

界面活性劑的基礎及應用

蘇裕昌*

Fundamentals and Applications of Surfactants

Yu-Chang Su*

Summary

The more demand of paper production or printing method were used, the more important position of multi-purpose surfactants used in the manufacturing process occupied. Such as digesting aids, deinking agent, pitch control agents, defoamers, blankets cleaning agents, strength agents, chemical pigment dispersants, sizing agent, sludge control agents and other agents, etc. In addition, functional additives for speciality papers production also needed from assistance of surfactants.

In these paper, basics, application, trends, and precautions of surfactants were discussed according to the following orders. The basic surfactant. (2). formation and the critical micelle concentration of micelles. (3) the type of surfactants. (4), the natures of the surfactants. (5). mechanisms and functions of surfactants. (6) the role of surfactant (function) and applications of surfactants. (7) the impact of the surfactant on biological organisms and the environment, (8) new surfactants trends of new era.

Key words: surfactants, micelle

一、界面活性劑的基礎

(一)、親水性與親油性

要了解界面活性劑的構造或作用、必須先了解如何區分「水與油（親水性物質與親油性物質）」的相關知識。這不僅是與界面活性劑有關連，而且在了解一般洗滌作業淨上應用的界面活性劑的機能非常重要的基礎知識。水與油間的不相溶、是屬性不合的最佳代表例。實際上，在化學的世界，將屬性不合的物質或結構組合(配合或混合)在一起代表很重要的意義。由圖1的水與油的區分表中所示，最具親水的物質當然是「水」，能夠容易溶解於的水物質稱之具有親水性的物質。所謂親水性就是容易與水交錯混和的性質，如食鹽、或砂糖等容易溶於水中被歸類為親水性物質。相反的，油可分為機油、食用油炸用油、豬油等種類。最具親油性的油為石油等礦油類，雖然動植物油脂為不具親水性，屬於為親油性的物質但仍較礦油略具親水性。脂肪酸為油類物質的一種，在油類物質中是屬於較具親水性的類別，這種脂肪酸是油脂經酵素等的水解反應所生成，在人體體內由稱具有脂肪分解酵素 (Lipase) 的酵

素群將油脂分解成脂肪酸以利人體吸收。在圖1的區分表上位於水與油的中間位置的代表性物質之一的是醇類（乙醇）化合物，醇類物質具有親水性及親油性可以由親水性物質與親油性物質的分子構造理加以解釋。代表性的親油性物質的構造為稱之烷類 (Alkane) 的碳氫化合物。烷類如上圖所示是碳原子與氫原子所形成之化合物，在石油中含有量很高。烷類的化學分子式為 C_nH_{2n+2} ，碳數 1 的為 C1：甲烷，隨碳數的增加依序為 C2：乙烷、C3：丙烷、C4：丁烷等。由此碳原子與氫原子形成的構造，與其親油的性質而推定其為親油性的化學構造。

水的分子式為 H_2O ，是顯示親水的性質化學構造，由水分子中首先看由氧原子與氫原子構成之「OH」構造，是由帶電的性質由帶 +1 價的氫原子、與帶 -2 價的氧原子形成帶負電的「OH⁻」，此基再與帶陽電的「H⁺」結合形成安定的 H_2O 分子。實際上， H_2O 分子中的 H 原子帶有正(+)電的的性質，O 原子帶有負(-)電的性質， H_2O 分子具有陽電性及陰電性的性質，帶有這種性質的分子稱之「極性」分子。極性分子的分子中除了「-OH」基以外，尚有「-NH₂」、「-COOH」等構造也具極性，極性分子在水

中會離子化，具有極性的分子構造，且能容易交錯混和。食鹽為親水性、食鹽在水中呈「Na⁺」

與「Cl⁻」離子態。砂糖具親水性，是因砂糖的分子構造含有多數的「OH」基之故。

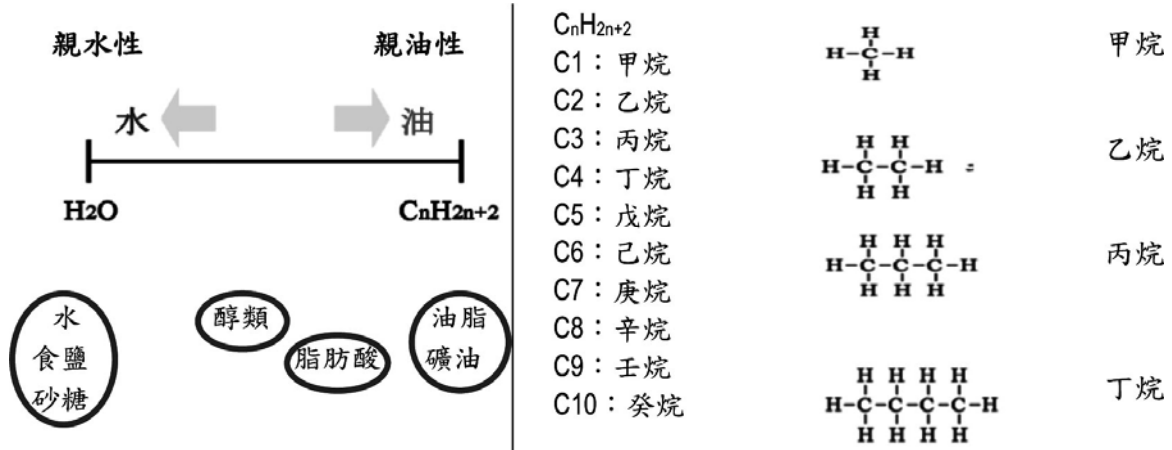


圖 1 水與油的區分表 (大矢，2004a) 圖 2 代表性的親油性物質烷類 (大矢，2004a)

如酒精的分子式 C₂H₅OH 中的「C₂H₅」殘基為碳原子與與氫原子形成的碳氫構造，這是表現親油性質的構造，與此相對的、「OH」基是表現親水性質的構造。因而，乙醇同時具有親水性與親油性兩方面性質的構造，因此乙醇具有能容易與親水性物質與親油性物質兩方面物質交錯混合的性質。

由上述的討論進行將親水與親油的性質與洗滌現象連結比較。洗液與污垢組合中的洗液為具有親水性與親油性的液體，污垢也把它假設為具有親水性與親油性的物質。具體例子，「水」本身就是親水性的液體。苯則為代表性的親油性液體。假設親水性的污垢以食鹽為例、親油性的污垢以食用油為例則以下的 4 個組合，分別判定是否能夠將污垢洗掉，若能容易的將污垢洗掉將其註記 ○，若不易將污垢洗掉將其註記 ×。

水+食鹽 ○	水+食用油 ×
苯+食鹽 ×	苯+食用油 ○

食鹽不必使用洗劑只要以水洗滌就能充分去除，如此，以食鹽為主成分的污垢如醬油、或污垢同樣的只要以水洗滌就可充分去除。相反的、苯則可將食用油等油性污垢乾淨的去除。但是以水去除油垢極為困難，以苯水去除鹽垢也極為困難。實際上，洗衣店的乾洗上使用與苯類是親油性質的溶劑，在洗滌時以水濕潤會損傷的素材，以油

性的溶劑處理則可以達到對抑制纖維的損傷。因此能將其一般在家庭洗濯不易去除的油性污垢完全去除，因此常被認為乾洗有家庭的洗濯有較佳的污垢去除效果。實際上，在家庭洗濯不會感到去除在困難的水溶性污垢，則是乾洗的弱點。由上述的觀點，家庭洗濯用的洗劑的機能，特別以主成分的界面活性劑的機能加以說明。家庭中的洗濯對水溶性的污垢一般沒有太大的問題，最大的問題是以水去除有困難之油性污垢。為了去除這種由性污垢油必須「賦予水溶液 (洗液) 具有油的性質」，實際上，這就是洗劑中的界面活性劑之最重要的機能。當然，對油性污垢以外的污垢如蛋白質等，界面活性劑中也能附加其他結構而賦與對各種物質的溶解性的機能。因此市售常用的洗劑中的界面活性劑除了油污以外的污垢也顯示了種種不同的效果，以「賦與水具有油的性質」的說明，雖不十分嚴密，但是對為了瞭解洗淨時界面活性劑的功能時是最簡單表現，如能了解了這第一步才能對界面活性劑的作用有進一步的了解。

(二)、界面活性劑構造與吸著特性

一般，界面活性劑的分子中含有親水性的結構與親油性的結構 (如圖 3)，即一般的界面活性劑同時具有雙方構造的物質。親水性的結構稱之親水性基、親油性的結構稱之親油性基或稱之疎水基。親油性基是以碳氫化合物主體的構造，如烷類物質的 C_nH_{2n+2} 是親油性物質的代表性化學構造 (如圖 2)，將此烷類的構造去除 1 個 H 形成的

烷基 (C_nH_{2n+1}) 構造、及其變化型構造是一般性界面活性

劑的的主要親油性基的結構。

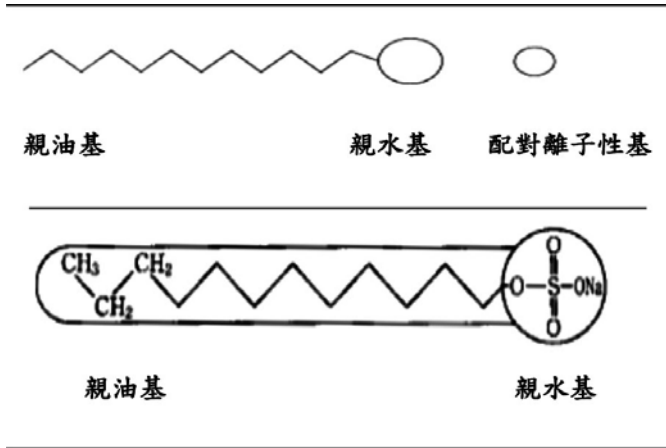


圖 3. 界面活性劑分子的結構 (井上&彦田, 1991)

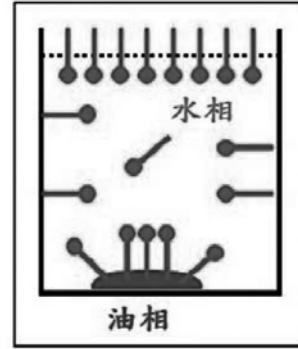


圖 4. 界面活性劑在表面的吸著現象 (大矢, 2004a)

表1顯示界面活性劑中的主要的親油基、親水基、及配對離子，界面活性劑的親水性基在水中會有離子化(解離)的現象，而得到相對的親和性，更由於氫氧基 (-OH)、或環氧乙烷基 (-CH₂CH₂O-) 等具有對水親和性的嵌段結構，如再進行多數官能基的附加而確保其對水的親和性。離子化後將界面活性劑本體變為陰離子性、陽離子性、或依據離子化的條件有時為陰離子、有時為陽離子的兩性離子的性質而分別將其稱之為陰離子界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑。

陰離子性界面活性劑的分子式分別以 R-COONa、R-SO₃Na、R-OSO₃Na 等表示，界面活性劑的本體為「R-COO⁻」、「R-SO₃⁻」、「R-OSO₃⁻」等是陰離子，「Na⁺」或「K⁺」離子為配對陽離子。

陽離子界面活性劑的代表的構造為胺鹽型「-NH₂⁺」（「-NH₂」，「-NHR」，「-NRR₂」）與氨鹽型「-NH₄⁺」。胺鹽與氨鹽上的 H，有 1 個以上被碳氫化合物置換，若有 1 個 H 被置換者稱之 1 級胺、2 個 H 被置換者稱之 2 級胺、3 個 H 被置換者稱之 3 級胺。氨鹽如氯化氨 NH₄Cl 的陽離子為「-NH₄⁺」，其中的 H，3 個 H 被置換者稱之 3 級氨鹽型、4 個 H 被置換者稱之 4 級氨鹽。

兩性界面活性劑是在鹼性水溶液中為陰離子性，在酸性水溶液中為陽離子性。主要是同時具有「-NH₂⁺」與「-COOH⁻」，如兩者均具有的氨基酸型界面活性劑烷基脂

肪酸鈉 (Sodium amino alkyl fatty acid)，或具有第 4 級氨鹽的「-NRRR₂」構造與「-COO⁻」構造兩者均具之甜菜鹼型 (Betaine) 如烷基甜菜鹼 (Alkylbetaine) 等，基本上可以由溶液的液性形成陰離子性界面活性劑、也能形成為陽離子性界面活性劑。

非離子性界面活性劑與離子性界面活性劑的親油性基、親水性基等沒有太大的差異，只是在不是離子化的條件下也能得到對水的親和性，不須離子化的同時，以與親水性基單位連接的多寡決定其對水的親和性，如含有多數氫氧基（「-OH」）的多元醇型，以利用糖類之構造的親水性基氫氧基（「-OH」）而具親水性。環氧乙烷基（「-CH₂CH₂O⁻」）也是具有弱親水性構成單元，經適宜的聚合連結形成聚氧乙烷基 (Polyoxyethylene) 型的親水性基。

