

行政院國家科學委員會專題研究計畫報告書

界面活性劑之微胞化與吸附現象研究—總計劃

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-027&89-2214-E-002-066

執行期限：88/08/01/~90/07/31

主持人：陳立仁 國立台灣大學化學工程學系

背景與整合成果概述

胞化 (micellization, 亦即微胞的形成) 與吸附行為是界面活性劑分子兩個基本特性。由於這兩個特性, 界面活性劑被廣泛地運用在各種化學工業上, 例如: 乳化聚合、油漆、染料、清潔劑、製藥業、農藥業、水處理、蒸餾、原油再鑽取 (enhanced tertiary oil recovery)。由於在實際的應用上, 含界面活性劑的系統皆異常地複雜, 所以在使用界面活性劑之用量與配方, 泰半以經驗法則 (empirical) 為依歸; 本整合計畫以發展乳化聚合技術為研究主軸, 我們結合不同專長, 深入瞭解界面活性劑在乳化聚合時所扮演的角色。

試觀一簡單乳化聚合系統, 它包含單體 (monomer, 為油性物質)、水、界面活性劑、起始劑 (initiator) 和緩衝溶劑 (buffer solution); 界面活性劑的種類與用量多寡, 對系統是否可以成為乳化狀態有決定性的因數, 而界面活性劑的臨界微胞濃度是一個重要的參考數據; 但是該系統不僅是單純的水溶液, 它既溶有油又溶有會解離的起始劑和緩衝溶劑, 所以界面活性劑在該系統的臨界微胞濃度變的更為複雜, 針對此問題我們目前已成功地使用電導度法 (S. Y. Lin, C. S. Chern, Y. Y. Lin, and H. C. Chang,

Langmuir 14, 6632, 1998.) 來量測迷你乳化 (mini-emulsion) 時之臨界微胞濃度, 但在該論文中, 我們並沒有討論水溶液中的離子效應, 所以在這整合計畫的子計畫四中, 我們深入探討鹽類對臨界微胞濃度之影響。

當乳化聚合進行時乃至於完成時, 系統中懸浮大量由聚合反應而成的固體小顆粒, 由於這些固體小顆粒為親油性, 界面活性劑分子會自動吸附在這些固體顆粒表面, 使這些顆粒可以穩定地懸浮在水溶液中; 設若界面活性劑的用量不足以覆蓋所有固體顆粒表面, 則部份固體顆粒會因與水分子之排斥性而相互聚集 (aggregation) 如此一來會造成乳漿之不穩定性, 以致聚合反應出顆粒分佈很大的成品, 這不是我們所樂見的; 所以在固體顆粒表面界面活性劑的吸附量為一非常重要的數據, 可供我們在調製乳化聚合配方時估算出適當的界面活性劑用量。所以我們將在子計畫一中, 成功地研發設計一套簡便實驗方法來量測乳化系統中在固體顆粒表面界面活性劑的吸附量, 亦即測量界面活性劑在膠體粒子的表面濃度。

至於乳化聚合的乳漿之穩定性, 界面活性劑扮演非常重要的角色, 除了界面活性劑的用量足夠與否, 界面活性劑在乳化系統中的吸附速率與吸附行為的瞭解, 亦是乳漿穩

定性的重要資訊；試想如果在乳化聚合系統中，已有足夠之界面活性劑用量，而固體顆粒隨反應時間而成長增大，設若界面活性劑分子的吸附速率太慢無法迅速補充到固體顆粒，則會造成乳漿之不穩定性；由於直接探討界面活性劑在固體顆粒之吸附現象較為複雜，因固體顆粒大小並不一致而是有一分佈範圍，在定量上較為困難，所以我們在子計畫二中，先行探討界面活性劑在平板式固體表面的吸附行為，以資爾後在探討固體顆粒之吸附行為之參考資料。

各子計劃研究成果

子計劃一：界面活性劑溶液中膠體粒子表面濃度之測定（主持人：林折右）

界面活性劑於膠體粒子表面上的吸附穩定作用，在許多工業程序中有著廣泛的應用；譬如油漆、顏料余溶劑中的分散、穩定等，譬如在清潔程序裡對油污的分散、穩定功能，譬如在廢水處理中微小膠體物質之沉澱或浮除等。了解界面活性劑於膠體粒子表面之吸附熱力學行為將有助於對這些程序更進一步的了解。本研究使用表面張力比對法來測量含有聚苯乙烯乳漿粒子之界面活性劑水溶液的臨界微胞濃度，進而求得界劑於乳漿粒子或固體粒子上表面吸附濃度。

本計劃成功地建立一簡便之界面活性劑於膠體粒子表面上吸附量的量測方法。實驗結果顯示：當聚苯乙烯乳漿溶液與 SDS 水溶液混合時，SDS 會吸附至乳漿粒子之表面；而乳漿溶液與純

水或較稀薄的 SDS 水溶液混合時，則因水相中 SDS 濃度下降，會使原本吸附在乳漿粒子表面的 SDS 脫附至水相溶液中。亦即，吸附於乳漿粒子表面的 SDS 會隨著水相中的 SDS 濃度而產生吸/脫附行為，而使吸附於乳漿粒子表面的 SDS 分子與水相中的 SDS 分子兩者之間達一熱力學平衡關係，Langmuir 吸附等溫線可用來描述此一熱力學平衡關係。

