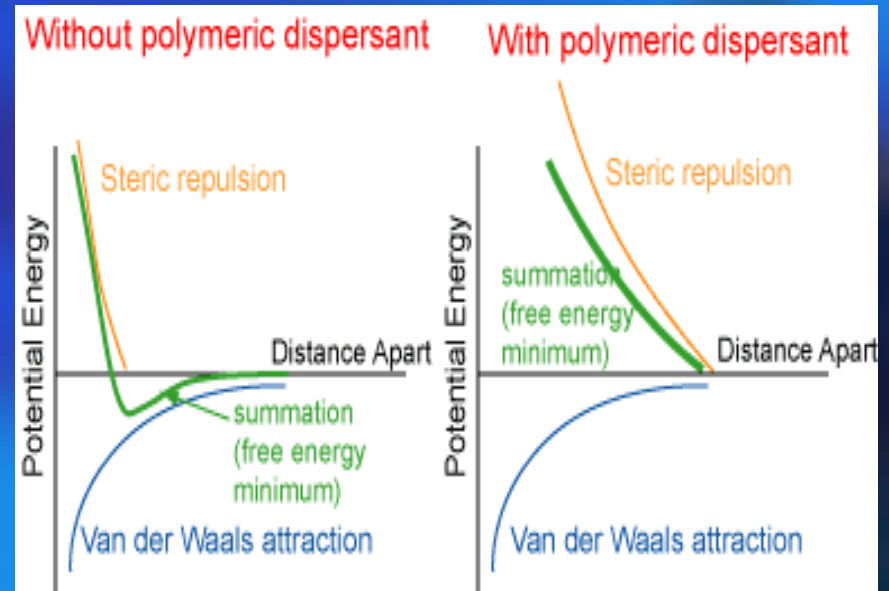


膠體懸浮液的穩定化

- 利用柵籬結構 (steric stabilization)

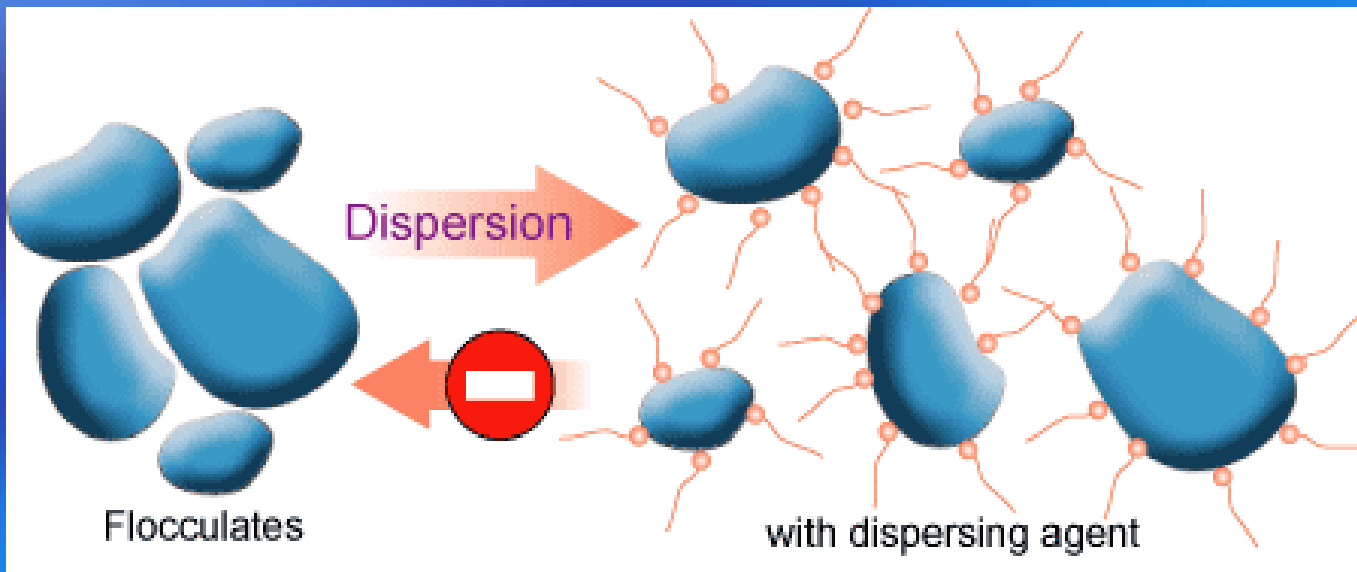


無高分子架橋



膠體懸浮液的穩定化

- 分散劑 (dispersing agent)



膠體懸浮液的去穩定化 (destabilization)

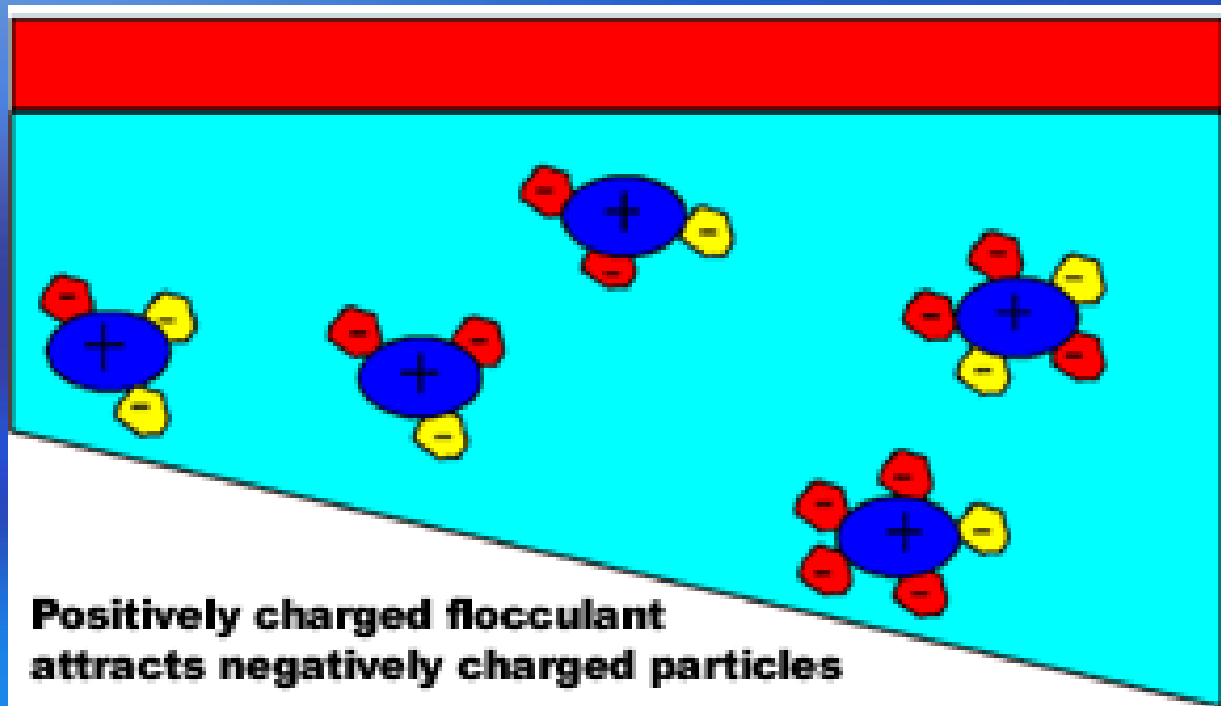
不穩定的膠體懸浮液會因粒子間的吸引力而凝聚形成凝聚體 (floc)

*可經由以下方法達成

- 加入凝聚劑 (flocculants)
- 加入鹽類或改變pH值

膠體懸浮液的去穩定化

- 加入凝聚劑 (flocclulants)



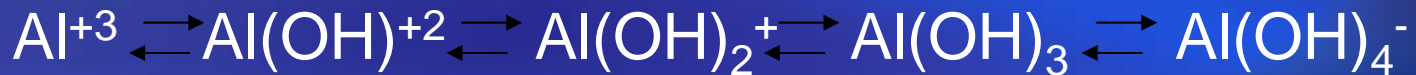
高分子凝聚劑 - 架橋

膠體懸浮液的去穩定化

- 加入鹽類或改變pH值

鋁或鐵鹽最常用 (例如 alum - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)

水解反應

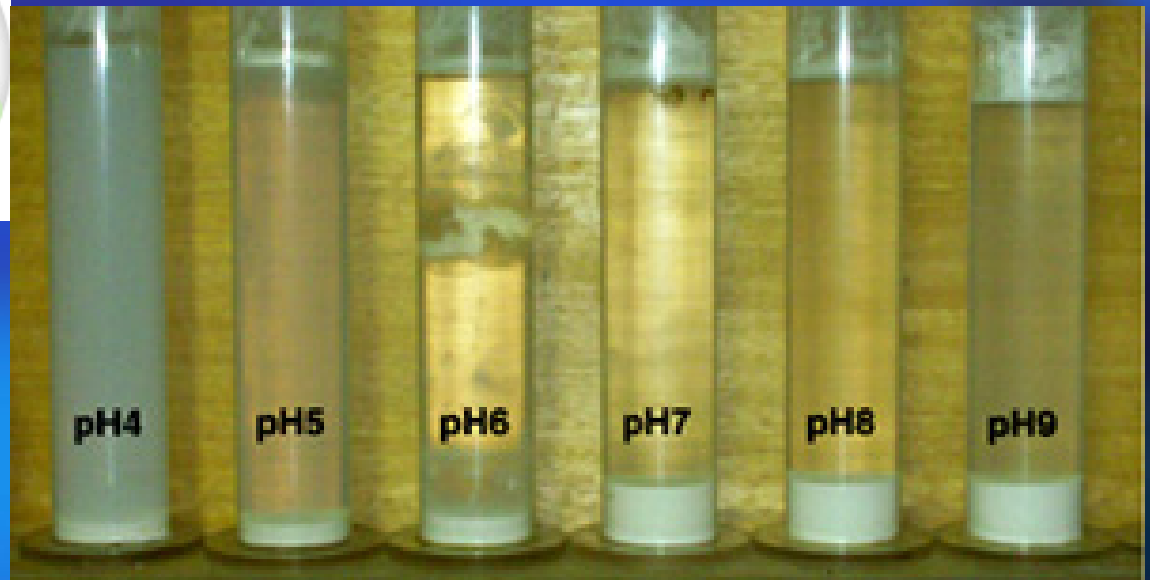
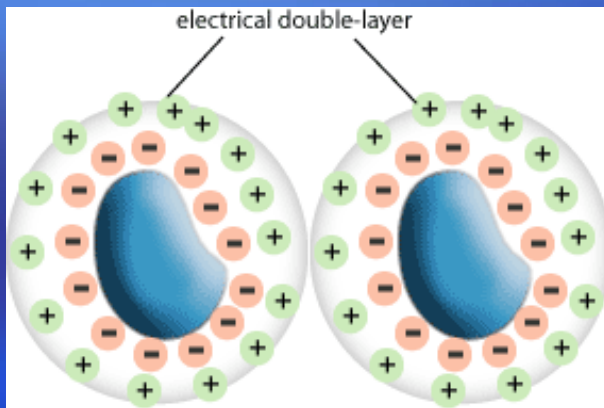


pH < 3

usually slightly
positive (sweep
flocculation)