界面活性劑最主要的機能，是具有能將無法混合之物質進行調和的能力，將這些界面活性劑加入水溶液中則親水性基的周邊將水分子圍繞而達到安定化、親油性基的周圍被水分子圍繞而成為非常不安定的狀態。如圖 4 所顯示，自水相往空氣中親油性基突出一樣，在水面並列、水中若有油性物質存在其油分上插入親油性基、即使沒有空氣或油的存在、則在親油性基的周圍被水包圍。面向親水性的玻璃的表面親油性基像粘在上面一樣排列。換句話說，水中存在的界面活性劑緊貼在水/空氣、水/油、水/玻璃質等的境界面上。此界面活性劑的舉動稱之「吸著」。依據界面活性劑的名稱是指該物質在不同的 2 相的境界

面(=界面)上吸著,而可能變化(=活化)其性質。界面活性劑因能容易吸附在容易的表面或界面上,導致降低了表面張力產生了具活性的界面,具體上是由於在界面上

的吸著導致容易濕潤,而起泡、乳化、甚至改善了分散性、溶解性等(大矢,2004a)。

表 1. 界面活性劑中的主要的親油基、親水基、及配對離子(鈴木,1990)

水難溶之親油基	水易溶之親水基	配對離子
直鏈烷基 C ₈ ~C ₁₈	陰離子性基	鹼金屬離子
具側鏈烷基 C ₈ ~C ₁₈	羧基 「-COO-」	鹼土金屬離子
烷基苯 C ₈ ~C ₁₆	硫酸鹽 「-OSO ₃ -」	氫離子
烷基萘 R-C ₁₀ H ₈	磺酸基 「-SO ₃ -」	鹵素離子
環氧丙烷	磷酸酯鹽基 「-OPO ₃ ⁻² 」	乙醯離子
H- [OCH(CH ₂)CH ₂] _n -OH	陽離子性基	
全氟烷基 C ₄ ~C ₈	吡啶基 「-N+R」	
聚矽氧烷	四級胺基 「-R ₂ N+」	
H- [OSi(CH ₃) ₂] _n -OH	非離子性	
	脂肪酸 「-CO ₂ H」	
	一級醇 「-CH ₂ OH」	
	二級醇 「-CHROH」	
	三級醇 「-CR ₂ OH」	
	醚 「-COC-」	
	聚氧乙烯 「[OCH ₂ CH ₂] _n -OH」	
	兩性	
	氧化胺 「-NHCO-」	
	胺基酸 「-N+(R) ₂ -RCO ₂ -」	

(三)、界面活性劑的構造與界面活性

界面活性劑的性質依據親水基的種類不同、疎水基的構造、或疎水基上結合之親水基的數目、或位置的不同,其所具備的機能性質也有所不同。界面活性劑的最基本的性質如起泡、乳化、濕潤、洗淨等機能性有密切的關係,界面活性劑依據使用的用途而有不同的化學物質之名稱,單純促使物質溶解之界面活性劑稱之可溶化劑、促使發生乳化的界面活性劑稱之乳化劑、促使塗料分散的界面活性劑稱之分散劑等。

界面活性劑對溶液的表面(界面)張力的重要影響因子有二,其一為隨著界面活性劑的濃度而增加表面張力降低的程度。其二則與界面活性劑的濃度無關,但表面張力能夠下降到何種範圍。與前者有關的,若親水基相同變化疎水基、相同疎水基但變化親水鏈長,界面活性劑的親水性的增加越大則臨界微胞濃度(Critical micelle concentration; CMC)變大,但對表面張力降低不大。與後

者有關的是界面活性劑的構造類似時,若增加疎水基的側鏈、親水基的位置自疎水基鏈由末端移到中央,則隨 CMC 的增大表面張力有顯著的降低。做為洗滌用的洗劑時其起泡性佳則一般常被認為是洗淨力優劣的指標,與污垢掉的難易有關,但是實際上起泡的現象為氣/液、液/液、或固/液等界面的現象,與洗淨力間沒有直接的關係。相反的,在清洗時、或排水時可能會產生障礙。

疎水基的碳氫鏈越長、側鏈越少、親水基越在末端之界面活性劑,界面活性劑分子與界面呈垂直配向可以形成安定的吸著膜期起泡性優。與此相對的,疎水基短、側鏈多者、或 2 個以上的親水基如在疎水基的兩端等而呈寬廣的分布,界面活性劑分子的親水基占有寬廣面積者、在界面呈水平的配向者其起泡差,其不易發泡是因為親水基大之故。

界面活性劑的重要性質洗淨力、濕潤、乳化等之間有密接的關係,在分子構造上,濕潤與乳化/洗淨呈逆相關。界面活性劑的疎水基為直鏈狀,親水基在疎水基的端部者

具優良的乳化或洗淨機能。親水性大者為 O/W 型乳化，親水性小者為 W/O 型乳化。疎水基短者、或側鏈多者，或親水基在疎水基的中央、或疎水基與多數的親水基結合者，具有優越的濕潤性。濕潤性大的界面活性劑，容易在界面水平形成吸著膜，其形狀與撥水性的界面活性劑之基本構造類似。上述兩者的狀況，在固體表面所形成之吸著膜呈相反，換句話說，膜的表面上呈現界面活性劑的疎

水基，或呈現親水基的不同(如表2)。

烷基苯磺酸鹽(Alkylbenzene sulfonate：ABS) 具有苯環的界面活性劑其親水基的位置存在有三種類型。鄰位(ortho-)型的濕潤性最佳，對位型(para-)型最差。乳化力洗淨力等則以對位型最大，鄰位(ortho-)型最小，間位型(meta-)的性質則介於兩者之間(井上&彦田，1991)。

表 2. 界面活性劑的構造與界面活性的相關 (井上&彦田，1991)

	濕潤性大	中等特性	洗淨力、乳化力、起泡性大
側鏈的位置不同 (全疎水基的碳數目相同)			
苯環中親水基的位置不同			
	鄰位(ortho-)	間位 (meta-)	對位 (para-)
疎水基大小的不同 親水基相同	短	中	長
親水基大小的不同 疎水基鏈的長度相同	大	中	小
親水基的位置不同 疎水基鏈的長度相同	分子鍊的中央		分子鍊的端部
苯環與奈環的不同 親水基相同疎水基鏈的碳數相同			
疎水基的碳鏈數不同 (全疎水基的碳數目相同)			
長疎水基鏈中固定位置有親水基 存在的高分子活性劑			
疎水基的兩端有親水基存在之 活性劑			

●：親水基， R—：疎水基

二、微胞的形成及臨界微胞濃度 (CMC)

微胞 (Micelle) 是甚麼？臨界微胞濃度又是代表什麼意義？臨界微胞濃度是指微胞形成時的臨界濃度 (C.M.C) 稱之。如前述，界面活性劑單獨在水中存在時

被周圍的水分子圍繞因此親油性基的不安定。因此為了使親油性基安定化，界面活性劑在水/空氣的界面、水/油的界面、水/固體基質等的界面上吸著。但是界面活性劑的濃度更高時，隨著在水中不安定的界面活性劑增加則界面活性劑的分子間會產生凝集的現象而變為安定。界面活性劑

分子間在水中的安定化、而呈並列的狀態即為「微胞」。「微胞」可能是 ①. 界面活性劑的集合體、②. 染料的集合體、③. 纖維素之高分子結晶領域與非結晶領域行程之結晶領域等所形成，如水溶性界面活性劑及油溶性界面活性微胞

及逆微胞的形成及微胞的三次元構造如 (圖 5)(圖 6)。

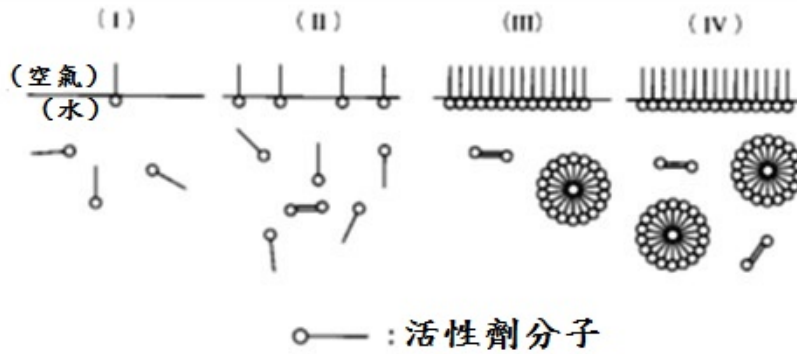


圖 5. 界面活性劑水溶液的濃度與溶存狀態的相關及微胞的形成之過程 (高橋 et al., 1974)

界面活性劑的濃度與各濃度下在溶液中溶存的狀態

(I). 低濃度下在氣/水界面上形成單分子膜。 (II). 溶液中集合體的形成

(III). 溶液的性質有很大的變化。 (IV). 微胞的形成，微胞的大小不變但數目增加

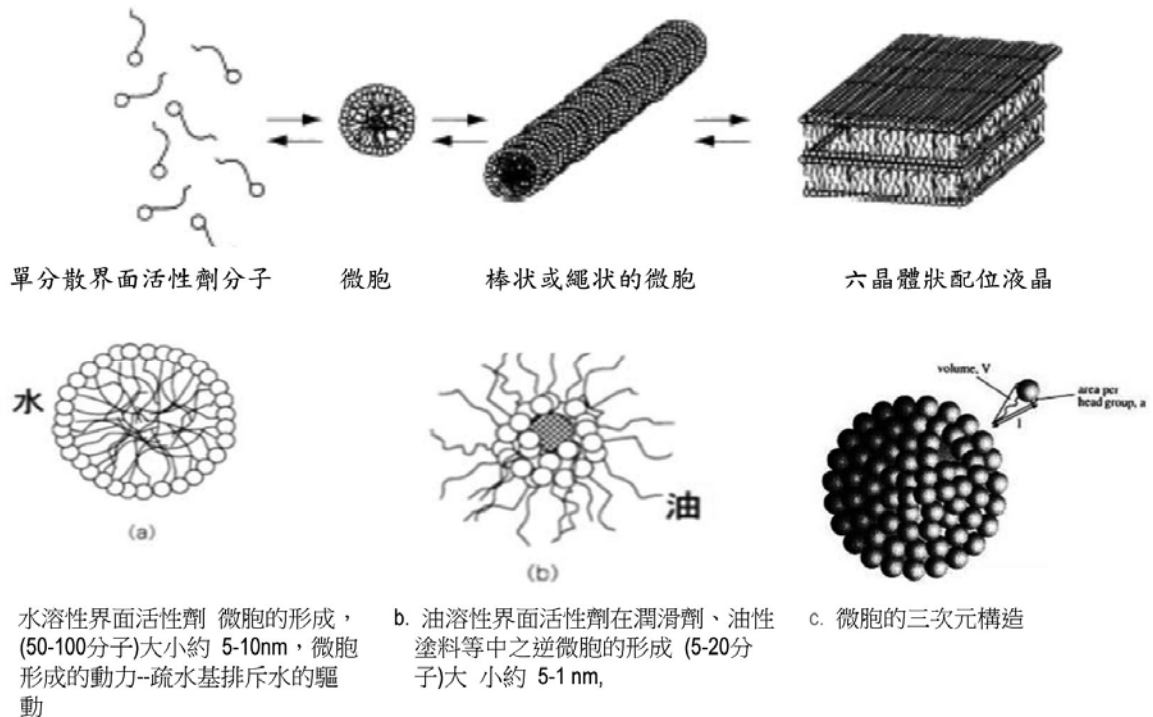


圖 6. 水溶性界面活性劑及油溶性界面活性微胞及逆微胞的形成及微胞的三次元構造(鈴木，1990)

微胞或微膠粒 (Micelle) 是指的是界面活性劑在溶液中的濃度超過某一臨界值後，其分子或離子會自動締合生成膠體形態，並呈現為球狀、柱狀、碟狀及層狀的微膠體粒子。當界面活性劑的濃度繼續增加，溶液內的界面活性劑分子中的長鏈親油性基會藉由分子間吸引力而相互締合結構成團，而親水性基團則會與水分子吸引而轉向水中而形成聚集體，當界面活性劑溶液的濃度達到一定濃度後微胞或微膠粒) 開始形成 (如圖 5、圖 6 所示)，其形成的機制及步驟為 (1).界面活性劑在水中。(2).低濃度氣/水界面形成單分子膜。(3).溶液中集合體的形成。(4).溶液性質開始使有較大的變化(微胞的形成)。(5). 微胞的大小不變、但數量增加。(6). 微胞形態變化。

微胞是因界面活性劑形成的集合體，臨界微胞濃度 (C.M.C)是依據界面活性劑的構造，在特定濃度下形成。C.M.C 是與微胞共存水溶液中溶解之界面活性劑的平衡濃度，超過 C.M.C以上時，即使提高界面活性劑的濃度對溶解之界面活性劑濃度也不會有太大的變化。因此，在 C.M.C 以上的濃度則微胞的濃度上昇。此時形成 1 個微胞的界面活性劑的數目數 (彙合數) 換句話說，微胞的大小、與形態是系統中自由能最低的安定狀態。通常首先形成球狀的微胞，其數目增加則其彙合數目增大、保持球狀的微胞是疎水基的樹目呈幾何性的增加有其限度，因此變化成棒狀或進一步成長繩狀或分歧狀的微胞 (圖7)。如此微胞濃度的增加或形狀的變化因此微胞在水中無法自由轉動，微胞與微胞間的相互作用或絡合，導致粘度的上昇或

