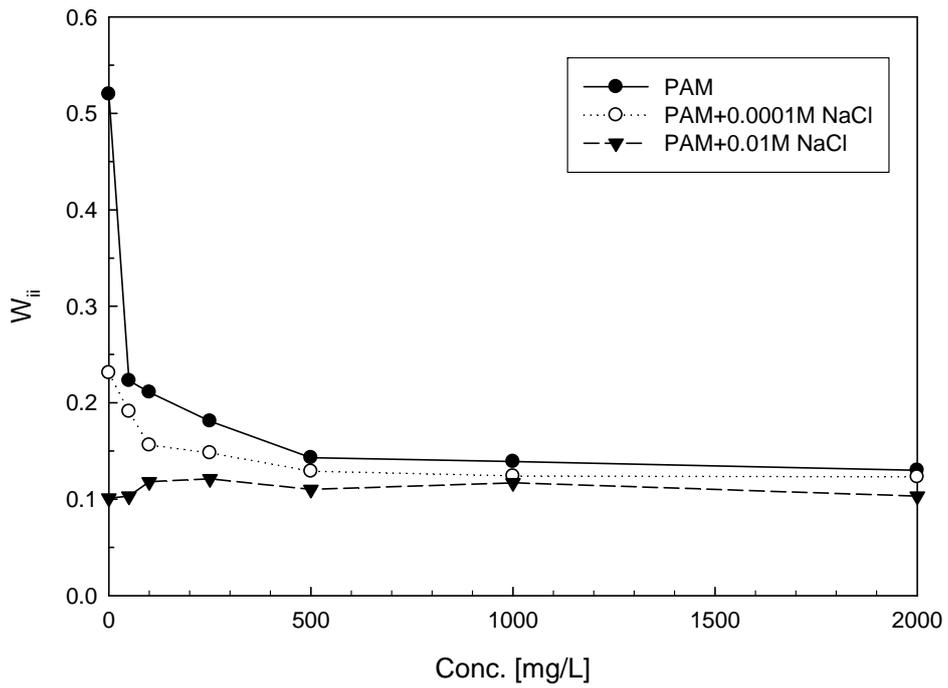


第五章 結果與討論

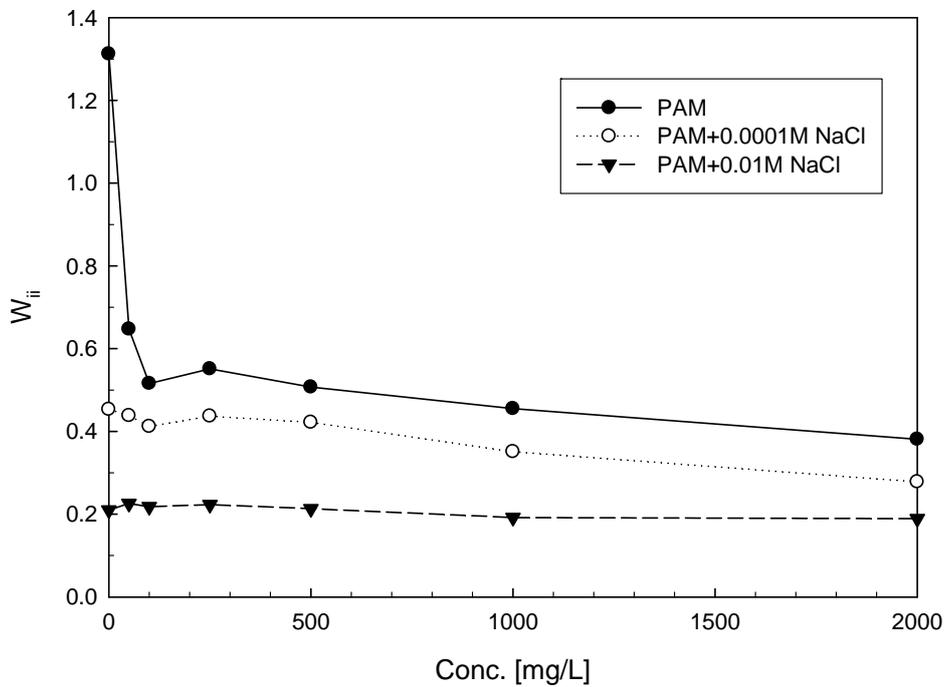
5-1 單一粒徑膠體溶液穩定度的實驗值比較

由實驗所得到的穩定度值，可以判斷出膠體溶液是否容易膠凝沉降，其穩定度值越大，膠體粒子越不容易因凝集而沉降，反之穩定度值越大，膠體粒子越容易產生凝集沉降。由方程式 (3-2.6) 可以知道，膠凝實驗的穩定度值是由兩種不同凝聚速率常數的比值得到，其中凝聚速率常數 k_2 值，和膠體溶液中所含的總膠體粒子數有很大的關係，而不同粒徑的膠體粒子溶液，在同一濁度下所含的膠體粒子總數並不相同，所以本論文在膠凝沉降實驗裡必須固定各組樣品中的膠體粒子總數，如此單一粒徑膠體溶液的穩定度值和其他不同組別的單一粒徑膠體溶液穩定度值，將可以互相比較並探討其結果。

由圖[5-1]看出，在膠體粒徑為 $6.2\mu\text{m}$ ，添加聚丙稀醯胺 (PAM) 於膠體溶液中時，其穩定度值會隨所添加 PAM 的濃度增加而降低，這表示 PAM 有助於本實驗中的膠體粒子溶液凝集沉降，可能原因在於 PAM 是長鏈高分子結構，其分子結構一端會吸附或纏繞在膠體粒子表面，使兩顆或多顆膠體粒子產生架橋現象 (interparticle bridging)，得以生成大而重且利於沉降的膠羽。由圖[5-1]也可以知道，當添加一價電解質 10^{-4}M NaCl 溶液和 PAM