膠體懸浮液的去穩定化

- 加入鹽類或改變pH值

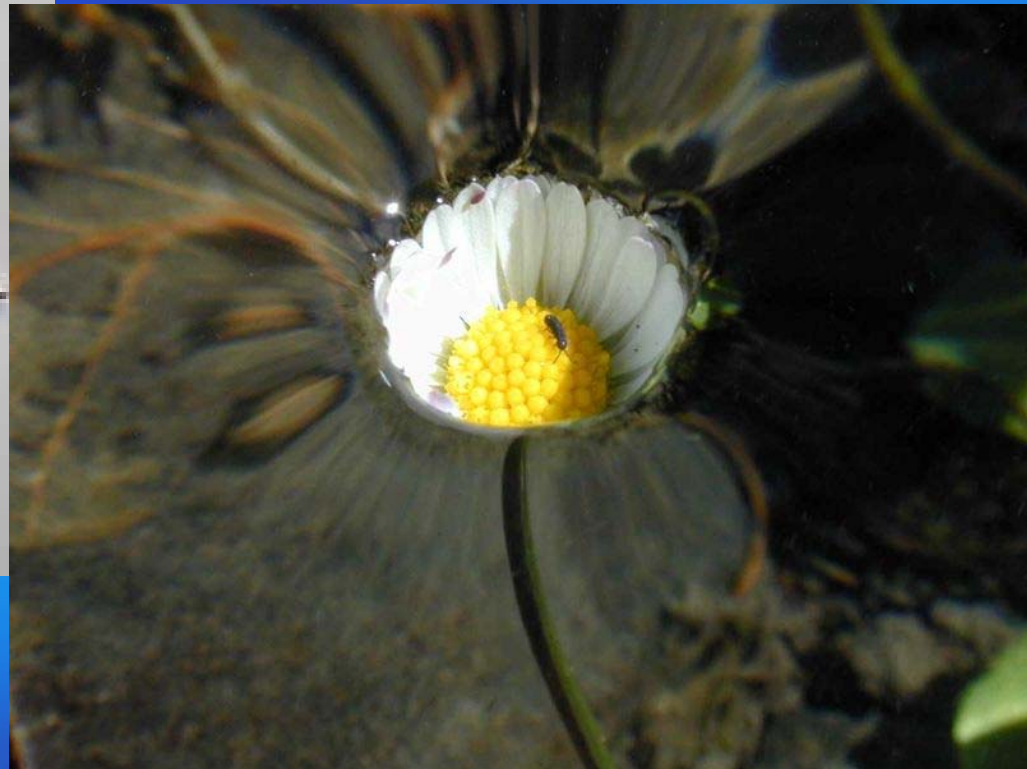


表面張力 (surface tension)

- 水蜘蛛



- 不沉的花朵



表面張力

- 浮在水面的錢幣

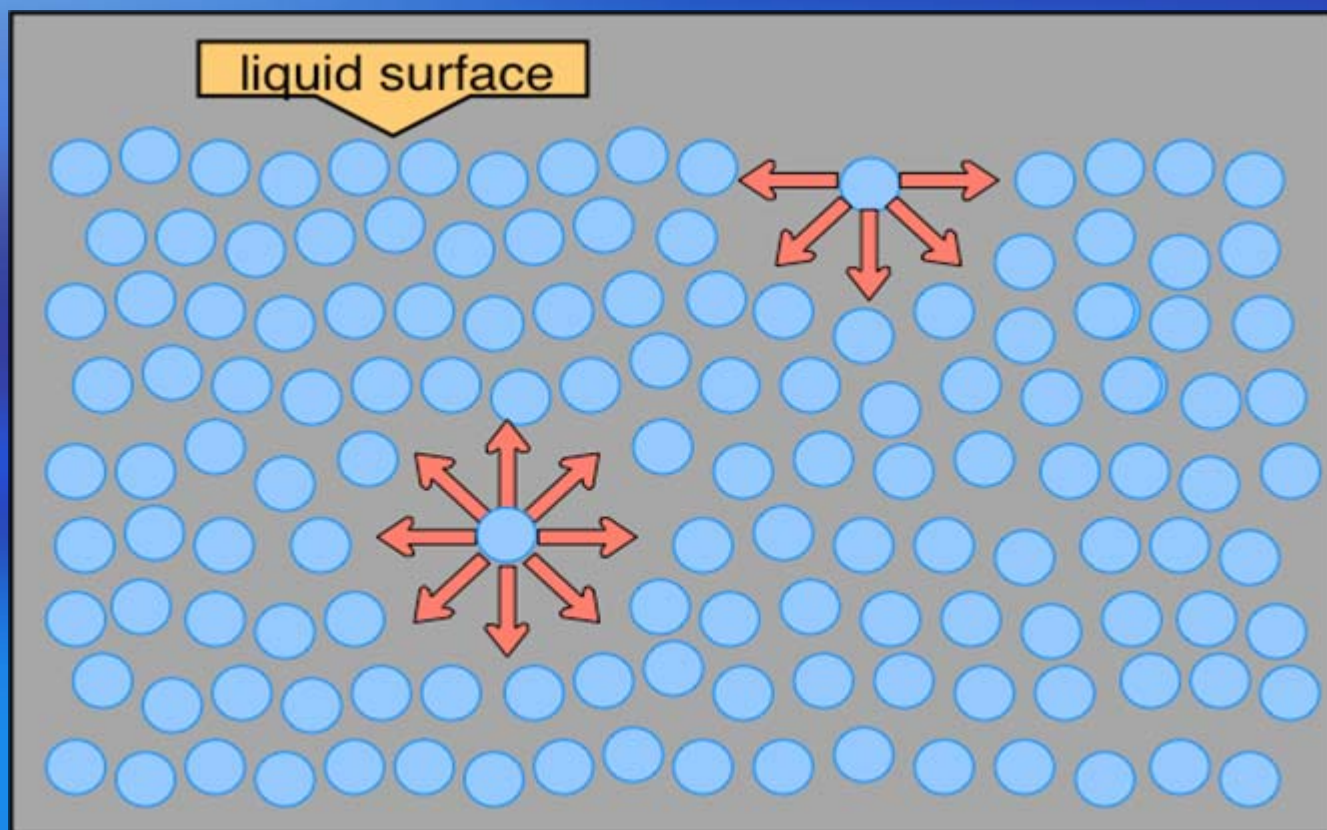


- 睡蓮上的水珠



表面張力

- 表面張力的起源



表面張力

• 水	72
• 碳水化合物	18-30
• 極性有機化合物	22-50
• 清潔劑水溶液	24-40
• 融熔態金屬	350-1800
• 水銀	476

單位:

$10^{-3} \text{ N/m (J/m}^2\text{)}$

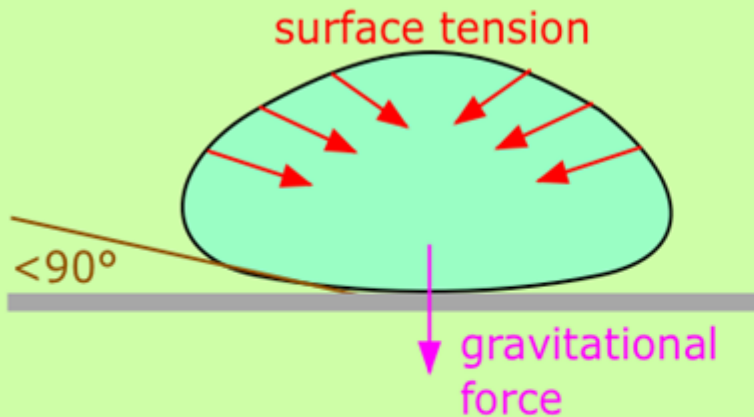
液滴的表面自由能愈低, 則愈穩定

表面張力

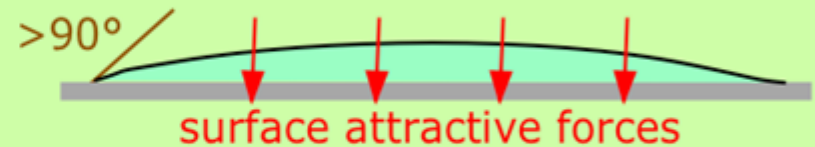
- 不同表面間的表面張力

二表面的附著力弱

二表面的附著力強



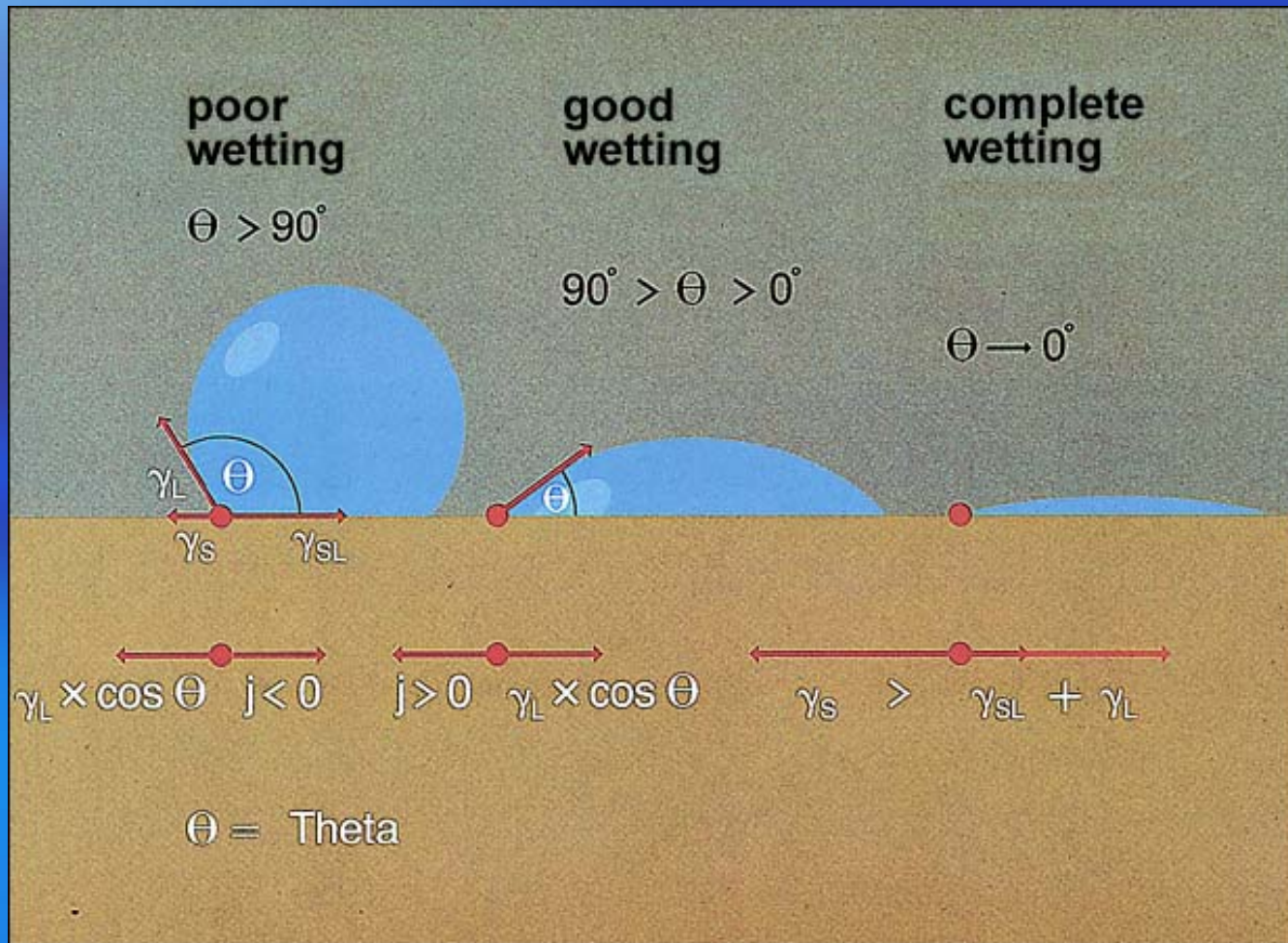
Liquid on a non-wettable surface, surface tension dominating attractive forces on surface.