膠化等溶液性質上的變化。這種微胞的形狀上的變化，依據界面活性劑的分子構與共存物質間的相互作用決定 (圖 7)(圖 8) (阿部 et al., 2010)。因此，藉由了解微胞的形態、或大小與界面活性劑的分子構造或添加物質可以預測界面活性劑溶液的性質 (阿部 et al., 2010)。

界面活性劑在不超過 CMC 以上的濃度時則其各種作用 (包含洗淨作用) 無法充分發揮，CMC 可以做為界面活性劑最低的必要濃度之指標。界面活性劑的微胞中一般最為常知的是如圖 5 所示，親油性基向內側、親水性基向外側並排如球形狀，形成球狀時稱之球狀微胞。再提高界面活性劑濃度則形成棒狀微胞、更高的高濃度則形成層狀微胞等如圖 6 等所示，均是因界面活性劑的親油性基間互相凝集，形成安定的親油性的環境，由親水(油)性基與水分子接觸，換句話說，使得與水(油性溶劑)親和性差的親油(水)性基部會與水(油性溶劑)分子接觸的配向。在形成微胞(逆微胞)的濃度與界面活性劑的各種作用有密切的關係，比形成微胞濃度有較高、或低的濃度時，界面活性劑的狀態及機能均有很大的變化，例如，考量界面活性劑的洗淨作用在較臨界微胞濃度低的濃度下，洗劑的洗淨能力低，無法得到滿意的洗淨效果，因此高於臨界微胞濃度以上濃度是必要條件。濃度越高形成的微胞也越多越大。當微胞開始形成時的界面活性劑濃度就稱為臨界濃度，而使用界面活性劑時必須超過 C.M.C 值 才能充分發揮乳化、及洗淨的性能 (如圖 9)。

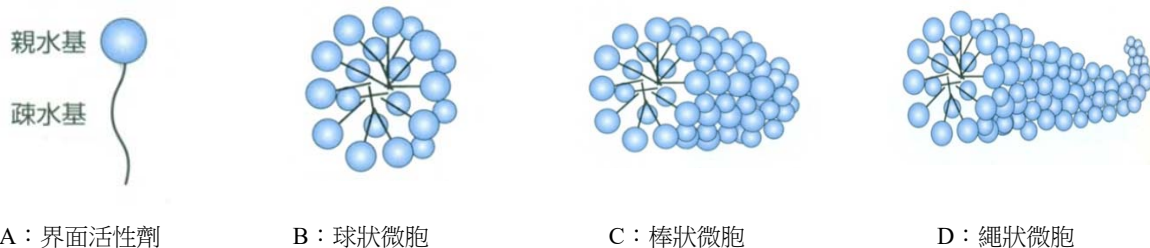


圖 7. 微胞的形狀隨界面活性劑的分子構造及濃度變化 (阿部 et al., 2010)

另外、與臨界微胞濃度有關被討論很多的就是表面張力。如圖 9 所示，隨著界面活性劑濃度的增高，表面張力隨之降低、在某個濃度下達到一定值、超過此濃度則表面張力幾乎不會變化。此表面張力在一特定點與臨界微胞濃

度一致。圖 9 的界面活性劑濃度與表面張力間成對數之相關。橫軸之濃度以對數畫圖則表面張力的迴歸線可以畫成直線狀，隨濃度的提高表面張力呈線性下降 (日本乳化劑株式會社，2008)。

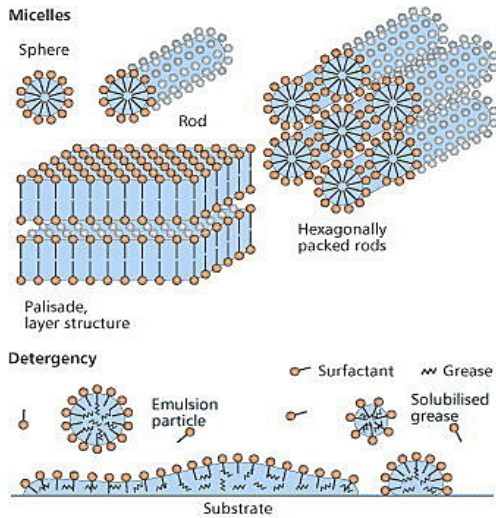


圖 8. 微胞的形狀與界面活性劑界面性能的發揮

界面活性劑分子由於界面活性劑的作用，開始形成各種分子的集合體，如在界面形成膜狀集合體（界面吸著），在溶液中與其他溶液中形成各種集合體（吸著結合、微胞）形成的現象。圖 10 為依據界面的種類、次元、共存的物質等所彙整出的各種集合的方式（鈴木，1990）。實際上，如添加界面活性劑進行洗淨時，被要求必須使界面活性劑吸著在污垢上，此時必須注意的是污垢自基質上被拉開，且將污垢分散微細化則增大污垢的表面積，因此有必要補給界面活性劑使其在新形成的界面吸著。因此，在洗液中設計必須有補給界面活性劑的機制，在界面活性劑補給的機制中微胞扮演重要的角色。提供洗淨等作用單讀使用的是遊離之界面活性劑，此遊離界面活性劑是由既存的微胞分解來補充。

實際上，微胞的形態為集合與離散重複變動的動態的狀態存在、無論在那一狀態洗液中均必須有充分的微胞含量、才能充分發揮界面活性劑的作用。一般洗劑添加量添加再多也無法提高洗淨效果，使用規定標準以上的使用濃度洗劑會被認為是浪費的行為。這是由於超過臨界微胞濃度也無法進一步提高界面活性能之故。實際上必須依據污垢的種類，提高界面活性劑濃度以提高洗淨性、整體而言，只要達到臨界微胞濃度以上濃度對洗淨性沒有太大的變化。市售洗劑的標準指標濃度基本的設定值若設定在臨界微胞濃度，被污垢或被洗物吸著而加入損失的界面活性劑

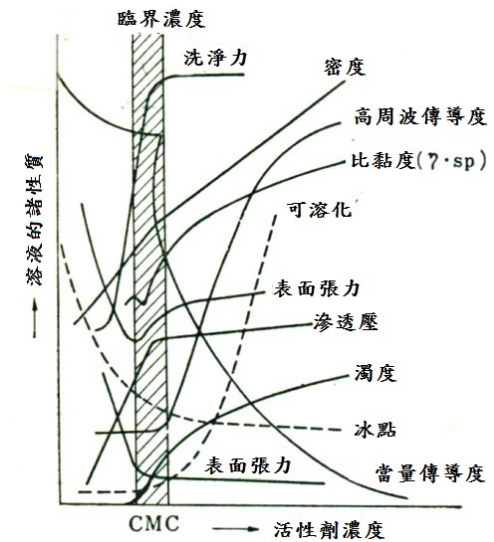


圖 9. 界面活性劑水溶液的濃度對諸性能的影響
(日本乳化劑株式會社，2008) (高橋 et al., 1974)

濃度。一般，常將臨界微胞濃度的 2 倍 左右設定為標準使用濃度者很多。另外，臨界微胞濃度會受電解質的存在、溫度等的影響。若具有界面活性劑的離子有相反(配對)電荷的電解質存在，則會降低臨界微胞濃度，提高溫度的同時臨界微胞濃度也會變高。

三、界面活性劑的種類

界面活性劑具有親水性基及親油性基兩種親和性基的物質，其分類中包含多種及多樣的化學構造物質。界面活性劑的種類很多，大多數的界面活性劑分子為如火柴棒狀。火柴棒的頭部是與水溶液混合的親水基，軸的部分與油容易混合的親油基或稱之疎水基。親水基的種類有很多種類有時也有複數的親水基、親油基則是有許多不同種類，因此界面活性劑由各種不同的親水基、疎水基的組合因而有各種不同的性質。其主要的分類的方法可大分為下列三類。(1)最基本的分類方法為由親水基、疎水基的性質分類的方法。(2)第二種分類的方法為以界面活性劑的分子形態的分類法。以分子的形態分類中特別是疎水基為何種形態的基本分類。以基本單位的分子連結火柴棒的高分子狀、或是以二親水基及具有 2 支疎水基的雙子星狀的界面活性劑如表 3。(3)第三種是由界面活性劑的來源分類即天然界面活性劑、或經過人工合成之分子設計之界面活性劑如表 4，或是上述兩類混合的組合的多數界面活性劑。

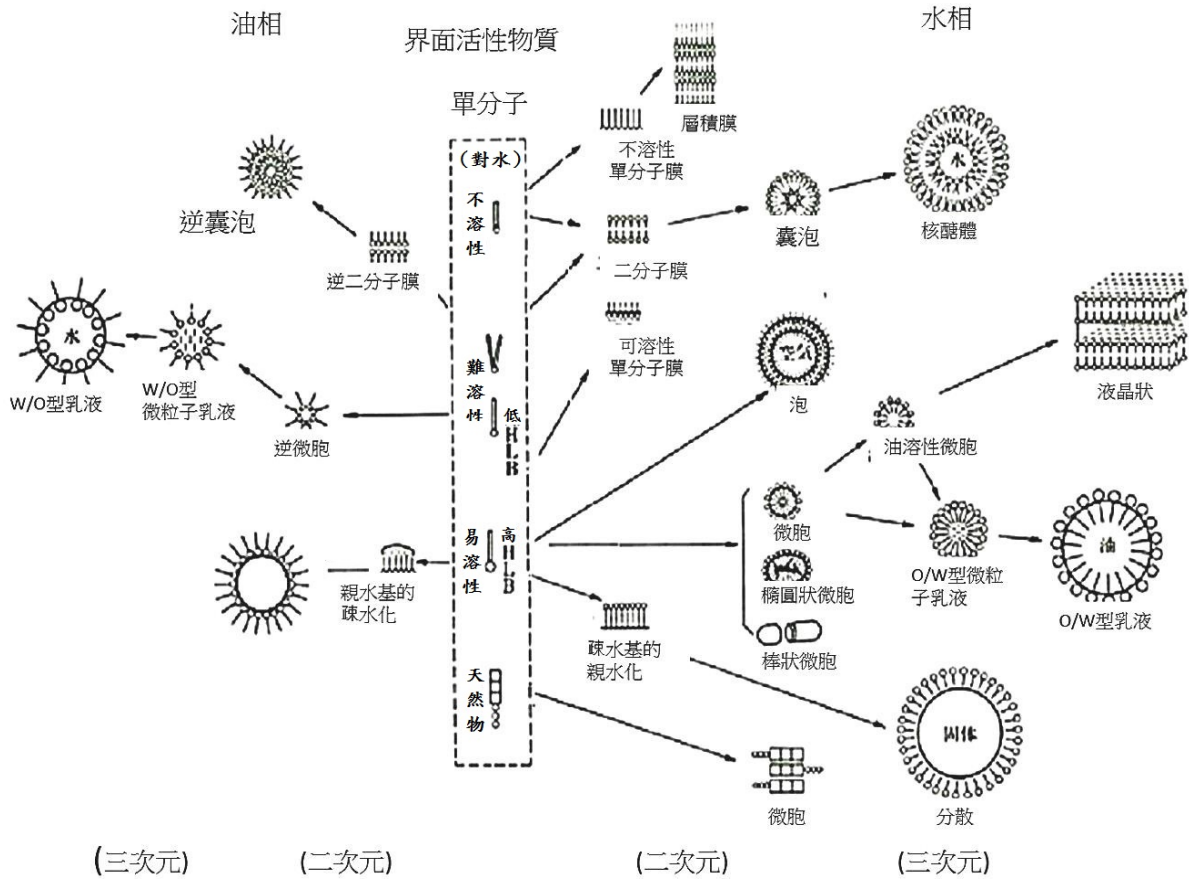


圖 10. 界面活性劑的各種集合方式(鈴木, 1990)

表 3. 界面活性劑以分子形態的分類(阿部 et al., 2010)

直鏈型	雙子型	嵌段聚合物型
<p>親油基 (疎水基) 親水基</p>	<p>連結基</p>	<p>$(\text{---})_m (\text{---})_n$</p>

表 4. 界面活性劑以構成材料的分類 (阿部 et al., 2010)

界面活性劑	親油基	親水基
天然類	天然脂肪酸 天然固醇類	天然羧酸 天然胺基酸 糖類 等
天然與合成混合類	天然 合成	
合成類	石油(石蠟)類 芳香族類 矽利康類 氟素類	羧酸類 胺類 聚氧乙烯類 多元醇類等

本節以最基本的分類方法為由親水基、疎水基的性質分類的方法。依序介紹說明陰離子性界面活性劑、陽離子

性界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子性界面活性劑等 4 類界面活性劑，表 5 為代表性界面活性劑的化學式。