子計劃二：界面活性分子在固液界面之吸附行為研究（主持人：蔡瑞瑩）

界面活性劑的微胞化與吸附行為往往決定其應用成效界面性質的應用成效。因此本計畫著重於探討界面活性劑於固/液及氣/液界面的吸附行為。計畫中，我們利用橢圓儀、石英晶體微天平、及張力計等儀器針對界面活性劑 Sodium dodecyl sulphate (SDS) 吸附至不同疏水性表面之吸附行為，進行短時間及長時間之線上動態偵測。對於液/固界面，我們將橢圓儀及石英晶體微天平所採用之晶片表面，分別利用自發吸附成膜的方式將 16 烷基硫醇和分子量 44000 之聚苯乙烯修飾於材料表面，以探討疏水性、不帶電固體表面對界面活性劑吸附性質之影響。同時以張力量測方式偵測界面活性劑吸附至液/氣界面間之行為。橢圓儀及 QCM 之研究結果顯示，SDS 對於 -CH₃ 修飾之表面其脫/吸附平衡常數值 $a(=k_d/k_a)$ 介於 $1.3 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-7}$ (mole/ml) 之間，當溶液濃度高於 CMC 則係以多層吸附方式吸附。液/氣界面之動態吸附行為顯示， a 值 (k_d/k_a) 介於 $4.7 \times 10^{-7} \sim 2.6 \times 10^{-6}$

(mole/ml) 之間，且 SDS 分子極易受到溶液中 SDS 水解產生之醇類不純物的影響。當溶液濃度低於 SDS 之 CMC 值時下，溶液中少量的醇類物質會緩慢置換界面上快速吸附之 SDS 分子，導致膜壓隨著時間呈現兩階段上升之相變化行為。當溶液中醇類濃度超過其 CMC 值時，此種兩階段膜壓上升情形消失，膜壓在短時間內快速上升後即維持一定值。顯示 12 硫醇分子對於微胞界面之選擇性高於液/氣界面，因此當溶液濃度高於 CMC，醇類不純物對液/氣界面上 SDS 吸附性質之影響可被忽略。

子計劃三：界面活性劑/共同界面活性劑對迷你乳化聚合反應之效應 (主持人：陳崇賢)

在以 NP-40/DMA (或 NP-40/SMA) 安定之苯乙烯迷你乳化聚合反應中。增加 DMA 濃度 [DMA] 使得反應速率變慢，並且可以有效地降低藉由水相成核所產生之粒子數。增加 NP-40 濃度 [NP-40] 使得反應速率變快。而增加起始劑 AIBN 濃度 [AIBN] 則將使得每個乳漿粒子中之平均自由基數 (\bar{n}) 增加而加快反應速率，並且產生更多經由水相成核所產生之粒子。在以 DMA 或 SMA 作為共同界面活性劑之苯乙烯迷你乳化聚合反應中，探討混合型界面活性劑 SDS/NP-40 之效應，反應速率隨著 [NP-40] 的增加而降低。

在以 SDS/DMA (或 SDS/SMA) 安定之迷你乳化聚合反應中。增加 [HEMA] 使得反應速率變

快，並且可以有效地增加藉由水相成核機構所產生之粒子數 (N_w) 及經由單體液滴成核機構所產生之乳漿粒子數 (N_d)。加入 HEMA 及 HPMA 皆會使得反應速率變快，並且使得 P_{dye} 增加。增加 [C₃OH] 將使得反應速率變大，但對於 $N_{p,f}/N_{m,l}$ 並無任何影響。在以 SDS/DMA (或 SDS/SMA) 安定之迷你乳化聚合反應中，加入 AA 及 MAA 皆會使得 R_p 及 X_f 降低，而且加入 MAA 所得到的 R_p 及 X_f 皆比加入 AA 來得大，並且加入 AA 及 MAA 亦會使得 P_{dye} 增加。

子計劃四：界面活性劑微胞化之熱力學研究：焓熵補償現象 (主持人：陳立仁)

本研究計畫主要分成兩個部分：第一部分在探討界面活性劑的臨界微胞濃度 (Critical Micellar Concentration, 簡稱 cmc) 對溫度以及添加鹽類或醇類於系統中對 cmc 值的影響；第二部分則是利用 Isothermal Titration Calorimetry (簡稱 ITC) 量測界面活性劑形成微胞時的焓變化。第一部分已完成陰離子型界面活性劑 SDS 分別與正丙醇、正丁醇、正戊醇三種醇類及與氯化鈉、氯化溴、氯化碘、氯化鋰四種鹽類及與陽離子型界面活性劑 DTAB 混合系統之 cmc 的量測；第二部分則是完成非離子型界面活性劑 C₁₀E₇ 水溶液在 25°C 下之焓變化的量測。我們將利用 cmc 對溫度的關係，計算出界面活性劑微胞生成時焓 (Enthalpy) 和熵 (Entropy) 的變化並探討焓熵補償現象，同時期望能做到將理論計算的結果與 ITC 所量測出來的焓變化量來做比較。