Fig[5-1] Experimental values of the stability ratio (W_{ii}) for 6.2 μ m colloids at different PAM concentrations without or with 10^{-4} M and 10^{-2} M NaCl.



Fig[5-2] Experimental values of the stability ratio (W_{ii}) for 0.807 μ m colloids at different PAM concentrations without or with 10^{-4} M and 10^{-2} M NaCl.

混合時，其穩定度值會比只有加入 PAM 的膠體溶液來的低，添加 10^{-2}M NaCl 的穩定度值會比添加 10^{-4}M NaCl 更低，表示電解質濃度的增加可以幫助並加強膠體粒子的凝集效率，原因在於電解質濃度越高，膠體粒子表面的電雙層厚度會被壓縮，膠體粒子間的電荷排斥力將會減小，使膠體粒子彼此易於靠近而產生凝集沉降。而在添加強電解質 10^{-2}M NaCl 和 PAM 溶液混合時，穩定度值並無太大的變化，表示膠體粒子凝集效率完全受到所添加的強電解質濃度控制，此時 PAM 濃度的大小並不影響膠凝沉降的效率。

我們比較圖[5-2]可以知道，當膠體粒徑為 $0.807\mu\text{m}$ 時，在固定的總膠體粒子數目下，各組別的穩定度值都比膠體粒徑為 $6.2\mu\text{m}$ 來的大，表示膠體粒子粒徑越大，越容易產生膠凝沉降。而 PAM 對不同粒徑膠體粒子吸附效果的比較，必須藉由 Langmuir 的等溫吸附實驗結果才可以知道，於本論文最後再討論。