表 5. 代表性界面活性劑的化學式 (井上及彥四，1991)

界面活性劑	化學式	材料
陰離子性界面活性劑		
脂肪酸鹽 (Soap)	$C_{11}H_{23}COONa$	油脂
α -磺酸基脂肪酸酯 (α -sulfonic fatty acid ester ; α -SFE)	$C_{10}H_{21}-CH(SO_3Na)COOCH_3$	油脂、石油
烷基苯磺酸鹽 (Alkylbenzene sulfonate ; ABS)	$C_{12}H_{25}-(C_6H_4)SO_3Na$	油脂、石油
烷基磺酸鹽 (Alkyl sulfonate ; AS)	$C_{12}H_{25}-OSO_3Na$	石油
高碳醇類 (SDS)		石油
烷基聚氧乙烯醚硫酸鹽 (Polyoxyethylene alkyl ether sulfate ; AES)(AES)	$C_{12}H_{25}-O(CH_2CH_2O)_3SO_3Na$	油脂、石油
非離子性界面活性劑		
脂肪酸二乙醇醯胺 (Fatty acid diethanolamide)	$C_{11}H_{23}-CON(CH_2CH_2OH)_2$	油脂、石油
聚氧乙烯烷基醚 (Polyoxyethylene alkyl ether ; AE)	$C_{12}H_{25}-O(CH_2CH_2O)_8H$	油脂、石油
聚氧乙烯烷基酚醚 (Polyethylene alkyl phenyl ether ; APE)	$C_9H_{19}-(C_6H_4)O(CH_2CH_2O)_8H$	油脂、石油
陽離子性界面活性劑		
烷基三甲基苯甲基胺鹽 (Alkyl trimethyl benzyl ammonium salt)	$C_{12}H_{25}-N^+(CH_3)_3 \cdot Cl^-$	油脂、石油
二烷基二甲基胺鹽 (Dialkyl dimethyl ammonium salt)	$C_{12}H_{25}-N^+(C_8H_{17})(CH_3)_2 \cdot Cl^-$	油脂、石油
烷基吡啶氯化物 (Alkylpyridinium chloride)	$C_{12}H_{25}-(N+C_5H_5) \cdot Cl^-$	油脂、石油
兩性界面活性劑		
烷基甜菜鹼 Alkylcarboxybetaine	$C_{12}H_{25}-N^+(CH_3)_2 \cdot CH_2COO^-$	

(一)、陰離子性界面活性劑

陰離子性界面活性劑是指在水溶液中界面活性劑本身呈陰離子性(Anionic)(如圖11)。如肥皂類界面活性劑等。自古以來有多種類陰離子性洗劑被開發出，加上合成洗劑、或洗髮精等其使用量約占全界面活性劑的 1/3。

1. 脂肪酸鹽 (Fatty acid sodium salt ; Soap)如 $C_{11}H_{23}-COONa$

脂肪酸 (R-COOH) 的鈉鹽、或鉀鹽，分子式以 R-COONa、R-COOK 表示之。除此之外也包含脂肪酸乙醇胺鹽 (Fatty acid ethanolamine salt)、或脂肪酸三乙醇胺鹽 (Fatty acid triethanolamine salt) 等。

註：* monoethanol amine : $H_2N-CH_2CH_2OH$ 、
* triethanol amine : $N-(CH_2CH_2OH)_3$

2. 烷基苯磺酸鹽 (Alkylbenzene sulfonate ABS,) 如 $C_{12}H_{25}-(C_6H_4)SO_3Na$

一般烷基苯磺酸鹽為直鏈型烷基苯磺酸鹽 (Linear Alkylbenzene Sulfonate ; 略稱 LAS)。直鏈型以外尚有具側鏈之直鏈型，但此型者之生物可分解性低，容易在污水處理場、或在河川等引起發泡等問題目前不常使用。烷基苯磺酸鹽略稱為 ABS，廣義的分類上常稱之直鏈型 ABS，一般也包含具側鏈之直鏈型，在讀取文章或規定時必須注意。

註：* 分子式苯環構造若以 [benzene] 表示，則其代號為 R-[benzene]-SO₃Na。一般為鈉鹽但也有鉀鹽、或銦鹽。

3. 高碳醇硫酸酯鹽 (Higher fatty alcohol sulfate) 或高碳烷基磺酸鹽(Higher alkyl sulfate ; AS) $C_{12}H_{25}-OSO_3Na$

一般醇以 R-OH 表示之物質的總稱，醇的修飾語高

碳、或低碳等用語與碳素的數目有關，高碳醇是指碳素數約 12 或以上的醇類。高碳醇硫酸酯鹽一般稱之高碳醇硫酸鹽 (Higher Alkyl Sulfates, 略稱 AS)、或高碳脂肪醇硫酸鹽 (Higher fatty alcohol sulfate) 等，鈉鹽的一般式以 R-O-SO₃Na 表示之，碳素數12者常被應用，稱之正十二烷基硫酸鈉 (n-Dodecyl sodium sulfate)。

4. 烷基聚氧乙烯醚硫酸鹽 (Polyoxyethylene alkyl ether sulfate ; AES) 如 C₁₂H₂₅-O(CH₂CH₂O)₃SO₃Na

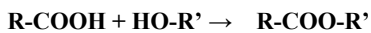
醇基乙氧基硫酸鈉鹽 (Alcohol Ethoxy Sulfates ; 略稱 AES) 或稱之烷基乙氧基硫酸鈉鹽 (alkyl Ethoxy Sulfates)。分子式以下式表示之 R-O-(CH₂CH₂O)_n-SO₃Na，常做為洗髮精或廚房用洗劑的成分使用。以高碳醇為原料製造因此常與高碳醇硫酸鹽同時被稱歸類在「高碳醇類」界面活性劑。

5. α-磺酸基脂肪酸酯 (α-sulfonic fatty acid ester ; α-SF) 分子式以下式表示之 如 C₁₀H₂₁-CH(SO₃Na)-COOCH₃

由脂肪酸 R-COOH 為基本原料製備成之界面活性劑，也與肥皂同樣的被歸類在脂肪酸類界面活性劑。分子式以下式表示之 R-CH(-SO₃Na)-COOCH₃

註：在化學命名法中α- 包含有很多種的意義，用於表示開環有機化合物的碳素位置，與官能基（如「-COOH」基）結合碳素之順序如 α、β、γ 等。因此「α-sulfonic」是表示與羧基結合之 α 位置碳素上有磺酸基「-SO₃Na」結合。

酯、酸、與醇之間的關係如下式的反應。



羧酸(R-COOH) 與甲醇(CH₃OH)反應，則形成脂肪酸甲基酯 (Fatty acid methyl ester)。因此命名為α-磺酸基脂肪酸甲基酯。但是只是將脂肪酸特性的羧基(COOH)變成甲基酯 (-COO-CH₃)，則原有在鹼性水溶液中解離形成鈉鹽 (-COONa) 的性質則變無，因此代替的在 α 位置的碳素上接上磺酸基 (-SO₃Na)以做為具親水性基的功能，即賦與它具有與肥皂、及其他的陰離子性界面活性劑相近的性質，為一種具洗淨能力、及生物可分解性等性質均優的界面活性劑。

6. α- 烯烴磺酸鹽 (α-olefin sulfonate)

烯烴 (Olefin) 為烯(Alkene) 的別名。烯烴類為烷烴類 (Alkane)(C_nH_{2n+2})加入雙鍵者 以 C_nH_{2n} 表示者稱之。α-烯烴 (α-olefin) 則為其分子式末端結構具有雙鍵的烷烴者稱之，即可以用 R-CH=CH₂ 表示之構造。因此，α-烯烴磺酸鹽的分子式可以用 R-CH=CH-SO₃Na 表示之，一般式為 R-CH=CH-(CH₂)_n-SO₃Na。實際上，在反應過程中由於鍵結的轉移，可能與其變化型如 (R-CH(-OH)-(CH₂)_n-SO₃Na) 共存。具側鏈之直鏈型烷基苯磺酸鹽 (具側鏈之直鏈型 ABS) 被最常使用排除對象以後的替代產品應用。具有與 LAS 相同或以上的洗淨能力，且具較 LAS 有較佳的生物可分解性，最近也有被應用為替代 α-磺酸基脂肪酸酯(α-SF)的趨勢。

7. 單烷基磷酸鹽酯 (Mono alkyl phosphate ; MAP)

磷酸 (H₃PO₄) 的 P 原子在分子的中心、其中 1 個為安定氧 (O) 原子，另外的 3 個氧 原子分別各帶 1 價的陰離子性，合計為 3 價陰離子性，與 3 個 H⁺ 呈平衡態。磷酸的 3 個帶陰電性離子性 O 原子的位置上分別與 R、H、Na (或 K) 等結合。本類活性劑的化學式可以用下式表示之 R-OPO(-OH)ONa，是一種對皮膚損傷小的界面活性劑，一般常應用為化妝品、或沐浴用的洗潔劑。

8. 烷基磺酸鈉鹽 (sodium alkanesulfonate ; SAS)

烷烴即為飽合碳化氫，SAS 即為飽和碳化氫磺酸鹽。因此，本類活性劑的化學式可以用下式表示，R-SO₃Na 其構造 與 AS 類似，AS 的原料為高碳醇、SAS 的原料為烷烴，兩者的製造工程完全不同。不具直鏈烷基硫酸鹽 LAS 或 AS 等界面活性劑類似的特性，不常被應用為一般性的洗劑。

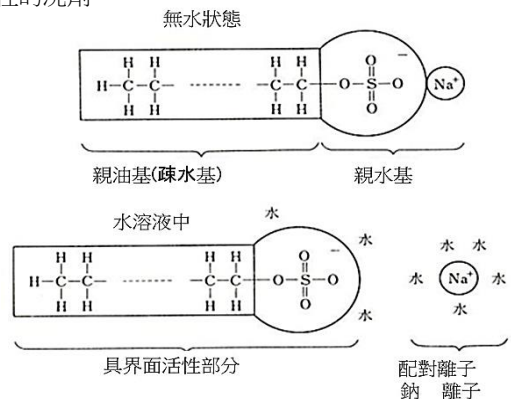


圖 11. 陰離子性界面活性劑的化學構造(井上&彥田,1991)

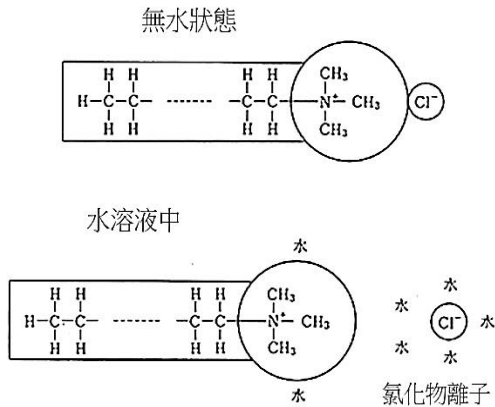


圖 12. 陽離子性界面活性劑的化學構造

(井上&彥田, 1991)

(二)、陽離子性界面活性劑

陽離子性界面活性劑是指界面活性劑在水溶液中呈陽離子性者稱之(如圖12)。陽離子性界面活性劑一般很容易吸著在帶負電的固體表面而賦與具柔軟性、帶電防止性、殺菌性等性質。依構造分類為胺鹽類、與 4 級氨鹽類等。4 級氨鹽類界面活性劑常作為纖維柔軟劑、毛髮潤濕基劑、或殺菌劑使用。

1. 烷基三甲基氨鹽 (Alkyltrimethylammonium salt)

氨鹽具 (NH_4^+) ，其中的 4 個 H 原子如被 4 個碳化氫置換者稱之 4 級氨鹽，烷基三甲基氨鹽是指被一個親油性基的主鏈之烷基 (Alkyl)、3 個甲基 (CH_3) 置換的氮構造、與氯、或溴陰離子成配對離子性鹽，其化學式為 $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ ，可以應用為洗髮潤濕精、或帶電防止劑的材料。

2. 二烷基二甲基氨鹽 (Dialkyl dimethyl ammonium salt)

具有兩個親油性基主鏈、兩個甲基之胺鹽，化學式可以用 $\text{R}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}^-$ 表示之，可以應用為洗髮潤濕精、或帶電防止劑的材料。雙(氫化牛油)二甲基氯化胺 (bis (Hydrogenated tallow alkyl) di-methyl ammonium chloride ; DAC 或 HTDMAC)。

註：本類被 PRTR 法指定為污染物排放和轉移登記註冊 (Pollutant Release and Transfer Register) 之對象物質。

3. 烷基二甲基苯甲氨鹽 (Alkyl dimethyl benzyl ammonium salt)

具有一個親油性基主鏈、2 個甲基、及一個苯甲基 ($-\text{CH}_2\text{-[benzene]}$) 之氨鹽，化學式可以用下式表示之， $\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_2(-\text{CH}_2\text{-[benzene]}) \cdot \text{Cl}^-$ 。如苯扎氯氨 (Benzalkonium chloride ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{R} \cdot \text{Cl}^-$ ， $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17} \sim \text{C}_{18}\text{H}_{37}$) 可以應用為殺菌/消毒劑、或洗髮潤濕精的材料。