When attractive forces to surface exceed surface tension, the liquid wets the surface.

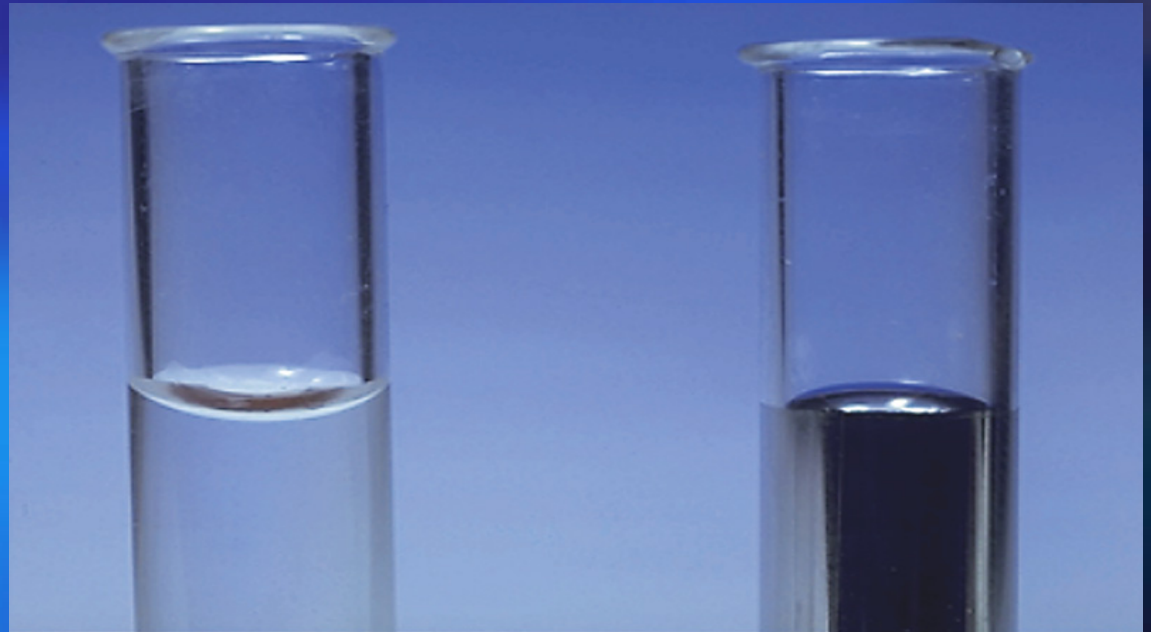
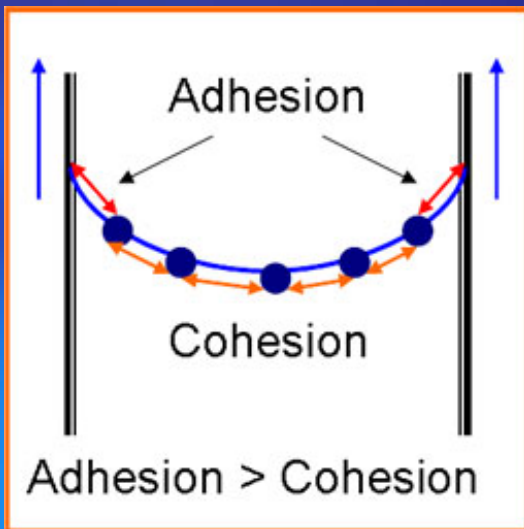
表面張力

- 接觸角 (contact angle)



表面張力

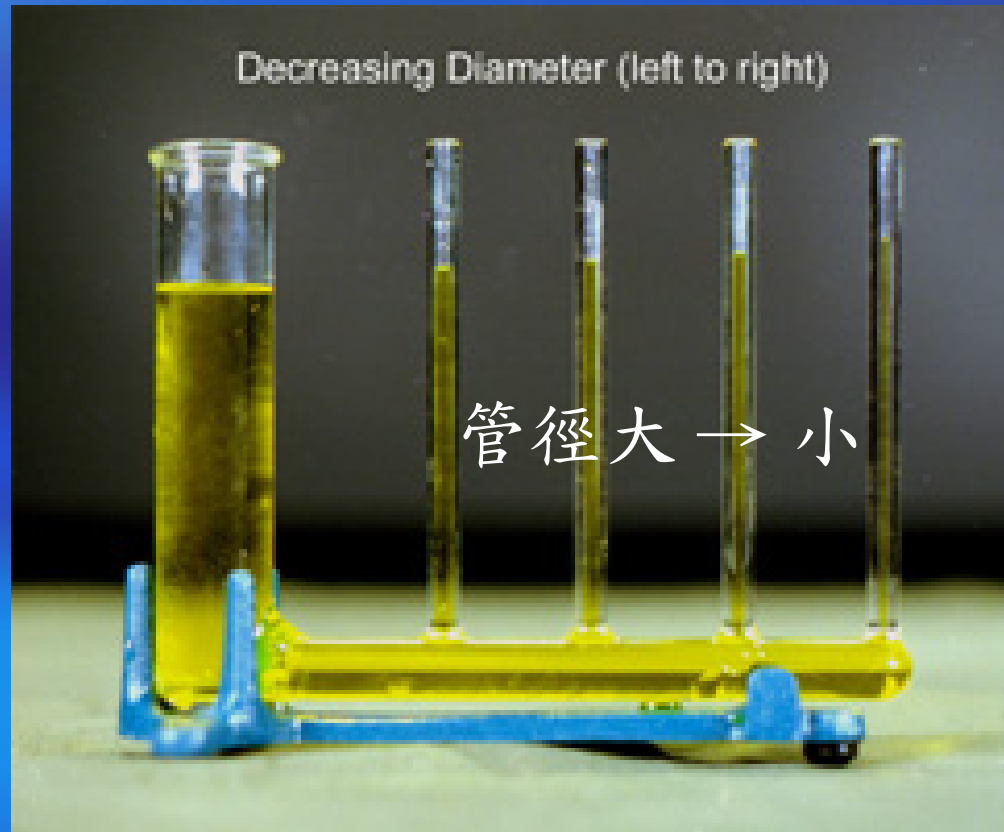
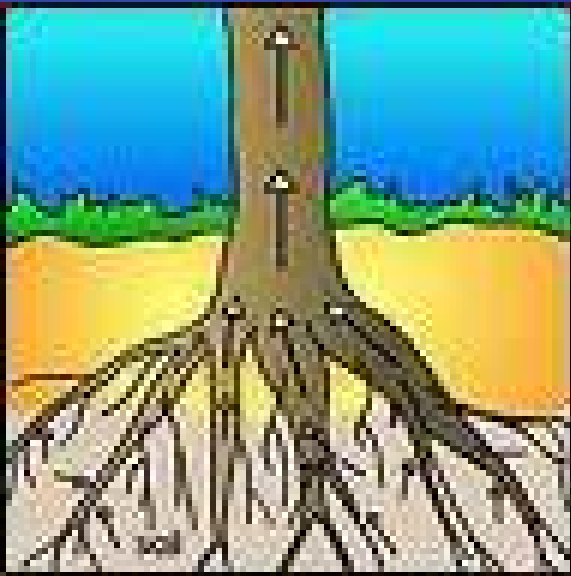
- 毛細現象 (capillary motion)
 - 水和管壁附著力 $>$ 水內聚力 \rightarrow 凹表面
 - 水銀和管壁附著力 $<$ 水銀內聚力 \rightarrow 凸表面



表面張力

- 毛細現象 (capillary motion)

植物的毛細現象

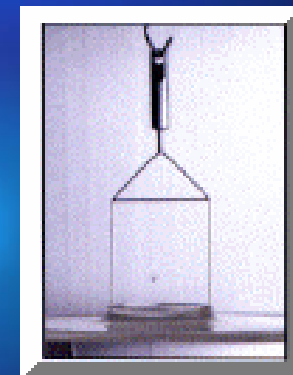
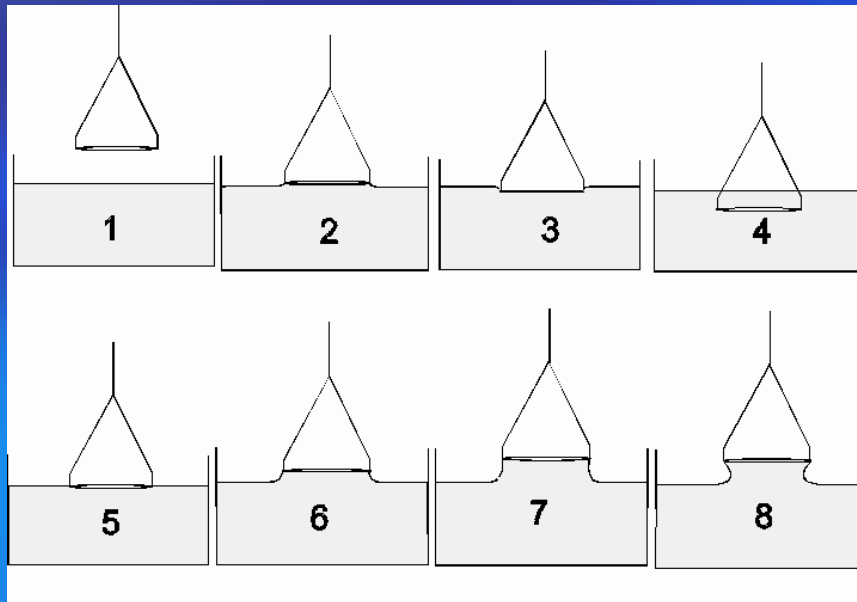