所有單一粒徑的膠體溶液穩定度與 PAM 濃度的關係圖，請見附錄 A。

5-2 不同粒徑膠體混合溶液穩定度的實驗值比較

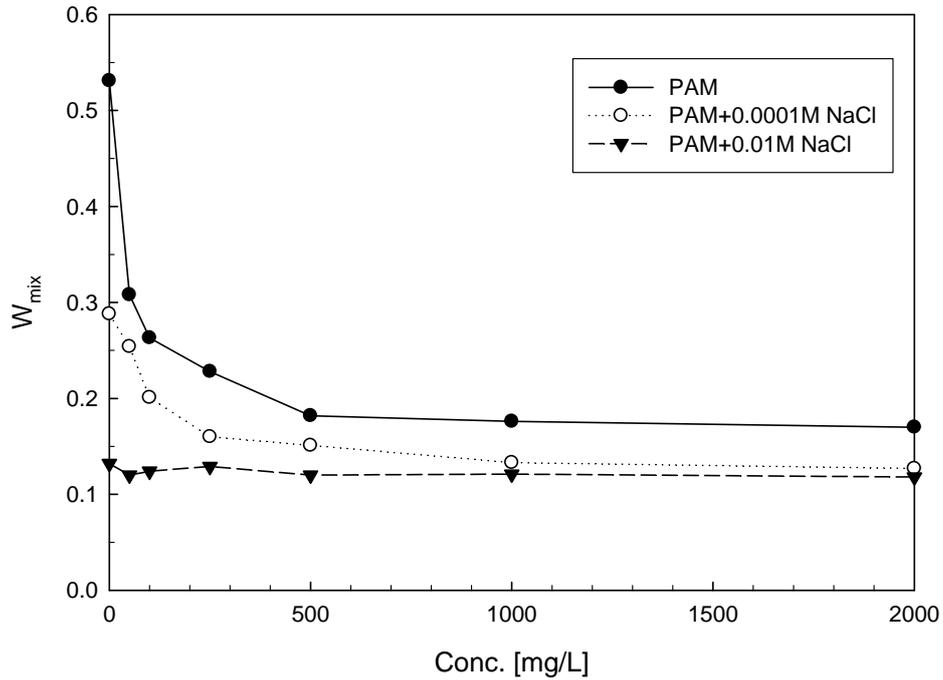
在不同粒徑膠體粒子混合溶液的穩定度實驗中，其不同粒徑的膠體粒子所採取等比例粒子濃度混合的膠體溶液總穩定度 W_{mix} ，可以由單一粒徑膠體粒子穩定度 W_{ii} 及兩種不同粒徑膠體粒子穩定度 W_{ij} 由公式 (3-2.13)

計算出來，又如前文所述，所有樣品中的總膠體粒子數必須相同，其穩定度值才可以互相比較。

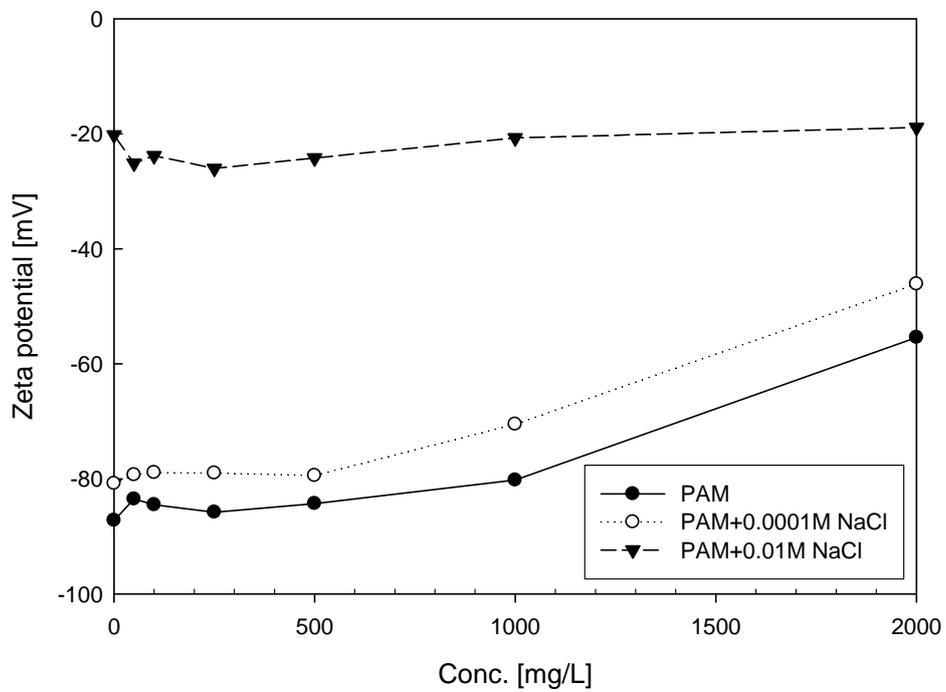
由圖[5-3]可以知道，在粒徑為 $0.807\mu\text{m} + 6.2\mu\text{m}$ 等比例粒子濃度混合的膠體溶液中，其穩定度值的趨勢和單一粒徑的膠體溶液的趨勢一樣，隨著 PAM 濃度的增加，膠體溶液的穩定度值會越小，膠體粒子的凝集效率也越大；當所添加電解質濃度增加時，膠體溶液的穩定度值越小，膠體粒子也越容易凝集；在 10^{-2}M NaCl 和 PAM 的混合溶液中，依然由強電解質濃度來控制其穩定度的大小，與 PAM 濃度無關。