4. 胺鹽類(Amine salt)

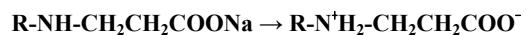
胺基上的 H 被 1 個以上的碳化氫置換稱之，H 原子 1 個被置換者稱之 1 級胺、H 原子 2 個被置換者稱之 2 級胺、H 原子 3 個被置換者稱之 3 級胺。下式顯示一級胺的醋酸鹽 $[\text{R-NH}_3]^+ \cdot [\text{CH}_3\text{COO}]^-$ 。常被應用者為 N- 甲基二羥乙基胺脂肪酸酯鹽酸鹽 (N-methylbis-hydroxyethylamine fatty acid ester hydrochloride salt) 其構造為 $(\text{R-COO-CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3 \cdot \text{HCl}$ 。

(三)、兩性界面活性劑

兩性界面活性劑是因水溶液的 pH 使界面活性劑本身產生呈陰離子性、陽離子性、陰離子性、或陽離子性的共存狀態 (如圖13)，一般常使用者幾乎為氨基酸型，可以再分類為氨基酸型、與甜菜鹼型，後者對皮膚或眼睛刺激性小，被廣泛的應用在提升洗淨性、起泡性的補助藥劑，主要包含下述的各種界面活性劑。

1. 烷基胺脂肪酸鹽 (Alkyl amine fatty acid salts)

一般稱之烷基胺型的兩性界面活性劑，為具有如氨基酸型兩性界面活性劑，如 N-烷基-β-丙氨酸(N-alkyl-β-alanine)。



因是一種弱酸、弱鹽基型的界面活性劑，因此會因 pH 的不同而變化其離子性。酸性下呈陽離子性、但鹼性下呈陰離子性、在等電點附近則呈兩性(雙離子性)，一般在洗髮精、殺菌劑、帶電防止劑、柔軟劑等領域上應用。

2. 烷基甜菜鹼 (Alkylbetaine)

英文名 Alkylcarboxybetaine、對皮膚、或眼睛低刺激性，同時具高起泡、與其他種類的界面活性劑相容性佳為

其特色，在酸性下呈陽離子性、中性以上的 pH 下則呈兩性。一般的構造如下式 $R-N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ 。

3. 烷基胺氧化物 (Alkylamine oxide)

為了提高起泡力或洗淨性，同時也為了防止造成手變粗糙的原因，即防止蛋白質變質在廚房用洗劑等液體洗劑中所添加之配合成分。一般產品的化學構造如下式。 $R-N+(CH_3)_2O$ ，R 結構為 C_{12} 的十二烷基二甲基氧化胺 (N,N-dimethyl-dodecylamine N-oxide 為代表性的產品，

註：本類被 PRTR 法指定為污染物排放和轉移登記註冊之對象物質中的第一類指定化學物質 (PRTR 1；Pollutant Release and Transfer Register) 的第 166 號指定化學物質。

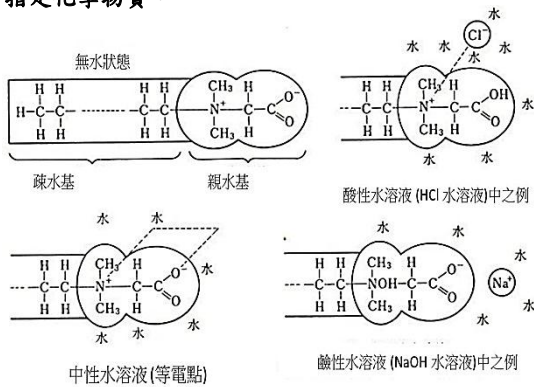


圖13. 兩性界面活性劑的化學構造

(井上&彥田, 1991)

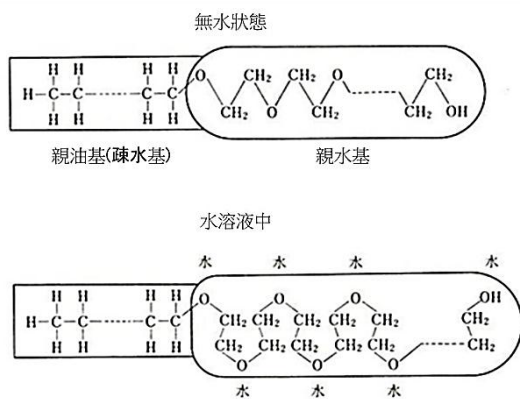


圖14. 非離子性界面活性劑的化學構造

(井上&彥田, 1991)

(四)、非離子性界面活性劑

非離子性界面活性劑 (Nonionic Surfactant)，被水溶解

也不呈離子性，包含以下的各種界面活性劑 (如圖14)。具有使用的簡便性、及具滲透性、乳化/分散性、洗淨性等之性能面特色，近年非離子性界面活性劑的使用量急劇增加，與陰離子性界面活性劑並列為主力的界面活性劑。依據分子內的主要結合的方式將其分類為醚型、酯型、酯/醚型及其他等幾類。

1. 聚氧乙烯烷基醚 (Polyoxyethylene alkyl ether；AE)

此類界面活性劑也被稱為又稱為醇聚氧乙烯醚 (Alcohol Ethoxylates, 略稱 AE) 類界面活性劑。分子構造可顯示為 $R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ ，由於「 $-CH_2CH_2O-$ 」構造的存在而具親水性。非離子性界面活性劑分類中使用量最大，由親油性基、親水性基的平衡 (HLB；Hydrophilic lipophilic balance) 可生產具大幅度變化的產品，適用非常多樣的用途。做為洗淨用之與陰離子性界面活性劑的直鏈烷基苯磺酸鹽 (LAS) 為目前主要應用的界面活性劑。

2. 聚氧乙烯烷基酚醚 (Polyoxyethylene alkyl phenyl ether)

也被稱為烷基酚聚氧乙烯醚 (Alkylphenol Polyethoxylates, 略稱 APE)，其分子式為 $R-[benzene]-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ 表示之。烷基酚 (Alkyl Phenol) 是在苯環上接上烷基與經基其分子式為 $R-[benzene]-OH$ ，是製造 APE 時的原料，另外、APE 被微生物分解使所生成之中間產物會在環境中殘留，且烷基酚具有環境賀爾蒙的作用，會產生很多的問題。APE 具優洗淨力，是工產業洗淨使用最重要的界面活性劑，目前因烷基酚原因影響 APE 的使用，在世界上的使用量急遽的減少。

3. 烷基糖苷 (alkylglycoside；AG)

糖苷是指葡萄糖的氫氧基與其他化合物型醚鍵結合的總稱，烷基糖苷是高碳醇與葡萄糖結合之產品。葡萄糖的分子式的構造以 [glucose] 表示，則分子式可以以 $R-O-[glucose]$ 表示之。本類產品對皮膚的作用等比較溫和，適用於廚房用洗劑等。

4. 聚氧乙烯脂肪酸酯 (Polyoxyethylene fatty acid ester)

聚氧乙烯 (Polyoxyethylene) 與 Polyethylene glycol 為同一構造，因此聚氧乙烯脂肪酸酯英文名為聚乙二醇單硬脂酸酯 (Polyethylene glycol monostearate)、或聚乙二醇雙

硬脂酸酯 (Polyethylene glycol distearate)等名稱稱之。本類界面活性劑是屬於具有低毒性、低刺激性，做為乳化劑、分散劑等在化妝品等領域上使用極多之界面活性劑。英國、美國等國以在食品中添加物聚山梨酯 (Polysorbate) 的許可量為 25 mg/kg/day。與單脂肪酸酯(AE)有類似的分子構造。AE 使用高碳存醇 (R-OH) 為原料而本類活性劑則使用以脂肪酸 (R-COOH) 為原料其分子構造如下式 $R-COO-(CH_2CH_2O)_n-H$ ，雙脂肪酸酯之聚乙二醇 (Polyethylene-glycol) 結構為在兩端的脂肪酸間夾入聚乙二醇構造，分子式為 $R-COO-(CH_2CH_2O)_n-OOC-R$ 。

5. 蔗糖脂肪酸酯 (Sucrose Fatty ester)

脂肪酸 (R-COOH) 與蔗糖形成的酯化合物，蔗糖的分子式的構造以[Sucrose]代表，則蔗糖脂肪酸酯的分子式則為 $R-COO-[Sucrose]$ 。常做為食品添加物之界面活性劑對人體的影響、對環境的影響等具極高安全性。

6. 聚山梨醇脂肪酸酯 (Sorbitan-fatty acid ester)

葡萄糖或果糖等還原得到山梨糖醇 (Sorbitol) (別名：Glucitol)，經分子內脫水形成 5 圓環或 6 圓環的環狀構造稱之山梨醇 (Sorbitan)，因此山梨醇基本上屬於糖類的一種。脂肪酸與山梨醇形成山梨醇脂肪酸酯。山梨醇以 [Sorbitan] 代表則其分子式為 $R-COO-[Sorbitan]$ 。常做為食品添加物，被認為是高安全性的乳化劑/分散劑。

7. 聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯 (Polyoxyethylene Sorbitan-fatty acid ester)

聚山梨醇 (Sorbitan) 脂肪酸酯經附加反應接上氧乙烯 (ethylene oxide)，聚山梨醇以[Sorbitan]表示，其分子式為 $R-COO-[Sorbitan]-((CH_2CH_2O)_n-H)_m$ ($m = 1\sim3$)。因具具氧乙烯附加所以其較聚山梨醇脂肪酸酯的親水性隨親水性基的增加而變大，是一種安全性高的界面活性劑可做为乳化劑等使用。

8. 脂肪酸烷基醇醯胺(Fatty Alkanol Amide)

烷基醇是指非環式飽和碳氫中的 1 個或複數個氫被氫氧基置換的生成物，也被稱為飽和醇 (Saturatedalcohol)、石蠟(Paraffin alcohol)等。醯胺(Amide)是指氮 (NH_3) 中的氮原子被其他原子或官能基置換者。因此，脂肪酸烷基醇醯胺是以 N 為中心，「R-CO-」，與

「 $-CH_2CH_2OH-$ 」置換兩個氫，其化學式的構造則以 $R-CO-N(CH_2CH_2OH)_2$ 表示之。可以應用為洗髮精、廚房用洗劑的增粘劑、增泡劑使用以外也可做为製造毒性低的金屬皂的分散劑使用。

(五)、其他類界面活性劑

最近開發出有分子量大的高分子界面活性劑，或與其他物質的反應性賦與之反應性界面活性劑。或、原本存在於生體內細胞膜等之卵磷脂 (Lecithin)、植物界廣泛分布的皂素 (Saponins) 等也屬於界面活性劑類。

四、界面活性劑的基本性質

(一)、HLB值 (Hydrophile-Lipophile Balance)

界面活性劑分子的結構均由親水性部分和親油性部分所構成。親水性部分之強度比親油性部分強則整個分子中的親水性為水溶性而不溶於油。反之，親油性部分之強度比親水性部分強則分子呈油溶性而不容於水。界面活性劑的 HLB 值不但對界面活性劑之水溶性或油溶性有關，對乳化也有密切的關係，油、水乳化時每一種油都需要有其最適當的 HLB 值的界面活性劑進行乳化，始能製造穩定的乳液。此時，所使用的界面活性劑的 HLB 值稱為此油之需求 HLB 值。而且當進行乳化時所採用的乳化劑常使用一具高 HLB 值及一具低 HLB 值的兩種界面活性劑混合乳化，比使用單一界面活性劑具較佳的效果。界面活性劑混合使用時的 HLB 值可以用算術平均來計算之。

HLB 值是指顯示界面活性劑對水與油(對水不溶之有機化合物)的親和性程度的比值。HLB 值的大小決定界面活性劑的性質或用途。此概念為Atlas Powder Company 的 William Griffin 在 1949 年所提出。HLB 為0~20 的數值，越接近 0 者親油性越高，越接近 20者親水性越高(趙，1999)。依據HLB值的大小可尋求具適當機能之界面活性劑(如圖15)。

(二)、計算及決定 HLB 值的方法(日本乳化劑株式會社，2008)