表面張力

- 內聚功 (work of cohesion) W_C

單位面積下, 將單一液體 (A) 分離所需做的功

$$W_C = 2\gamma_A$$



表面張力

- 附著功 (work of adhesion) W_a

單位面積下, 將不互溶液(固)體 (A, B) 分離所做的功

$$W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

若降低 γ_{AW} 或 γ_{BW} , 則產生清潔(detergency)效果

- 展布係數 (spreading coefficient) $S_{A/B}$

$$S_{A/B} = W_a - W_c = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$$

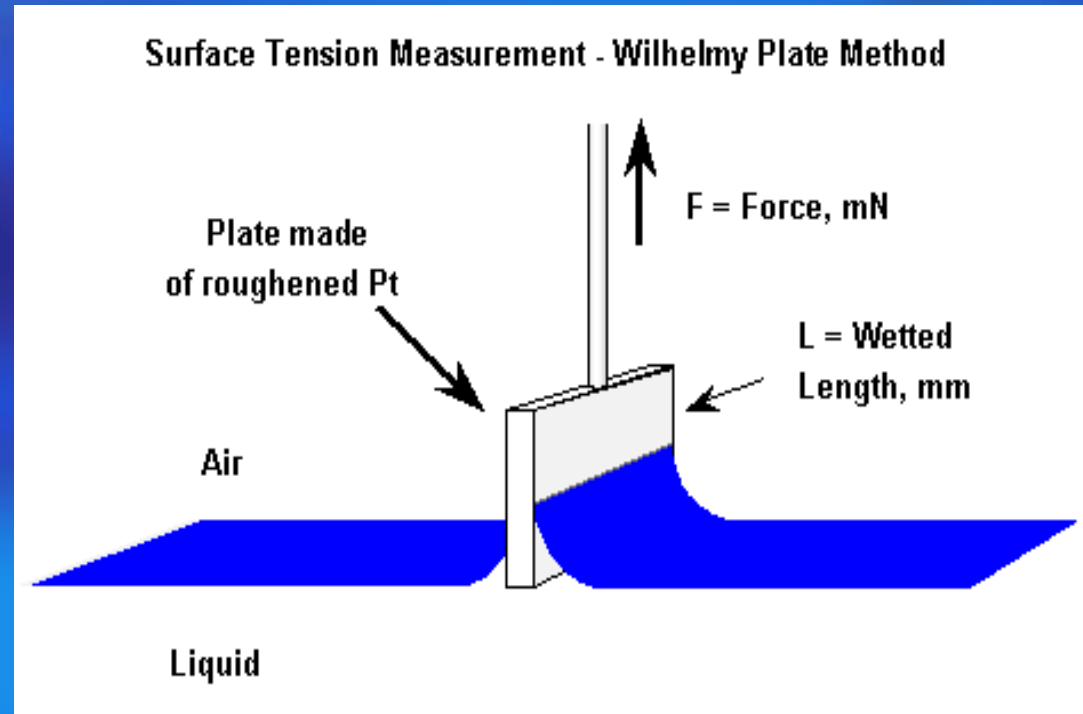
若 $S_{A/B} > 0$, 則A於B表面上之展布自然發生

表面張力的量測

- Du Nouy ring method

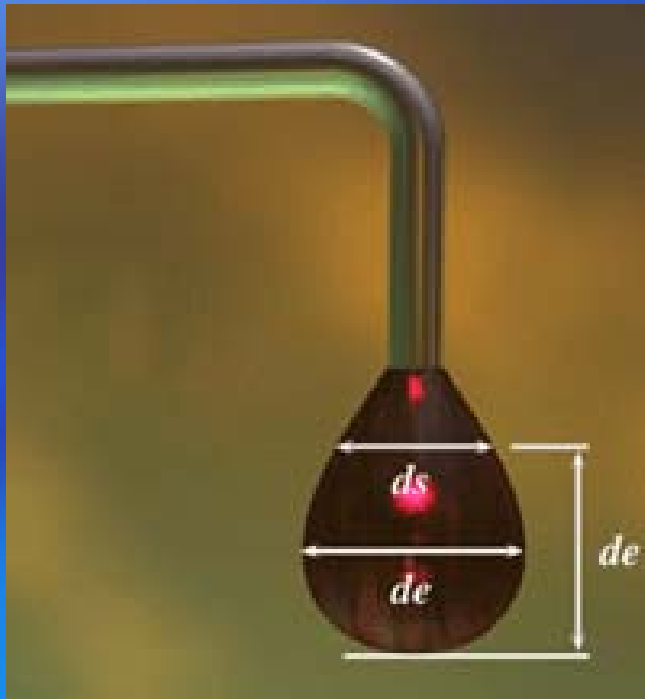


- Wilhelmy plate method

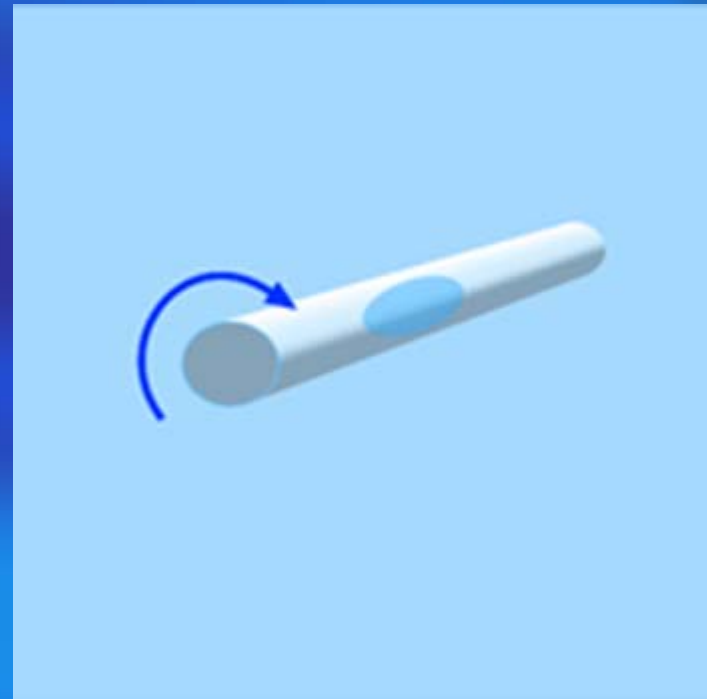


表面張力的量測

• pendant drop method



• spinning drop method



溫度對表面張力的影響

• Eotvos 經驗式

$$\gamma V^{2/3} = k(T_C - T)$$

溫度增加, 表面張力下降

V : 莫耳體積

k : 常數

T_C : 臨界溫度

例如: 水

$k = 1.03$ 耳格/度

$V =$ 毫升/莫耳

$T_C = 374$ 度

20°C 72.88 達因/公分

25°C 72.14 達因/公分

曲率對表面張力的影響

• Young-Laplace 方程式

$$P_{\text{I}} - P_{\text{II}} = \gamma H$$

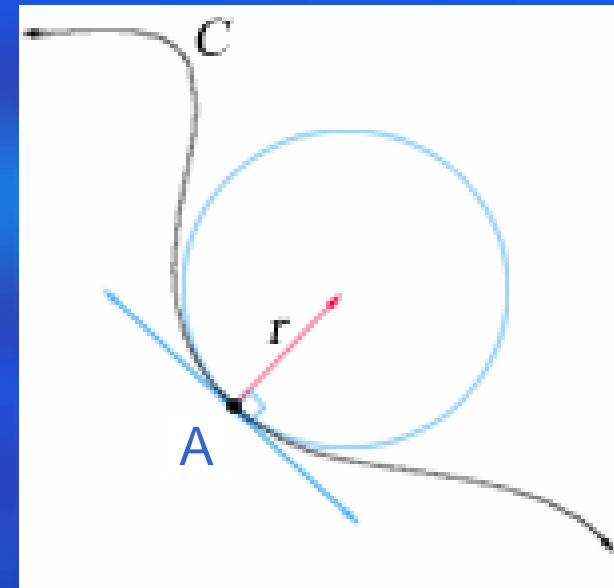
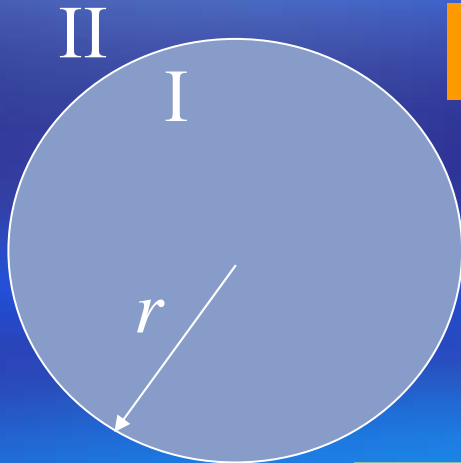
曲度大，界面壓差大

H ：曲度 (curvature)