比較圖[5-1]、圖[5-2]、圖[5-3]可以看出，粒徑為 $0.807\mu\text{m} + 6.2\mu\text{m}$ 等比例粒子濃度混合膠體溶液的穩定度值，大約介於單一粒徑膠體粒子為 $0.807\mu\text{m}$ 和 $6.2\mu\text{m}$ 膠體溶液的穩定度值之間，較靠近 $6.2\mu\text{m}$ 粒徑膠體溶液的穩定度值，表示當不同粒徑的膠體粒子混合時，粒徑較大的膠體粒子控制著其混合溶液穩定度值的大小。

所有不同粒徑的膠體混合溶液的穩定度與 PAM 濃度的關係圖，請見附錄 B。



Fig[5-3] Experimental values of the stability ratio (W_{mix}) for 0.807 μm and 6.2 μm colloids at different PAM concentrations without or with 10^{-4} M and 10^{-2} M NaCl.



Fig[5-4] Plots of the zeta potential values for polystyrene colloids (particle diameter: 0.807 μm) at 25°C, as a function of the PAM concentration without or with 10^{-4} M and 10^{-2} M NaCl.

5-3 表面電位對膠體溶液穩定度的影響

膠體粒子間的 DLVO 總交互作用位能曲線的大小，決定於膠體粒子的 Hamaker 常數、膠體粒徑大小、電解質濃度及表面電位的高低，藉由總交互作用位能其能障的大小，我們可以預估膠體溶液理論穩定度值的變化趨勢。由方程式 (3-1.1) 和 (3-2.7) 可知，膠體表面電位的絕對值越大，總交互作用位能的能障也越大，理論穩定度值也就越大。

由於 DLVO 理論只考慮電荷排斥力與凡得瓦吸引力，在用來描述膠體溶液是否容易產生凝集沉降時，卻沒有考慮添加高分子凝聚劑所產生的架橋現象，或是高分子的立體障蔽 (steric force)，所以只單純的比較理論穩定度值與實驗獲得的穩定度值時其意義並不大。因此本論文就直接探討實驗所測得的表面電位值與實驗所獲得的穩定度值的關係。

由圖[5-4]可以知道，隨著添加的電解質濃度增加，表面電位的絕對值也跟著變小，表示膠體表面的電雙層被壓縮，電荷排斥力將變小，對照圖[5-2]的穩定度值也相對變小。隨著 PAM 濃度的增加，在混合強電解質 10^{-2} M NaCl 溶液中，其表面電位並無明顯變化，表示此時電雙層的厚度完全由 10^{-2} M NaCl 所控制；而在無添加電解質溶液的情況時，其表面電位的絕對值隨 PAM 濃度的增加而減小。由於所添加的 PAM 為非離子型，所添加的 PAM 濃度大小是不會影響其表面電位的值，但是由 Angus McFarlane^[31]等人實驗

結果推斷，其可能原因在於高分子 PAM 吸附在膠體表面的厚度所影響，長鏈高分子 PAM 可能纏繞在膠體粒子表面的電荷離子上，造成在測量表面電位時，因為電泳動減少，而使測量到的表面電位有所變化。