目前被提案出計算決定 HLB 值的方法有幾種。在界面活性劑的應用中需根據不同目的選擇具備適當親水性、親油性的界面活性劑。

1. ATLAS 法：酯類界面活性劑設定其鹼化價為 S、構成界面活性劑脂肪酸的酸價為 A，HLB 值定義為 $20(1-S/A)$ 。

2. Griffin 法：定義 HLB 值 = $20 \times$ 親水部分的分子量的總和/界面活性劑的分子量。

(1). 對非離子型的表面活性劑，HLB 的計算公式為：

HLB 值 = (親水基的分子量/親水基的分子量+疎水基的分子量) \times 20

如石蠟無親水基，所以 HLB=0；聚乙二醇，全部是親水基，HLB=20。

其餘非離子型表面活性劑的 HLB 值介於 0~20 之間。

(2). 計算含聚氧乙烯基的非離子型表面活性劑的 HLB 值，計算公式為：

計算 7 聚氧乙烯十二醇醚

($C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_7-H$)，的 HLB 值

親水基分子量數 = $16+44 \times 7+1=325$ ，親油基分子量數 = $12 \times 12+1 \times 25=169$

HLB = $[325/169+325] \times 20 = 13$

3. Davis 法：依據官能基決定其基數 (例如：親油性基的甲基或亞甲基等之基數為 0.475、親水性基的氫氧基之基數為 1.9 等，如表 6。

(1). HLB 值定義為 = $7 +$ 親水基的基數的總和 - 親油基基數的總和。

HLB = $7 + \sum H - \sum L$

式中 $\sum H$ ：代表親水基基數總和； $\sum L$ ：代表親油基基數總和。

(2). 計算十二烷基磺酸鈉的 HLB 值。

解：十二烷基磺酸鈉的結構式為 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ，

其中親水基為 $-SO_3Na$ ，親油基為 1 個 $-C H_3$ ，11 個 $-CH_2-$ ，

將相對應的基數帶入公式：

HLB = $7 + \sum H - \sum L = 7 + 11.0 - (11+1) \times 0.475 = 12.3$

(3). 計算油酸鈉 $C_{18}H_{33}COONa$ 的 HLB 值

解：HLB = $7 + \sum H - \sum L = 7 + 19.1 - 17 \times 0.475 = 18.0$

4. 川上法：HLB 值 = $7 + 11.7 \log$ (親水部分分子量的總和/親油部分分子量的總和)

川上氏的 HLB 值 HLB = $7 + 11.7 \log (Mw/Mo)$

親水性基部分的分子量 Mw，親油基的分子量 Mo

5. 界面活性劑混合物的 HLB 值則為各成分 HLB 值的加權平均。

6. 未知 HLB 值的界面活性劑的測定

測定未知 HLB 值的界面活性劑時，以未知 HLB 值的界面活性劑進行定油的乳化作業，(必要時混合添加已知 HLB 的活性劑)、另外以已知 HLB (各種 HLB 值的界面活性劑) 值的幾種界面活性劑進行同種油的乳作業，觀察乳化狀態，乳化狀態相同與已知 HLB 相同者，此時既知活性劑的 HLB 值即為未知活性劑的 HLB 值。但是、除了一般聚氧乙烯 (Polyoxyethylene) 型、聚醚型及上述之複合型非離子性活性劑以外，不能以本法之 HLB 表示。

(二)、乳化油脂類所需界面活性劑之適當 HLB

乳化油脂類時為了到最安定的乳化液，針對所乳化油的種類所需的界面活性劑的 HLB (稱之需求之 HLB)。下表針對乳化各種礦物油類、動物植物油類、醇類的 O/W 型乳化、及 W/O 型乳化所需要界面活性劑之 HLB 彙整做為選擇界面活性劑時的參考依據 (日本乳化劑株式會社 2008)。

(三)、聚乙二醇類非離子性界面活性劑的起雲點

聚乙二醇類 (Polyethylene glycol) 型非離子性活性劑具有分子內醚鍵結，此醚鍵結的酸素原子與水分子間形成鬆散的結合而發揮其親水性，而漸鍵的溶解於水。將此類界面活性劑的水溶液漸漸加熱升溫後，所結合之水分子則漸漸脫離，而漸次的降低親水性而急遽的使全部液體呈白濁狀，變成白濁時的溫度稱之起雲點。起雲點在做為判斷聚乙二醇類非離子性界面活性劑的性質是一非常重要的數值，具在常溫附近的起雲點的非離子性界面活性劑具最優的滲透性。環氧乙烷的附加摩爾數越多，起雲點則會提高到 100℃ 以上，此時添加鹽類則阻害水合而降低起雲點 相反的，添加乙二醇等溶劑則增加可溶化效果而提高起雲點 (如圖 16)。

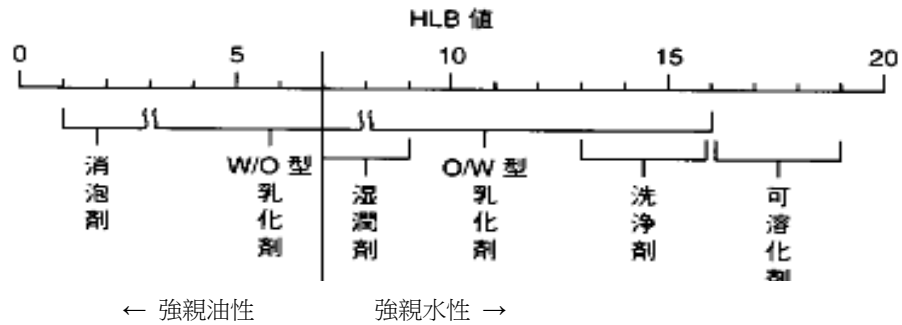
界面活性。

(四)、界面臨界微胞濃度

界面活性劑濃度極薄時呈溶解的離子分散狀態，隨濃度的增加到飽和狀態時，界面活性劑分子急遽的會合形成分子集合體（微胞），隨濃度的增加微胞的數目也隨之增加。微胞的形成的濃度範圍極窄，C.M.C（Critical Micelle Concentration, 略C.M.C）是與微胞共存水溶液中溶解之界面活性劑的平衡濃度，提高界面活性劑的濃度對溶解之界面活性劑水溶液的性質也不會有太大的變化。界面活性劑的C.M.C 隨界面活性劑的種類或組成有很大的差異，另外，也隨溫度、添加物等外在的條件而變化。因為在C.M.C 為境界，界面活性劑的特性有極大的變化，必須因應隨使用目的而調整。另外，一般非離子性活性劑較陰離子性活性劑或陽離子性活性劑其 C.M.C 值較低，在低濃度時即有優越的

(五)、影響界面活性劑特性的因子

界面活性劑的特性受各種因子影響，其因子可大分為界面活性劑的構造因子、及外在因子兩類。在界面活性劑的構造因子中烷基的鏈長是影響特性最大，其次、官能基的種類、或側鏈的種類等皆會影響特性。可以說水溶液中之界面活性皆因由界面活性劑的構造影響。外在應響因子中的pH、電解質、其他界面活性劑等其他特性也會對特性有相當影響。其次，溫度也影響各種特性、另外，界面活性劑的濃度對水溶液的界面特性在 C.M.C 以下的濃度時影響很大，但在 C.M.C 以上的濃度則影響較少。



- HLB值 = 1-3 左右：在水中幾乎不會分散常做為消泡劑等使用。
- HLB值 = 6-8 左右：充分混合在水中分散成濁乳液常做為 w/o 型乳液型乳劑、濕潤劑使用。
- HLB值 = 8-10左右：在水中能安定分散成濁乳液常做為濕潤劑、w/o型乳液型乳劑使用。
- HLB值 = 10-13 左右：在水中溶解成半透明狀常做為 w/o型乳液型乳劑使用。
- HLB值 = 13-16 左右：在水中溶解成透明狀常做為 o/w 型乳液型乳劑、洗淨劑使用。
- HLB值 = 16-19 左右：在水中溶解成透明狀常做為可溶化劑使用。

圖 15. HLB 值的大小的對界面活性劑的性質或應用性質的影響

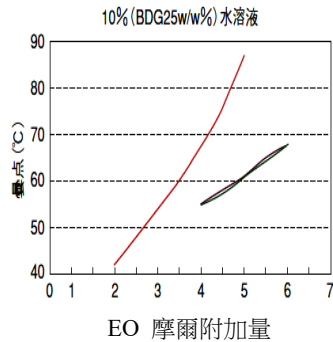
表 6. 親水基和親油基的基數

親水性基	基數	親油性基	基數
-OSO ₃ Na	38.7	-CH-	0.475
-COOK	21.1	-CH ₂ -	0.475
-COONa	19.1	-CH ₃	0.475
-SO ₃ Na	11.0	=CH-	0.475
-COO(R)	2.4	-CF ₂	0.870
酯	2.4	-CF ₃	0.870
-COOH	2.1	C ₆ H ₆	1.662
-OH	1.9	-O-	1.3

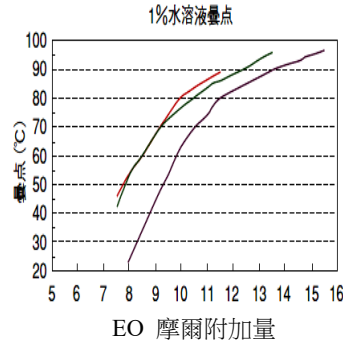
表 7. 乳化各種礦物油類、動物植物油類、醇類的 O/W型乳化、及 W/O 型乳化所需要界面活性劑之 HLB (日本乳化劑株式會社 2008)

O/W 型乳化			
	被乳化油物	所需HLB	
礦物油類	礦油（輕質）	10	
	礦油（重質）	10.5	
	石油	10.5	
	凡士林	10~13	
	固形石蠟	11~13	
	石蠟	9	
	機油	10~13	
	柏油	12~14	
	石腦油(naphtha)	13	
	流動石蠟	12~14	
	煤油	12.5	
	氯化石蠟	12~14	
	合成油/有機溶劑類	矽利康	10.5
		苯	14~16
二甲苯		14~16	
o-二氯苯		13	
o-苯基苯酚		15.5	
雜酚油		12~14	
四氯化碳		16~18	
三氯乙烯		16~18	
二硫化碳		16~18	
動植物油		植物油	7~9
	脂肪酸	牛油	7~9
	酯類	油酸	16~18
	醇類	硬脂酸	17
		脂肪酸酯	11~13
		蜂蠟	10~16
		日本蠟	12~14
		小燭樹蠟	14.5
		巴西棕櫚蠟	14.5
		無水羊毛脂	14~16
		鄰苯二甲酸二甲酯	15
		油醇	16~18
		鯨蠟醇	13
	W/O型乳化(水中油型)		
	被乳化物	所需HLB	
礦物油類	石蠟	4	
	酯類	礦物油（輕）	4
		礦物油（重）油	4
	醇類	液體石蠟	6~9
		煤油	6~9
		蜂蠟	5
		無水羊毛脂	8
		油醇	6~7
		油酸	7~11

起雲點20°C以下製品的起雲點曲線



起雲點20~90°C製品的起雲點曲線
1% 水溶液起雲點



起雲點80°C以上製品的起雲點曲線
1% (% Na₂SO₄)水溶液起雲點

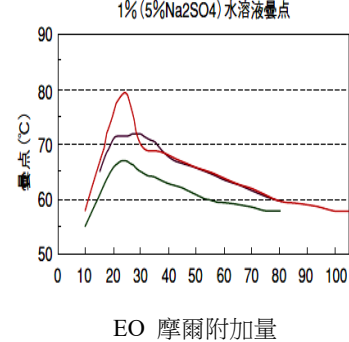


圖 16 聚乙二醇類非離子性活性劑的環氧乙烷附加摩爾數兩起曇點的關係 (日本乳化劑株式會社, 2008)

五、界面活性劑的作用機制

(一)、表面張力與表面能量

所謂表面張力是界面張力的一種，因此首先對表面張力進行說明。界面是指無法充分混合的2相接觸的面。此處所謂的相是指氣相（氣體）、液相（液體）、固相（固體）等三相。因此，2 相的界面是指氣相/液相、氣相/固相、液相/液相、液相/固相、固相/固相 的5種組合的界面，無論那種氣體都能與其他的氣體充分的混合，因此不存在氣相/氣相的界面。液相/液相組合無法完全像氣相與氣相間也可以同樣的混合，因此，此處所指的 2 種液相如水與油無法混合，因此存在水相/油相。

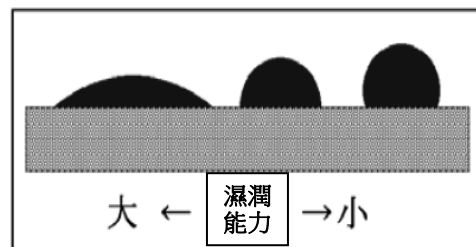
表面張力是指界面張力中的單側為氣相時的別稱，換句話說，液體的表(界)面張力是指氣相/液相間的界面張力、固體的表面張力是指氣相/固相間的界面張力。界面張力到底是什麼呢？表面張力（Surface tension）是使表面儘量維持小面積傾向的作用力，是液體固有的性質之一，其為一種界面的張力。液體分子間的作用力使分子間相互拉近、凝聚，其結果導致液體形成表面積小的球形如水滴、或肥皂泡等呈圓形狀可以說是因此原理之故。

液體內的分子被周圍的引力所吸引，相對的在表面上的分子有表面上的分子有一結構沒有被液體碰，不會受液體分子間的引力影響。因此，在表面上的分子具有多餘的能量，這就是表面張力。水銀的表面張力值特別高，水也較多數的液體為高。表面張力的單位以 dyne/cm、或 mN/m 表示之，此數值表示單位長度的作用力大小。此數值實際上與單位面積的表面能量（mJ/m²）相等。提高溫度則表