$$H = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

平板曲度 = 0 $P_{\text{I}} = P_{\text{II}}$

圓球曲度 = $2/r$ $P_{\text{I}} - P_{\text{II}} = 2\gamma/r$



液滴大小對蒸氣壓的影響

• Kelvin方程式

$$\frac{P}{P^0} = \exp\left(\frac{\gamma HV}{RT}\right)$$

半徑變小, 蒸氣壓變大

對球形水滴在20°C

半徑(cm)	P/P^0
1	1.000
10^{-4}	1.001
10^{-5}	1.011
10^{-6}	1.114
10^{-7}	2.898

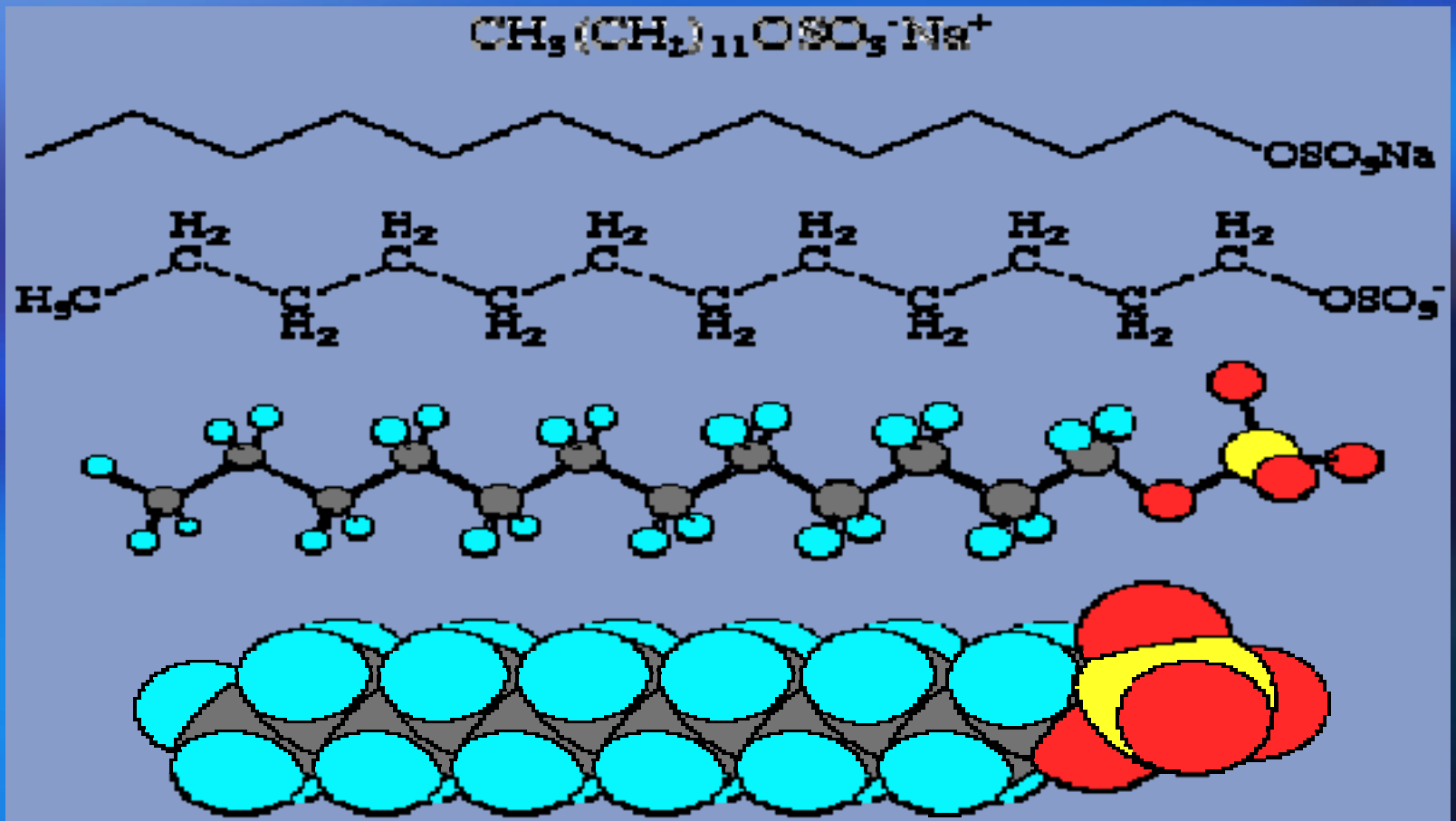
溶質構造對表面張力的影響

- 強電解質：增加表面張力
- 非電解質或弱電解質：降低表面張力
- 界面活性劑量：大幅降低表面張力，當達到極限值時則無影響

<i>Solute</i>	<i>Surface Tension (dynes/cm)</i>
Water	72.3
1% NaOH	73.0
10% NaOH	78.0
4% H ₂ SO ₄	72.0
5% Acetic acid (vinegar)	60.0
10% Sucrose (sugar)	73.0
10% Methanol	59.0
5% Acetane	56.0

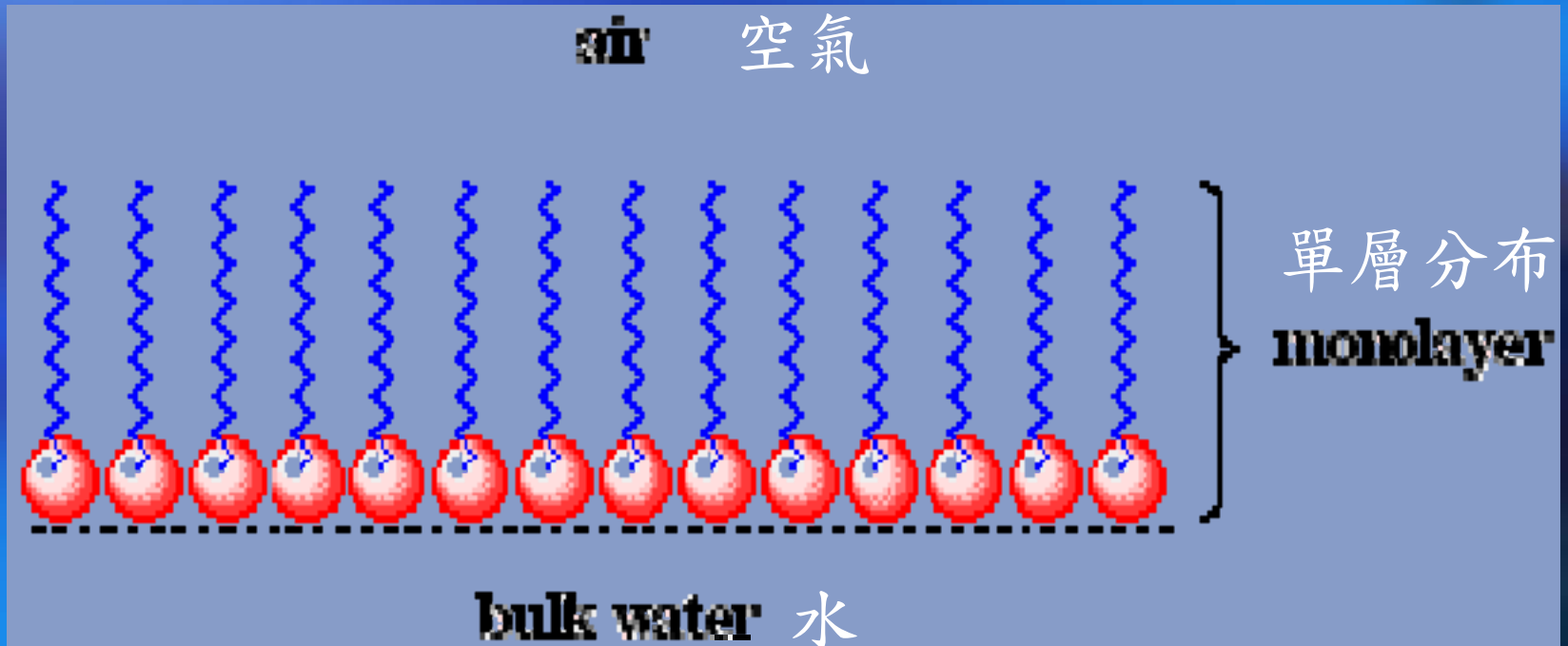
界面活性劑 (surfactant)

- 例如: 烷基硫酸鈉 (sodium lauryl sulfate)



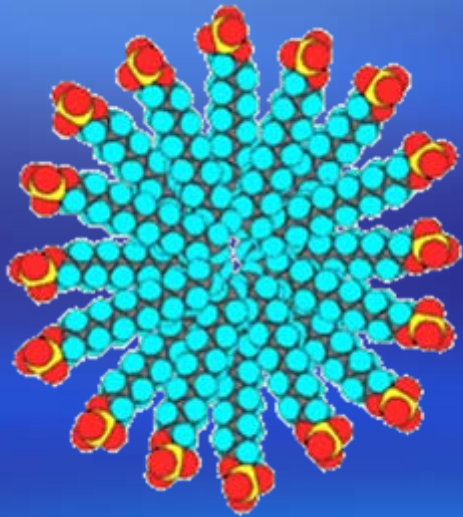
界面活性劑

- 可大幅降低液體表面張力

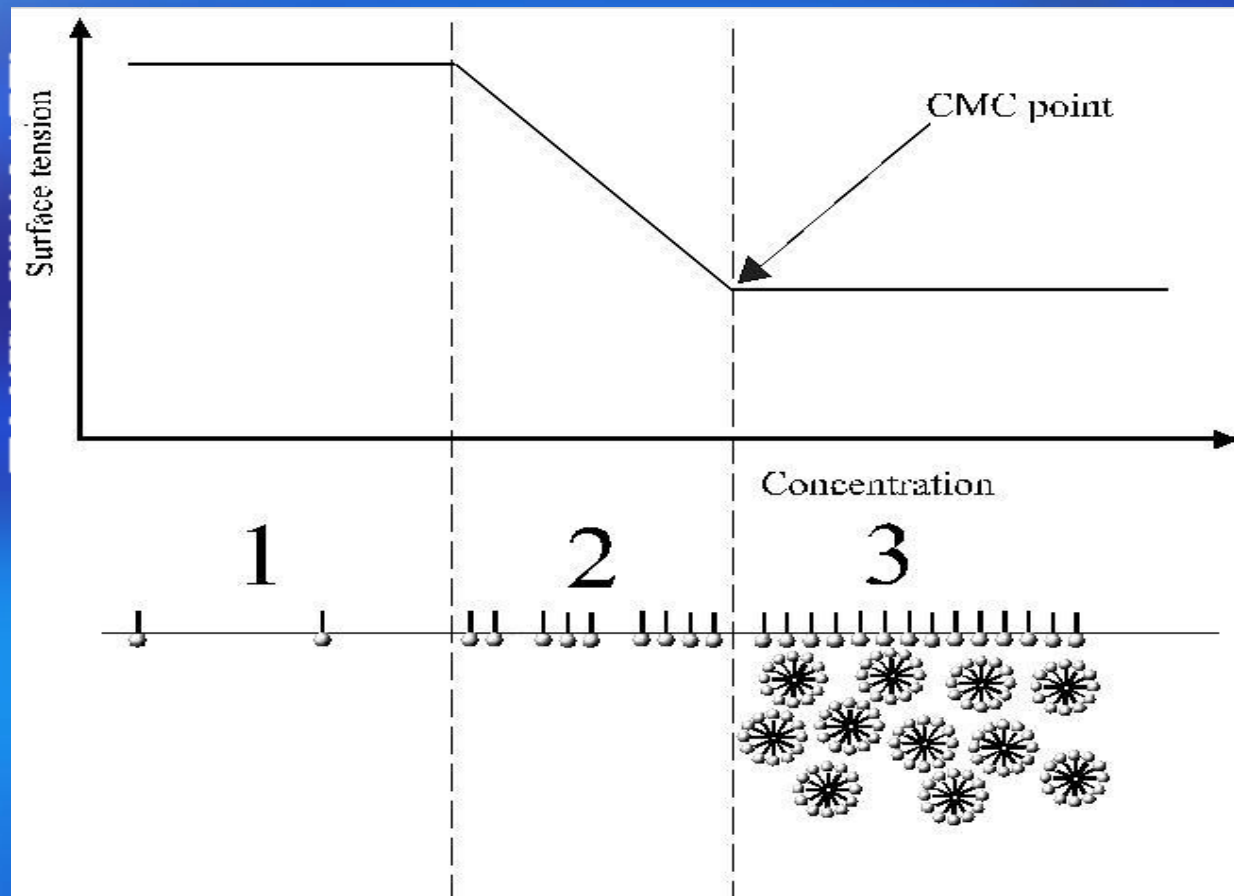


界面活性劑

- 微胞 (micelle)