所有單一粒徑膠體溶液的表面電位與 PAM 濃度的關係圖，請見附錄 A，而不同粒徑膠體混合溶液的表面電位與 PAM 濃度的關係圖，請見附錄 B。

5-4 Langmuir 等溫吸附圖和聚丙烯醯胺最大飽和吸附量

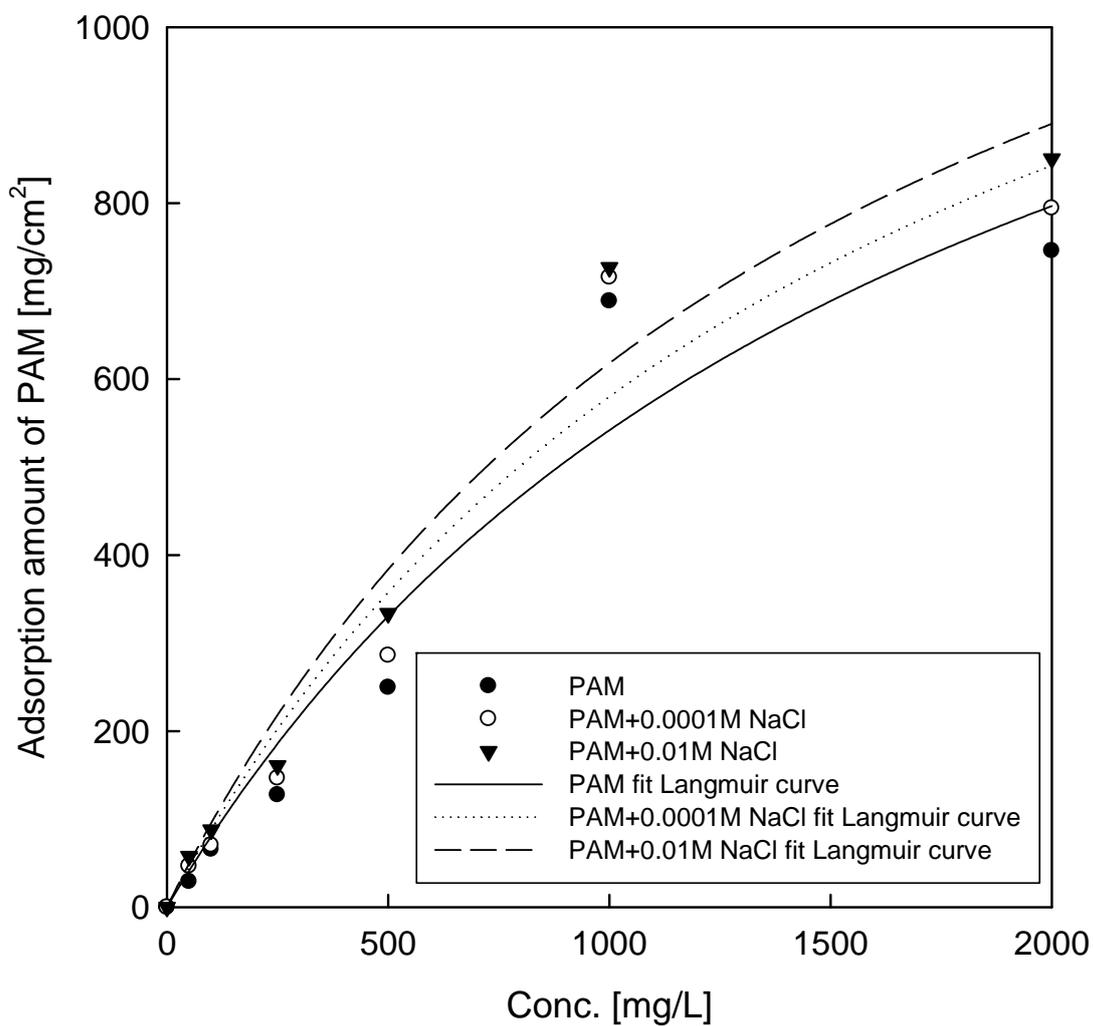
由圖[5-1]可以知道，只要添加少量 PAM (50ppm)，膠體溶液的穩定度值會迅速下降，直到添加的 PAM 濃度到約 500ppm 時，穩定度值才會趨近於固定值，表示 PAM 吸附到膠體粒子上有一極限值，其值必須藉由 Langmuir 的等溫吸附實驗來探討。