面張力變低，其因為提高溫度使分子的運動變的更活潑，而形成分子間的斥力之故。同時，表面張力也受不純物的影響。界面活性劑具有能使表面活性化的物質，具有可以極端的降低表面張力的能力 (大矢, 2004b)。

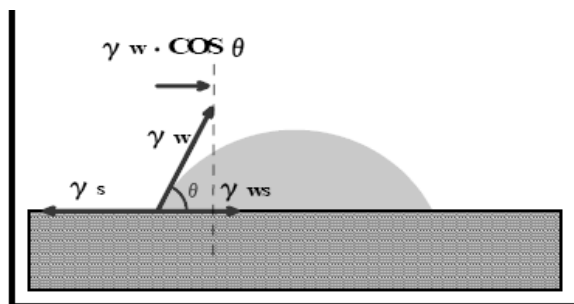
(二)、表面張力與濕潤性的關係

濕潤性之觀察性的說明如圖 17，顯示在固體基質上液滴落時其液滴的形狀，如圖右側的液滴呈近球形的狀態，其最左側呈扁平擴散的狀態，最左側者為高度濕潤狀態、右側者則為難濕潤狀態。換句話說，濕潤的程度可以由在固體基質上液體滴下時，液滴所形成的形狀來判斷。液滴非常小時，上述的液滴形狀可以視為一球狀的結構，液滴形狀是液體、固體基質、與空氣的接觸點（三次元的三相界面），液體表面與固體基質間所形成的角度可以做為評估的液體濕潤性的因子，此角度稱之「接觸角」，接觸角大則呈難濕潤狀態、接觸角小則呈容易濕潤狀態，接觸角的大小與表面張力有密切的相關。



界面活性劑能使表面張力變小（接觸角變小）促進濕潤能力的現象。

圖17. 液體的滲透與濕潤作用 (大矢, 2004a)



水的表面張力 γ_w 、水 / 基質界面張力 γ_{ws} 、
基質的表面張力 γ_s 。

$\gamma_s = \gamma_{ws} + \gamma_w \cdot \cos \theta$ γ_{ws} 與 γ_w 越小促進濕潤

圖 18. 表面張力與接觸角及濕潤性的相關 (大矢, 2004a)

所謂表面張力是指水在表面拉伸作用的力，如同拉氣球的膜則膜則膜會有收縮的現象，與此樣的水的表面收縮的力稱之表面張力，如圖 18 中 γ_w 所顯示的力。水的表面張力是水/空氣間的界面的表現，氣體與液體間的界面張力稱之氣/液界面張力。另外，固體基質的表面不似水的表面的流動性，但是也被認為具有表面張力。如圖中的 γ_s 表示為固體與氣體間的界面張力，也被顯示為固/氣界面張力。 γ_{ws} 則為液體與固體基質之間的界面張力。3 種張力如圖 18 顯示，固體基質表面上與水、空氣接觸之三相界面線的斷面點為起點， γ_s 和 γ_{ws} 在固體表面上、 γ_w 是液滴表面的切線上分別向外側作用的力，當液滴靜止時 3 種張力達到平衡。水滴的接觸角以「 θ 」表示之，水的表面張力 γ_w ，在固體表面上的作用力為 $\gamma_w \cdot \cos \theta$ 。因此 3 種張力達到平衡時則下式成立。

$$\gamma_s = \gamma_{ws} + \gamma_w \cdot \cos \theta$$

上式是討論濕潤性上之最重要的基本公式稱之楊氏方程式(Young's equation)。將本方程式變形如下式，可由接觸角評估濕潤作用而較易明瞭。

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_{ws}) / \gamma_w$$

接觸角 θ 變小則能促進濕潤進行。 θ 為 180° 時 $\cos \theta = -1$ 、 θ 為 0° 時 $\cos \theta = +1$ ，因此 θ 越小 $\cos \theta$ 則越大。換句話說、 $\cos \theta$ 變大則能促進濕潤的進行。

為了促進濕潤的進行首先必須使上式的分子 ($\gamma_s - \gamma_{ws}$) 為正值不可。表面張力 γ_w 不會為負值，因此若 ($\gamma_s - \gamma_{ws}$) 為負值 則 $\cos \theta$ 必須為負值，因此接觸角 θ 必須

大於 90° 。因此，界面張力 γ_{ws} 必須大於 γ_s 才能促進濕潤的進行。為了進一步使 γ_{ws} 值變小，而使 ($\gamma_s - \gamma_{ws}$) 能達到較大值，即 $\cos \theta$ 變大、接觸角變小。如此，可以將固體基質與液體間的界面張力 γ_{ws} 變小以促進濕潤的進行。另外、($\gamma_s - \gamma_{ws}$) 為正值的前提下、 γ_w 也越小使 $\cos \theta$ 變大也能滿足濕潤的促進。

如上述，由於水與固體的界面張力 γ_{ws} 與水的表面張力 γ_w (=水與空氣的界面張力) 變小則較易濕潤。如洗劑及其他的界面活性劑能降低水的表面張力 (γ_w) 與水/被洗物的界面張力 (γ_{ws})，而達到促進濕潤的進行。因此，添加界面活性劑達到促進濕潤作用，主要是由於界面活性劑能降低液體的表面張力、或界面張力之故。

(三)、表面能量與濕潤理論

如果以一句話說明表面能量 (Surface energy)，那就是「與表面張力相等同，但方向相反」。表面張力與表面能量的關係是「力」與「能」的關係，是相同的現象以不同的方式表現，實際上，表面張力與表面能量可以說是相同的。為何呢？表面張力的單位為「 mN/m 」是指在單位長度上作用力的大小。相反的，表面能量是指單位面積上所存在的能量的大小，其單位為「 J/m^2 」。牛頓(N)乘以距離(m)就能成為能量的單位焦耳 (J)，分別在表面張力的單位 mN/m 的分母與分子各乘以長度單位『m』則為 $\text{m} \cdot \text{mN/m}^2 = \text{J/m}^2$ 。因此，表面張力與表面能量的數值完全相同。換句話說，對一定長度所加之力，與一定面積上所存在的能量是相同的，探討各種不同的程度的可濕潤程度，以單位面積能量單位表示，較為容易瞭解。使用表面能量可以將濕潤相關的現象如 (1). 附著濕潤。(2). 擴散濕潤。(3). 浸漬濕潤。等 3 類型的濕潤現象分開說明 (大矢, 2004b)。

1. 附著濕潤 (Adhesion wetting)

所謂『附著濕潤』可以將其想為液體在固體基質上沒有變化形態的附著的模式。如下式所示，水的表面能量 γ_w 、固體基質的表面能量 γ_s 、水與固體基質的界面自由能 γ_{ws} ，則濕潤作用其能量的變化可表示如下式。

$$\gamma_s + \gamma_w \rightarrow \gamma_{ws}$$

使表面能量儘量小的方向作用。那就是說 $\gamma_s + \gamma_w$ 必須比 γ_{ws} 小附著濕潤才能進行。即 $\gamma_s + \gamma_w - \gamma_{ws}$ 必須是正值才能進行附著濕潤。此濕潤作用進行的難易即濕潤所做

的功 (W)可以用下式表示之。

$$W = \gamma_s + \gamma_w - \gamma_{ws}$$

$$\text{楊氏方程式 } (\gamma_s = \gamma_{ws} + \gamma_w \cdot \cos\theta)$$

$$\gamma_s - \gamma_{ws} = \gamma_w \cdot \cos\theta \text{ 因此下式成立。}$$

$$w = \gamma_w (1 + \cos\theta)$$

由上式液體的表面張力 = 0 則 $W = 0$ 。

那就是說液體無表面張力，則無法發生濕潤作用。相反的、接觸角為 180° 則 $w = 0$ ，可以了解濕潤作用所做的功 (W) 是由液體的表面張力與接觸角決定。液體表面張力越大、接觸角越小濕潤作用越大即是越容易進行附著濕潤作用。

2. 擴散濕潤

是指擴散前後單位面積能量差，以擴散係數S做為評估擴散難易的尺度。水的表面能量 γ_w 、固體基質的表面能量 γ_s 、水與固體基質的表面能量 γ_{ws} ，擴散係數可由下式表示之。

$$S = \gamma_s - \gamma_w - \gamma_{ws}$$

固體基質的表面張力 γ_s 大、液體表面張力 γ_w 及液體與固體基質的界面張力 γ_{ws} 愈小則愈容易擴散。液體中界面活性劑存在則 γ_w 與 γ_{ws} 會變小，若添加界面活性劑則可促進濕潤的擴散 (圖19)。

3. 浸漬濕潤

浸漬濕潤為浸漬時所做的功 (W_i) 以下式表示之。

$$W_i = \gamma_s - \gamma_{ws}$$

基本上與液體的表面張力沒有關係，與固體基質的表面張力與固體/液體間的界面張力有關，決定浸漬濕潤的發生，界面活性劑的作用能使界面張力變小而容易發生浸漬濕潤作用，但本作用也會受固體基質的比重影響(如圖20)。

擴散濕潤

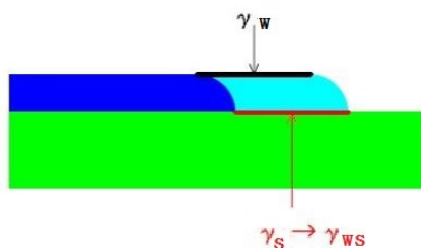


圖 19. 擴散濕潤示意圖 (大矢, 2004b)

浸漬濕潤

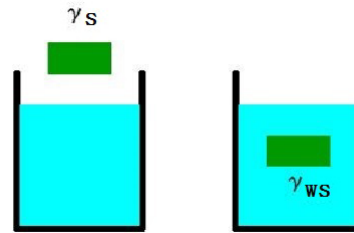


圖 20. 浸漬濕潤示意圖 (大矢, 2004b)

六、界面活性劑的作用(機能)及界面活性劑的應用

界面活性劑的種類很多、所具有的性質也非常岐異。將界面活性劑有效的組合使用能使其具有多種不同的機能(作用)，依照其作用(機能)可將其命名為「○○劑」如脫墨劑、濕潤劑、消泡劑、洗劑等。工業界常有「製程發生困難時收首先檢討是否能以界面活性劑改善？」。其目的為探討最適合機能性的界面活性劑，可見界面活性劑對在工業上的重要性。界面活性劑是在一個分子中具有親水性基與疎水性基，為一非常奇特的化學構造，因各藥劑的由不同的親水性基與疎水基所組成，因此使界面活性劑具有各種不同的性質。雖然界面活性劑種類繁多，但不論是那一類的界面活性劑都具有一個特殊的物理化學性質如非常傾向於吸附在各種界面，如油/水、空氣/水、液/固界面等，而降低界面表面能量 (Interfacial surface energy)，「界面活性劑」之名由此而得。界面活性的兩大物性其一為界面吸著能，其二為微胞的形成能而表現出a. 界面活性劑在表面或界面上吸著 - 起泡。b. 在水/油界面上的吸著 - 乳化 (乳液的生成)。c. 在液/固界面上的吸著 - 微粒子的分散等機能，以下針對界面活性劑的基本的機能性進行介紹及說明。

上節已說明界面活性劑有關的濕潤作用，本節則針對濕潤作用以外的基本作用如乳化、可溶化、分散、再污染防止等作用進行說明。

(一)、乳化作用：促使無法混合在一起的物質能夠混合的作用

本來，油與水無法充分混合，但是在界面活性劑存在的條件下使兩者具有可以充分的混合能。例如，牛乳中含有乳脂肪，本來乳脂肪與水應該無法充分混合。為何乳脂

肪在乳液中能安定的存在? 實際上、在其中含有具有界面活性劑作用的物質存在之故。以一般牛乳為例, 其水溶液中存在有多數微小的油滴, 此類油滴的四周吸著有稱之乳酪素的蛋白質。乳酪素分子中同時存在有親水性基與親油性基具有界面活性劑的作用, 本來在水溶液中不安定的油滴。如圖 21 所示, 親油性基在油滴側、親水性基則朝外側排列配向, 結果油滴表面變為親水性, 在水中呈安定的存在。

另外, 如人造奶油 (Margarine) 因在油中微小水滴由於界面活性劑作用而能安定的存在、賦與其具有柔軟的性質。乳化狀態時稱之乳液, 考量此狀態牛乳為水中油滴型乳液 (O/W 型乳液)、植物奶油為油中水滴型乳液 (W/O 型乳液)。另外, 洗劑中所含之界面活性劑能乳化油性污染物保持在水中安定, 防止再污染。經使用強力的機械力將油性成分分散成粒子, 其周圍界面活性劑的吸著而呈形成乳化狀態。但是, 界面活性劑濃度夠高時即使沒有使用機械力也能自然形成極小粒的油滴, 在水中自然發生乳化反應。上述之「水與油的關係」, 水與油無法混合再一起, 一接觸則立即分離, 若添加少量界面活性劑再經攪拌則可簡單的達到混合, 而可形成安定的乳化液 (Emulsion)。鉛與碳黑在水的浮起無法混合, 若添加少量界面活性劑再經攪拌則可簡單混合形成均一且安定的分散液。此種利用即是活用界面活性劑的作用。活用界面活性劑的作用也可製造冰淇淋、植物奶油、塗料、油墨等。