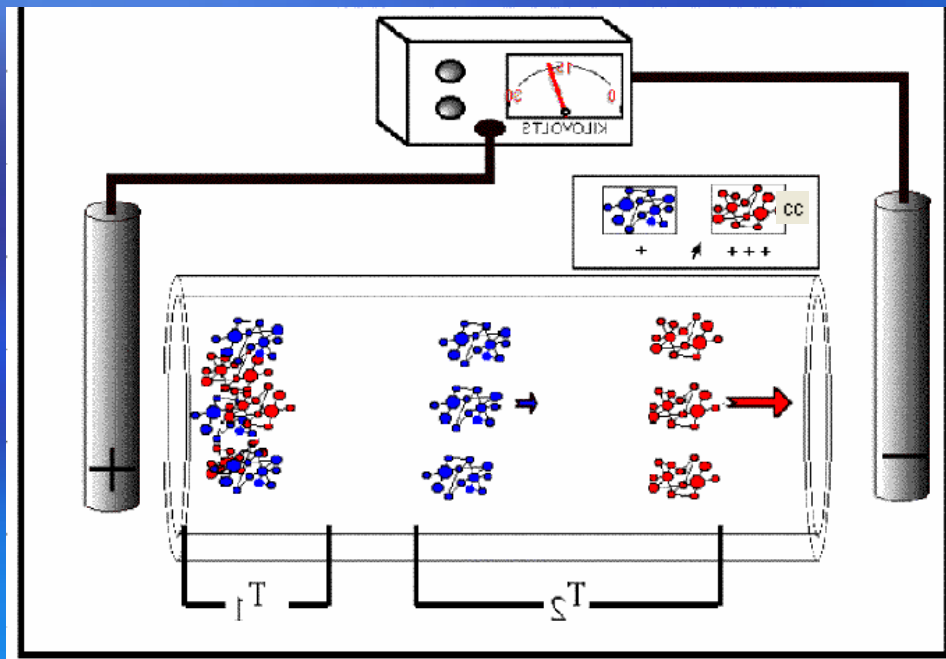


- 臨界微胞濃度 (CMC, critical micelle concentration)

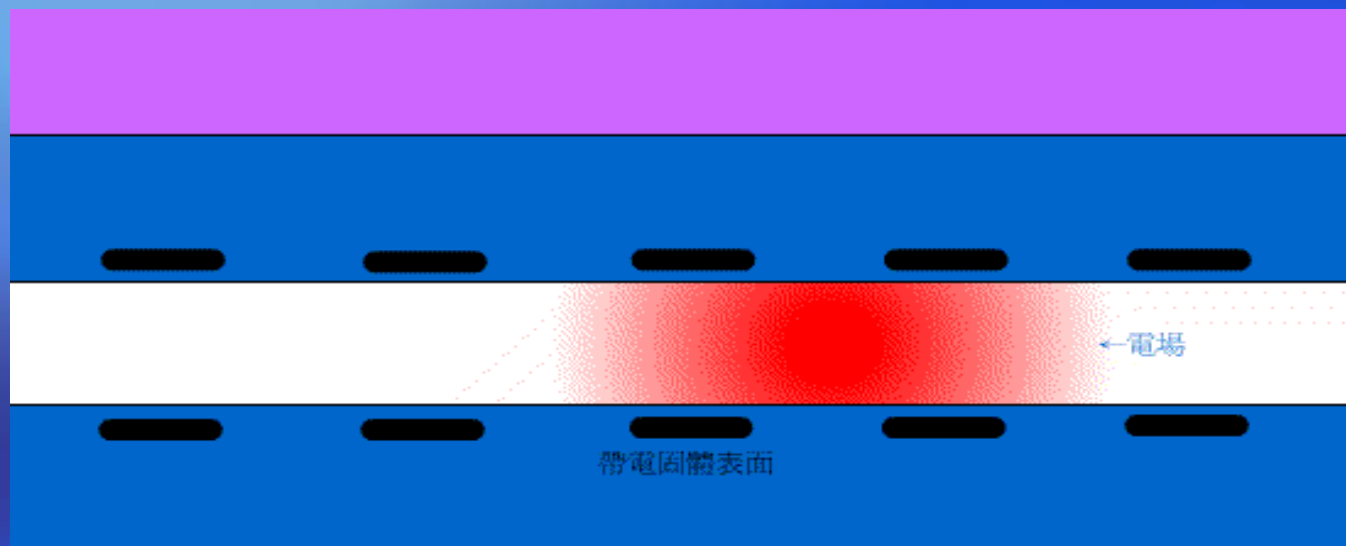


膠體粒子的泳動 (phoretic motion)

電泳 (electrophoresis)

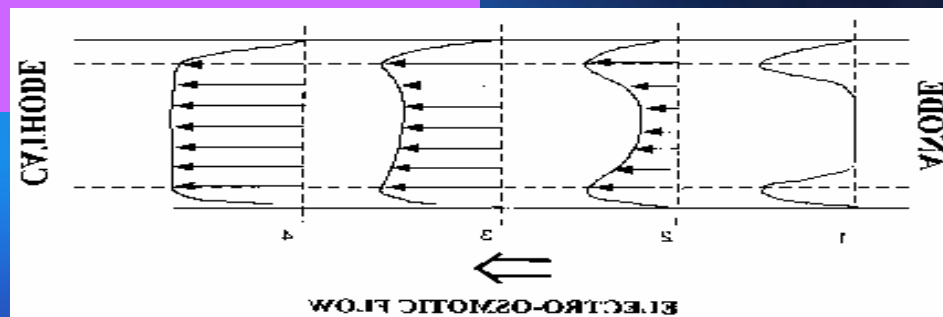


電滲透 (electroosmosis)



電滲透：electroosmosis

帶負電固體表面形成電雙層，電雙層內存有過剩正離子，正離子受到電場影響向左移，並牽引流體向左移動。



熱毛細運動(thermocapillary motion)

液滴受到溫度梯度影響所產生的移動



←粒子向左 ? 粒子向右→

熱毛細運動

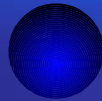
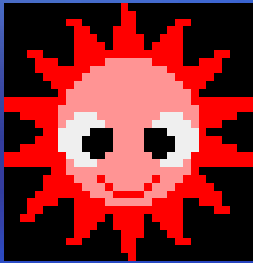


液滴受到溫度梯度影響而產生表面張力梯度，
所以會朝高溫的方向移動。

應用：removing or collecting fluid drops from a liquid phase

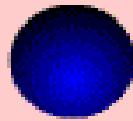
熱泳(thermophoresis)

氣膠粒子受到溫度梯度影響所產生的移動



←粒子向左 ? 粒子向右→

熱泳



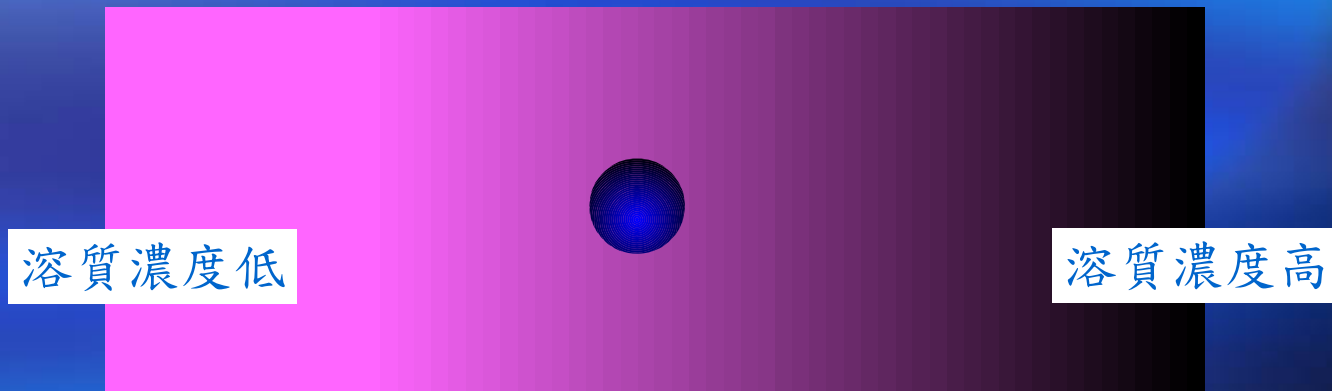
熱泳-thermophoresis

氣膠粒子受熱區域產生溫度梯度，高溫區分子動能較大，氣膠粒子往右移動

應用: removing or collecting particles in air-cleaning and aerosol-sampling devices, microelectronics industry, nuclear safety

擴散泳(diffusiophoresis)

溶液中之膠體粒子由於溶質濃度梯度存在所產生的移動



←粒子向左 ? 粒子向右→

擴散泳

A diagram illustrating the process of diffusion泳. It shows a horizontal rectangular container with a color gradient from light blue on the left to dark blue on the right. A small black circle representing a colloidal particle is located on the left side. Below the container, two white boxes with black text are positioned: '溶質濃度低' (low solute concentration) on the left and '溶質濃度高' (high solute concentration) on the right.

溶質濃度低

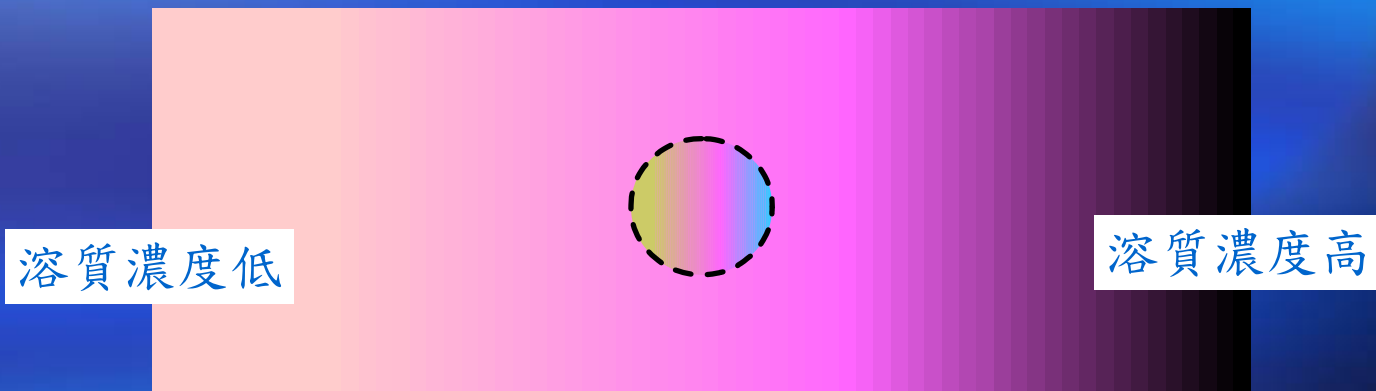
溶質濃度高

由於膠體粒子和非電解質溶質分子間有吸引力（凡得瓦耳力），所以膠體粒子將會朝高溶質濃度方向移動。

應用：latex-particle coating processes

滲透泳(osmophoresis)