由圖[5-5]和圖[5-6]可看出，由於膠體粒子粒徑的不同，在總粒子表面積上之 PAM 所吸附的量差異很大，我們只可由同一粒徑膠體溶液的組別來討論。我們可以比較兩圖的 Langmuir 等溫吸附回歸線看出，隨著添加 NaCl 的濃度增加，其 PAM 吸附量會上升；而膠體粒徑越大，到達飽和吸附量所需添加的 PAM 濃度越少。

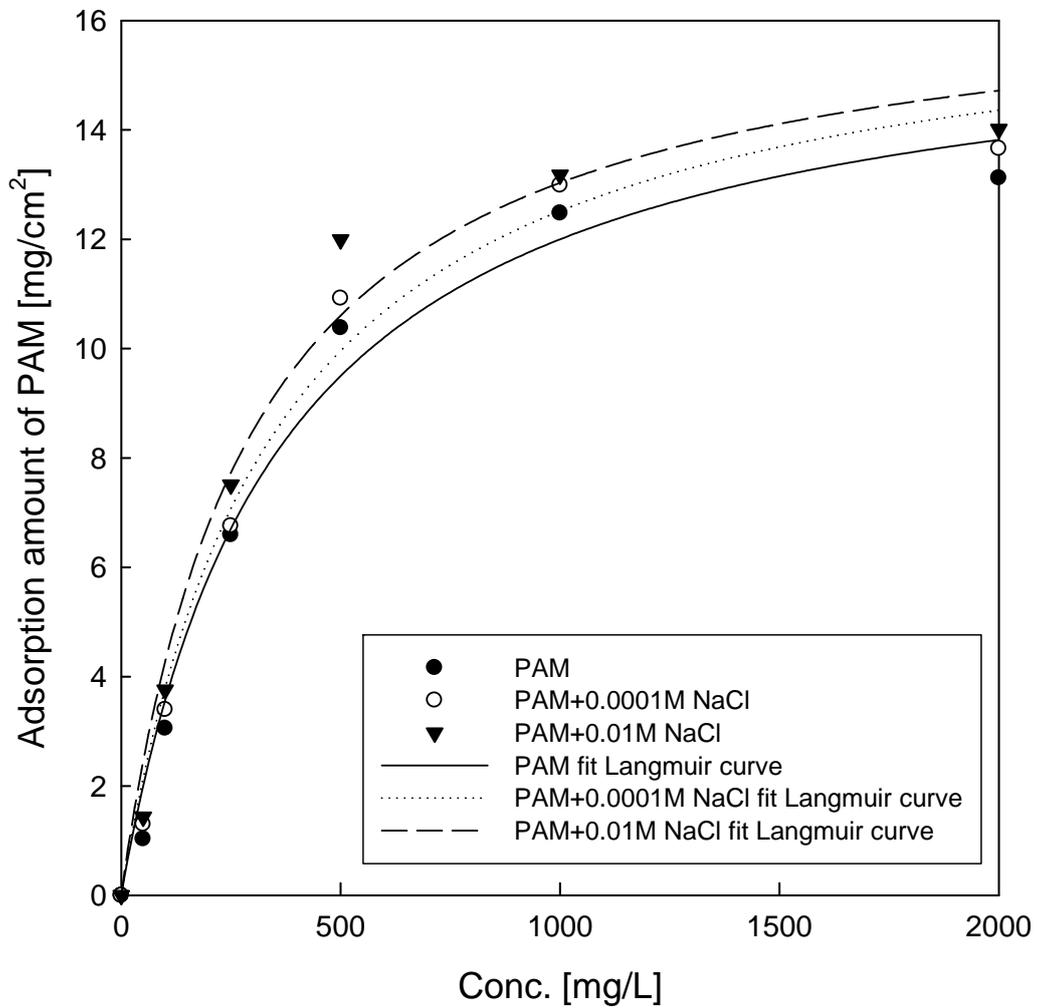
由表[5-1]到表[5-10]，可以得到不同膠體粒徑下其 PAM 最大飽和吸附量，以及到達飽和吸附量所需添加的 PAM 濃度。我們亦可以發現當到達飽和