溶液中存在溶質濃度梯度，造成由半透膜包圍而成的囊胞粒子(vesicle)移動



←向左 ? 向右→

滲透泳



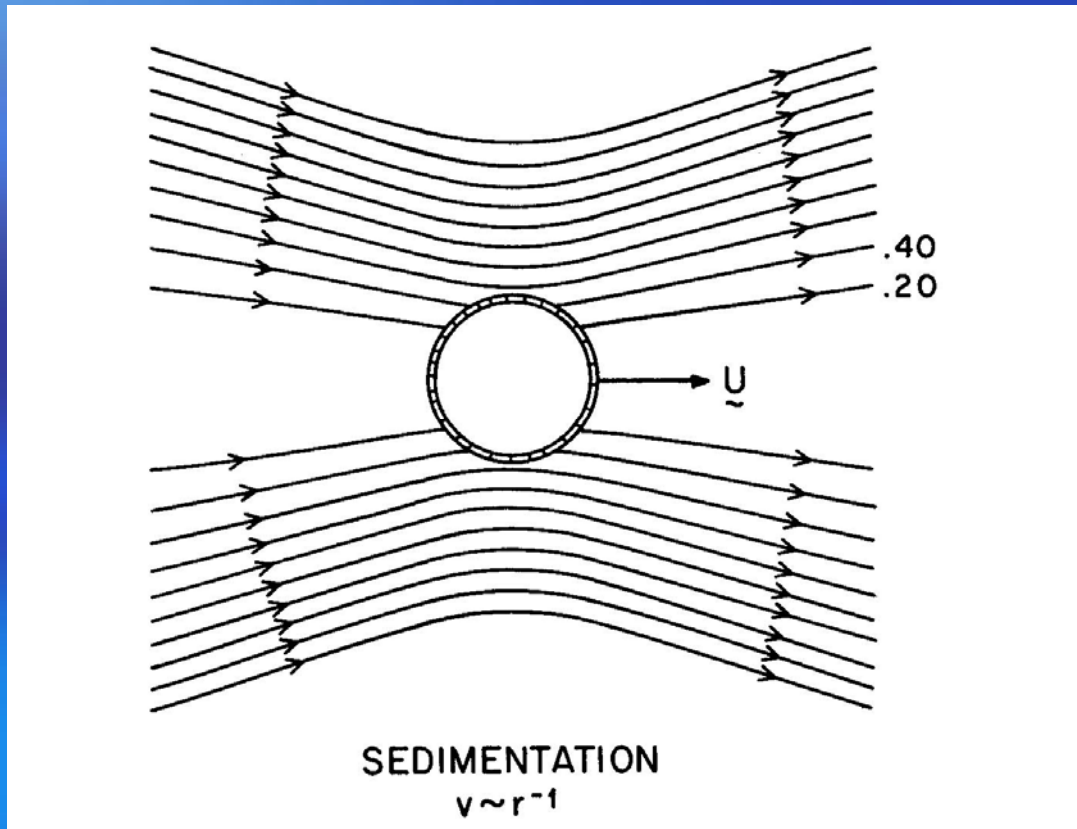
滲透泳-osmophoresis

溶液中有溶質濃度梯度，具有半透膜性質的囊胞內，右側滲透壓較大有溶劑流出，而左側有溶劑流入，囊胞向左移動。

應用：motion of biological vesicles in response to chemical gradients

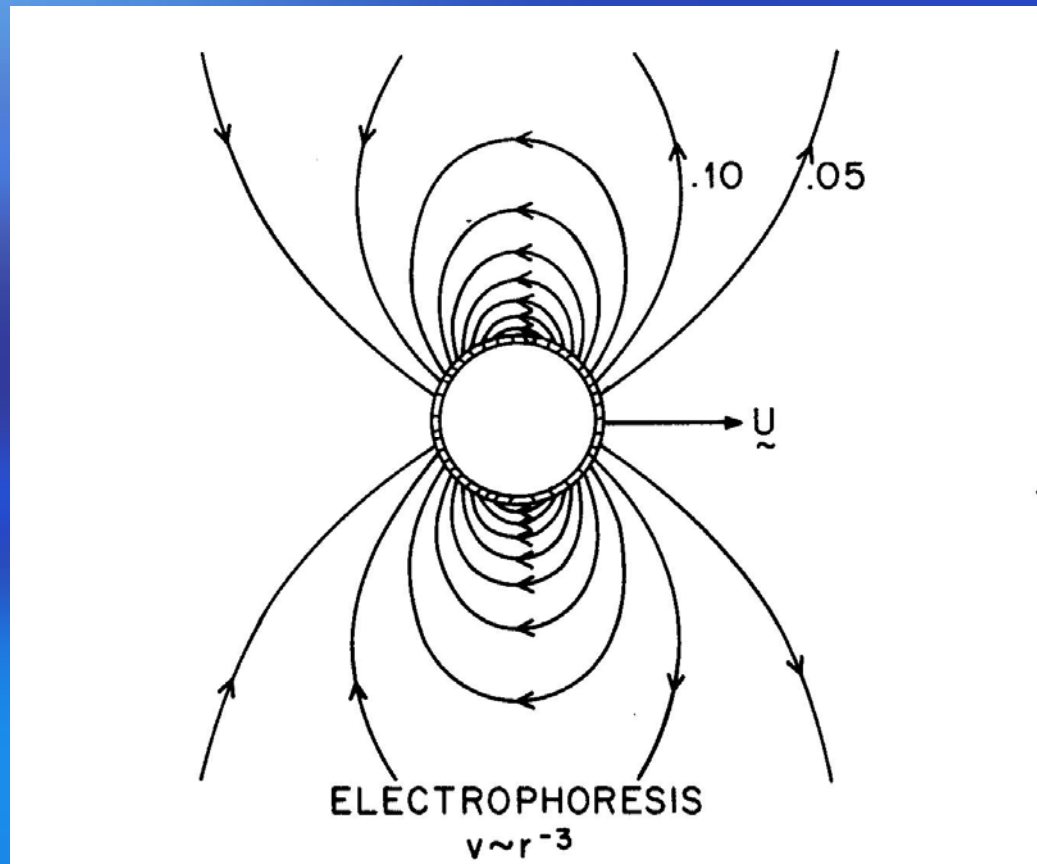
移動中粒子周圍的流線

- 沉降(sedimentation)



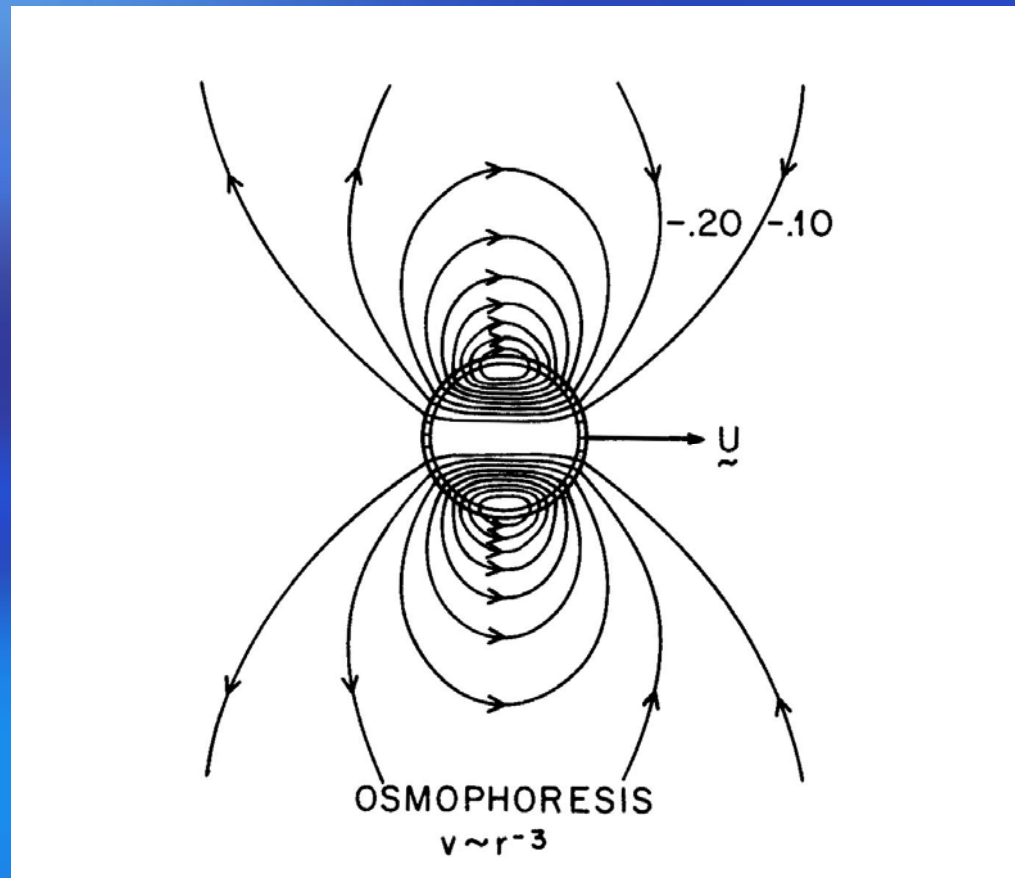
移動中粒子周圍的流線

- 電泳(electrophoresis)



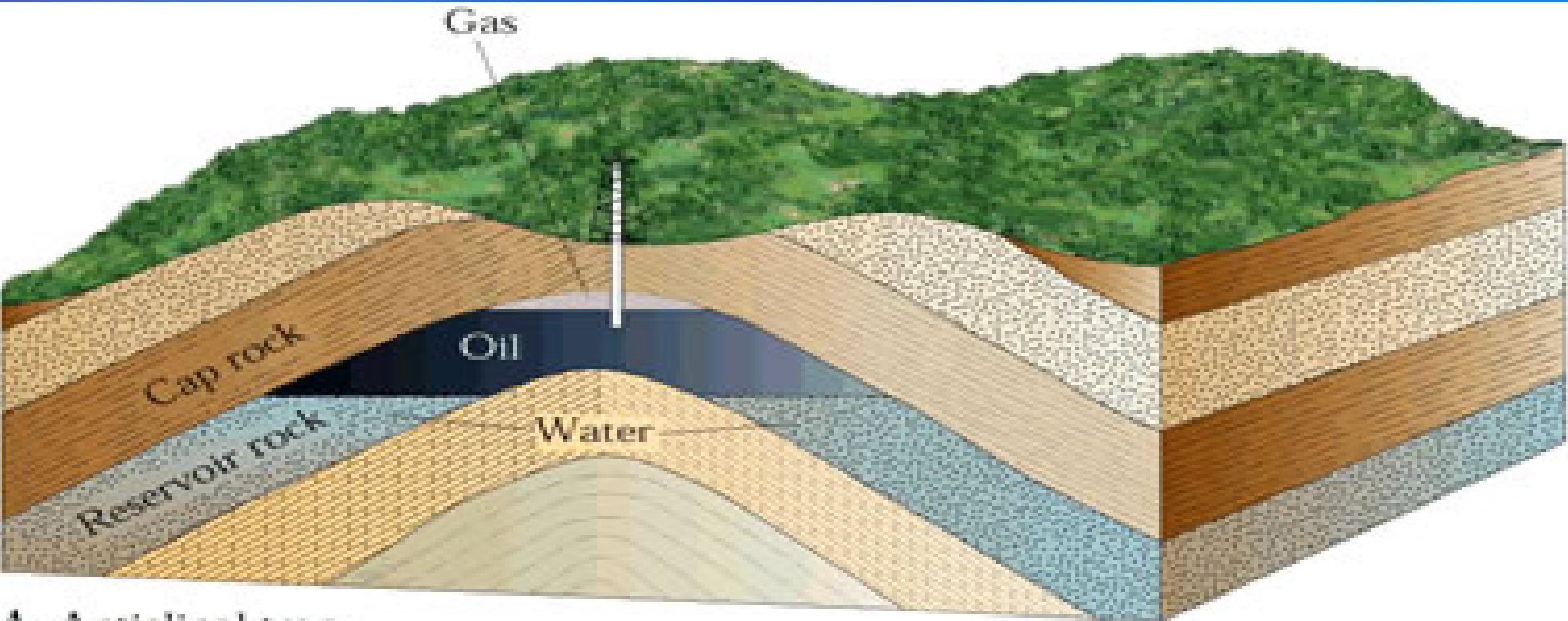
移動中粒子周圍的流線

- 滲透泳(osmophoresis)



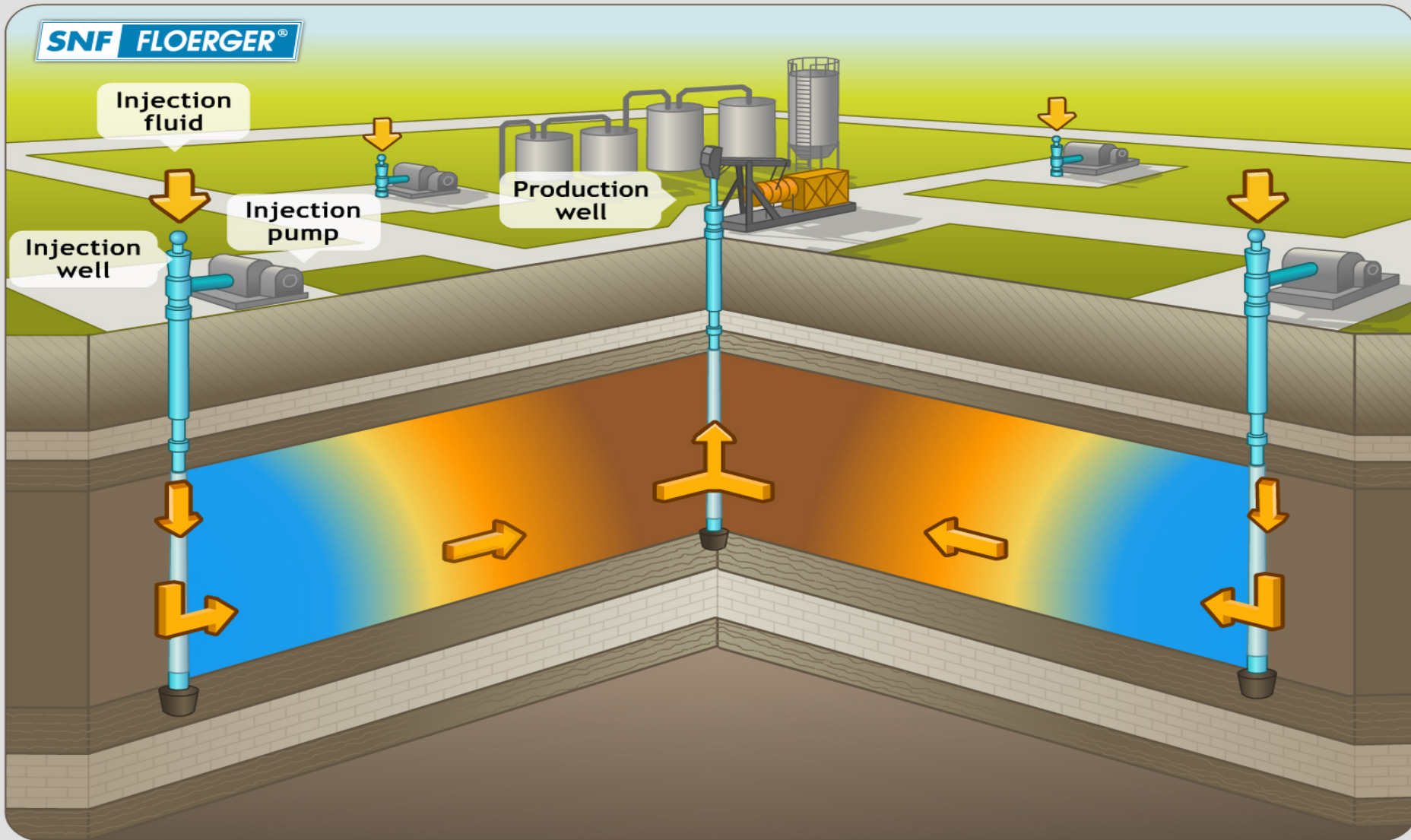
膠體與界面科學的 應用領域-石油開採

- primary oil recovery
- secondary oil recovery
- tertiary oil recovery



A. Anticlinal trap

二級採油 (secondary oil recovery)

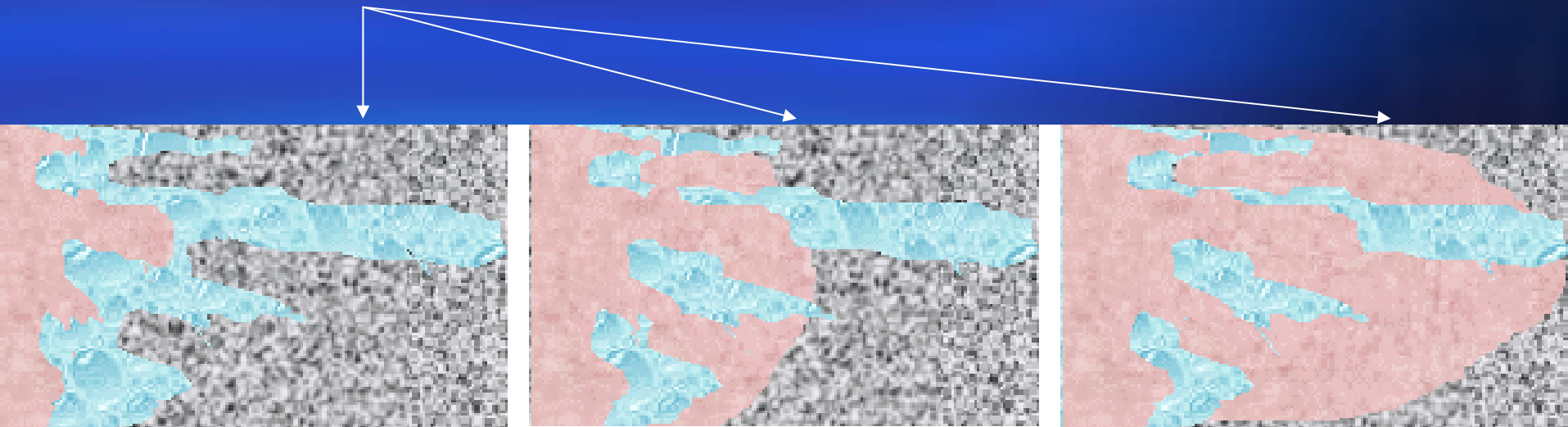


三級採油(tertiary oil recovery)

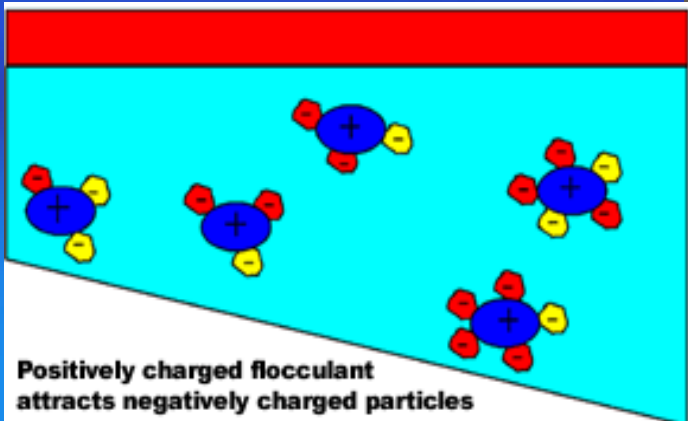
加入高分子或界面活性劑於注入溶液

- 提高注入溶液於孔隙中的黏度
- 降低油水的界面張力形成油水乳液

進而達到獲取殘油的效果



廢水處理



工業產品

- 塗料，顏料，染料
- 潤滑劑，黏著劑
- 不沾鍋



化妝品及清潔劑



- 好的清潔劑可輕易帶走污漬

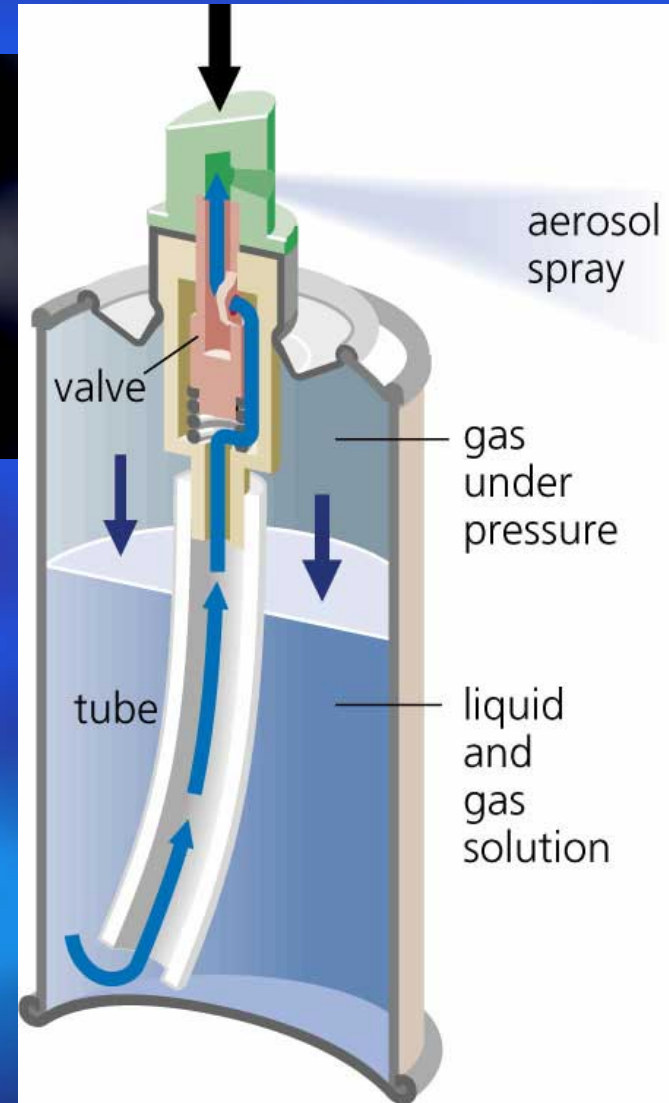
醫藥

- 確保藥物成分均勻分布
- 調整人體對藥物的吸收速度



農業與食品

- 乳狀食品
- 除蟲劑
- 除草劑



謝 謝

敬請指教