吸附量時，其穩定度值也大約在添加至此 PAM 濃度時趨近於穩定。

所有單一粒徑膠體溶液和不同粒徑膠體混合溶液的 Langmuir 等溫吸附圖，請見附錄 C。



Fig[5-5] Langmuir adsorption isotherms of PAM without or with 10^{-4} M NaCl and 10^{-2} M NaCl onto $0.807 \mu\text{m}$ particles.



Fig[5-6] Langmuir adsorption isotherms of PAM without or with 10^{-4} M NaCl and 10^{-2} M NaCl onto $6.2 \mu\text{m}$ particles.

表[5-1] 0.807 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	1503.19	1539.06	1590.40
1/b	1774.00	1653.37	1573.08
R ²	0.9421	0.9549	0.9723

表[5-2] 1.1 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	590.58	620.70	640.77
1/b	1311.64	1251.83	1138.92
R ²	0.957	0.9632	0.9731

表[5-3] 3.04 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	146.27	149.86	151.01
1/b	670.52	602.64	495.10
R ²	0.9857	0.987	0.9869

表[5-4] 6.2 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	16.29	16.84	16.91
1/b	357.42	345.66	297.28
R ²	0.9849	0.9865	0.9815

表[5-5] 0.807 μm +1.1 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	480.11	515.78	545.04
1/b	925.23	825.77	795.21
R ²	0.9573	0.9595	0.9691

表[5-6] 0.807 μm +3.04 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	159.84	166.42	167.61
1/b	919.86	845.38	680.52
R ²	0.9644	0.9687	0.9837

表[5-7] 0.807 μm +6.2 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	21.35	21.74	22.55
1/b	669.69	536.95	484.38
R ²	0.9689	0.9887	0.9916

表[5-8] 1.1 μm +3.04 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	149.58	149.92	153.66
1/b	778.26	634.08	580.06
R ²	0.9764	0.9818	0.9751

表[5-9] 1.1 μm +6.2 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	23.28	23.34	23.80
1/b	655.54	588.11	528.80
R ²	0.9742	0.9772	0.9874

表[5-10] 3.04 μm +6.2 μm 膠體粒子 Langmuir 方程式參數

	PAM	PAM+10 ⁻⁴ M NaCl	PAM+10 ⁻² M NaCl
Q _m	20.91	21.68	22.61
1/b	389.46	364.53	361.15
R ²	0.9844	0.9885	0.9908

第六章 結論

本實驗所使用的苯乙烯二乙烯基苯與聚苯乙烯兩種膠體粒子，其表面電位均帶負電，並且隨著 PAM 濃度的增加而減少（表面電位取絕對值）。

當添加聚丙烯醯胺（PAM）於膠體溶液中時，其穩定度值會隨所添加 PAM 濃度的增加而降低，這表示 PAM 有助於本實驗的膠體粒子凝集沉降，可能原因在於 PAM 是長鏈高分子結構，其分子結構一端會吸附或纏繞在膠體粒子表面，使兩顆或多顆膠體粒子產生架橋現象（interparticle bridging），因而得以生成大而重且利於沉降的膠羽。而此時再添加電解質 NaCl 可以幫助並加強膠體溶液的凝集效率，但若加入的是高濃度的 NaCl 電解質，其膠體溶液的穩定度值將不隨添加的 PAM 濃度增加而改變。

由 Langmuir 的等溫吸附實驗知道，添加 NaCl 可以幫助 PAM 吸附量增加，隨著膠體粒子粒徑的增加，達到最大飽和吸附量所需的 PAM 濃度越少。而在不同粒徑膠體粒子等比例粒子濃度混合時，其穩定度值或是 PAM 的飽和吸附濃度值，主要都由膠體粒子粒徑大的一方來決定。