(二)、分散作用

洗淨相關的分散作用可以分類為廣義的分散、狹義的分散等 2 種。廣義的分散是指將物質分散成小粒子或微粒子的作用, 狹義的分散是指在固體粒子的周圍使界面活性劑吸著, 而能在水中保持安定的作用。此處以狹義的分散作用為對象討論。乳化作用 (O/W 型) 油滴以固體粒子取代被界面活性劑圍繞, 油墨粒子為此狀態的代表性例。油墨粒子主要為固體粒子碳黑, 碳黑本來表面為親油性、具有水非常難滲透的性質, 動物膠具有界面活性劑作用的性質, 在碳黑粒子表面吸著後在水中呈安定 (分散) 的存在 (如圖 22)。實際的洗滌的原理是以一定的機械力將污染物剝離成分散的微細粒子狀態, 在固體粒子上由於有界面活性劑的吸著, 無論油性固體粒子、親水性固體粒子上均有界面活性劑吸著而能將其在水中保持安定因而提高洗淨性。狹義的分散作用也可看成分散成懸浮液的作用。

(三)、起泡及消泡的作用

溶解的界面活性劑容易起泡, 這是因水溶液能生成安定氣泡而不易破泡之故。相反的, 尚有某種特定的界面活性劑, 能使水溶液不易生成氣泡、或添加後達到消泡、或抑制泡沫的形成的作用, 常在起泡後有不良影響的作業上應用。

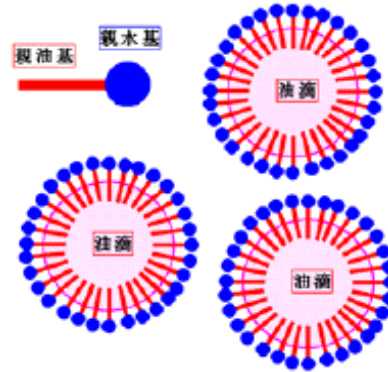


圖 21. 乳化作用 (大矢, 2004b)

界面活性劑在油滴的周圍環繞, 維持在水中安定。牛乳也因乳酪素蛋白質之界面活性劑的作用。乳化後稱之乳液。

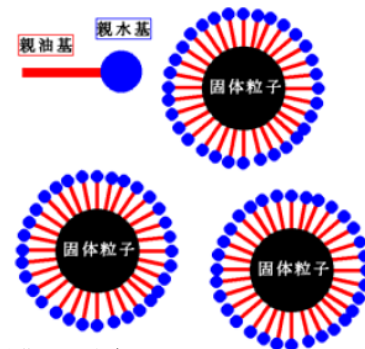


圖 22. 分散作用 (大矢, 2004b)

界面活性劑在固體粒子的周圍環繞, 維持在水中安定。油墨也因動物膠的界面活性劑引起的分散作用維持微細固體粒子分散的狀態。

(四)、可溶化作用

可溶化作用的機制可以說是與乳化作用的機制相同, 界面活性劑的作用使油性成分在水中保持安定。實際上, 乳化與可溶化很難區分其主要的不同點為其外觀, 乳化是呈混濁狀。相反的, 可溶化狀態基本上是透明的。透明液體與混濁液間的不同為液中所含物質的大小所影響。比光波長小的物質在水中存在不會妨礙光的進行因此看起來透明狀, 相反的比光波長大的物質在水中存在其物質妨礙光波的進行無法透過而呈混濁狀。可視的為 350~750 nm 程度波長的電磁波, 如果含有此波長十分一, 即含有比數十 nm 大的粒子之懸浮液即呈混濁狀, 粒徑比上述小則呈

透明。經乳化之油滴粒子較上述大者為乳化狀態、可溶化則其粒子呈較小的狀態。實際上，可溶化作用即是將微胞中油性物質溶入水層的作用。廚房用洗劑的原液是含有濃度非常高的界面活性劑，很多為透明型，即使在高濃度、高含量下界面活性劑水溶液也呈透明態，此為油性成分在液中保持可溶化作用之故。此可溶化作用也對在洗淨時油性污垢的除去上扮演重要的角色。特別是脂肪酸等對極性大的油性污染物具有高度的可溶化作用。界面活性劑的濃度越高其可溶化速率、可溶化量也可增大。

當界面活性劑溶於水後，低濃度時界面活性劑分子會被水分子包圍而呈現單體 (Monomer) 游離態，之後分子中的親水性基會被水吸引，而親油性基則會被水排斥，最後界面活性劑分子會分佈於溶液表面，其親油性基端會伸向空氣，而親水性基則會偏向水溶液中如圖23。提高水溶液中界面活性劑濃度則水面充滿界面活性劑分子、水中之界面活性劑分子之親水性基向水溶液側聚集形成微胞。微胞形成後則不溶於水的油滴即使在水溶液中也變為可溶。



圖 23 可溶化作用 (大矢, 2004b)

溶解界面活性劑的微胞中油性物質的作用。特別是脂肪酸等對高極性油性物質有效。乳化混濁狀、可溶化為透明狀。

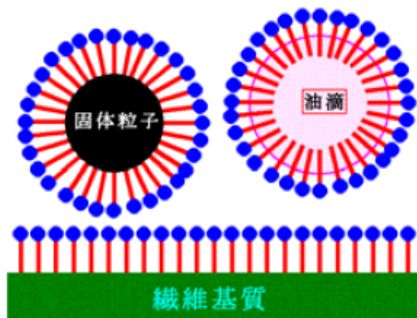


圖 24 再污染防止作用 (大矢, 2004b)

界面活性劑在纖維基質與污染物表面吸著以防止相互間的凝集。離子性界面活性劑的效果特高。

(五)、去污/洗淨及再污染防止作用

去除塵埃只要拍打、擦拭、或以水沖洗就可去除，但是油污、汗水等滲入衣物中則難以去除。將適當的界面活性劑溶入水溶液將衣物濕潤，則可容易的將污垢溶脫，使油污、汗垢乳化、分散後去除之。洗淨作用是綜合將界面活性劑所具有的作用力而達到，不僅應用在家庭用洗劑、或肥皂等的民生用途洗淨，對各種工業用途洗淨作業也是重要的工程之一。例如，製備毛織物中羊毛的去污、製備布匹時都多次洗淨作業。製造紙張時從木材生產紙漿、洗淨、漂白作業等，甚至金屬工業也須使用脫脂劑、或洗淨劑等。界面活性劑具有乳化作用、分散去除作用、及能將污染物在水中保持安定的機能，同時也能防止污染物粒子間產生再凝集反應，即是防止將以已脫去的污染物再附著到基質上的作用，此作用稱之再污染防止作用 (圖 24)。陰離子性界面活性劑吸著到污染物或纖維等基質上以提高其負電位，以增大污染物間、或污染物與纖維等基質間的靜電斥力。非離子性界面活性劑吸著到污染物或纖維等基質上，即在水中投入大的親水性基，構建其立體的障礙，防止污染物再凝集或再附著。洗劑製品終場添加再污染防止劑，實際上，界面活性劑本身具備有相對應的再污染防止作用。

(六)、除上述作用之外尚有以下的各種作用

1. 改善柔軟、平滑 (滑溜) 性質

界面活性劑能改善物質表面的平滑性、而且能使油水等容易混合，潤滑了很多工業製程。例如紡紗、編織工程中改善潤滑性，對紗之品質、或織布的品質多有正面的效果。改善布匹的柔軟性、皮膚的觸感等也是界面活性劑的作用。另外，自金屬薄板製備鐵絲時使用壓延油、或延伸鐵線加工油等，改善塑膠的滑溜性之增滑劑等也是利用此作用。

2. 防止靜電的發生 (帶電防止)

合成纖維、或塑膠製品等容易帶靜電而容易使灰塵附著。在工場內也可能因靜電的導致事故的發生。界面活性劑之所一以能改善表面的滑溜性、抑制靜電的發生，是藉由表面容易吸水形成膜而去除靜電。在合成纖維或塑膠中的混煉界面活性劑、或表面塗布界面活性劑以得到上述的應用性改善。

3. 防銹

利用界面活性劑調整防銹劑在金屬表面濕潤性及吸著的作用，而達到防止金屬生銹的抑制。

4. 避免染料不均及掉色並達到均染與固著

界面活性劑中也有能使纖維慢慢的吸著染料而避免染料不均的作用。依此因而可以製備出均一鮮豔的布匹。而且，也能有效的使染料在纖維上固著，即使經過多次洗滌也不會掉色。

5. 殺菌的作用

醫院的衛廁中的殺菌液中常含有陽離子性界面活性劑、或兩性界面活性劑的水溶液。一般細菌的表面上帶有負電，帶正電的陽離子性界面活性劑、或兩性界面活性劑能容易與之吸著，破壞細菌的細胞膜，將其表面覆蓋而達到殺菌的效果。

6.其他

除了上述的多種作用以外，界面活性劑的種類很多、性質也隨種類不同。將界面活性劑的有效組合，則其作用也可被組合出、依作用 (機能)也稱之「○○劑」(如表)。

(七)、界面活性劑之應用

生活周邊最被常用及簡單的界面活性劑為洗淨劑，事實上很多界面活性劑被應用在生活周邊的製品當中，例如洗髮精或面霜等化妝品中、巧克力、蛋糕、麵包等食品、或醫藥品中也被使用。另外，在工業上的利用，如在廢紙再生時為了去除油墨，在脫墨工程中界面活性劑 (脫墨劑) 的使用是不可缺少的。氟碳化物作為冷媒、或溶劑的大量使用，導致臭氧層的破壞，其取代物質之一也是使用界面活性劑。如維持工廠或工地現廠作業之工作環境清潔的粉塵防止劑也採用界面活性劑。海上運油船事故大量流出之原油使用界面活性劑 (流出油處理劑) 散布，可以將細油滴分散增大表面積促使在短時間分解。除此之外，石油儲存槽的滅火系統是以界面活性劑為主成分的消火劑。如上述，目前多領域及各種用途上使用的界面活性劑已有數千種類之多，每天都有新的界面活性劑被開發出來。

界面化學研究之最大成就，是界面活性劑之發明及其應用。界面活性劑之最重要特性，是可以降低表面張力，而進行乳化、可溶化、濕潤、滲透、分散、吸著、洗淨、發泡、消泡等作用 (功能)。上述之各種作用則可應用在纖維、農藥、金屬、機械、染料、顏料、塗料、油墨、高分子、紙/紙漿、食品、醫藥、化妝品、印刷、肥料、攝影、窯業、礦業等多方面多領域上，如表 8 及表 9。

表 8 界面活性劑的種類 (依機能性分類)及主要用途

吸著之界面	機能	應用例
氣/液界面	降低表面張力 (濕潤) 起泡及消泡	農藥展著劑、防起雲劑(塑膠、溫室玻璃等) 洗髮精、洗劑、消泡防火劑、脫墨劑、浮游選礦、工業用消泡劑、植物奶油。
液/液界面	降低表面張力 (濕潤) 乳化	消泡防火劑、洗劑(油滴的捲起脫離)、化妝品(面霜、乳液)、植物奶油、美奶滋、農藥(乳劑)乳化或懸浮聚合、廚房洗劑、洗髮精、柏油或原油的回收。
固/液界面	濕潤 分散 凝集 潤滑	洗劑、撥油、撥水、浮游選礦、防鏽劑、農藥展著劑、防起雲劑、纖維的染色助劑。 油墨、塗料、水泥分散劑、洗劑、磁性流體、磁性紀錄材料、紙塗布顏料分散、農藥可流動劑、海水淡化結垢防止、咖啡增白劑。 汗水處理劑、清水處理劑、造紙用留存助劑 金屬壓延油、頭髮潤絲劑。
固/氣界面	濕潤 潤滑 帶電防止	撥油、撥水。 衣類柔軟劑、頭髮潤絲劑。 塑膠或衣類帶電防止。

表 9 依主要用途界面活性劑的分類 (近藤及鈴木, 1970)

1.在紡織工業上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 清潔處理：精練劑，去漿劑。 b. 減磨作用：種油劑，柔軟劑，平滑劑。 c. 上漿工程：滲透性，柔軟性。 d. 防止帶電：靜電防止劑。 e. 染色助劑：均染劑，緩染劑，分散劑，染料固定劑。 f. 完工處理：樹脂加工，柔軟處理，防縮處理，防火加工
2.在金屬工業上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 表面清潔：酸洗抑止劑，脫油清潔劑。 b. 金屬保護：防銹油，防銹劑。 c. 金屬加工：切劑油，壓延油，延伸油。 d. 表面處理：電鍍光澤劑。
3.在塗料、油墨、顏料工業上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 乳化油漆 b. 乳化聚合塗料。 c. 顏料之濕潤，分散劑 d. 顏料之表面處理。 e. 印花油墨之乳化。
4.在農藥工業上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 殺蟲，除草劑，殺菌劑。 b. 分散劑，保護膠體。 c. 展著劑。
5. 在塑膠工業上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 乳化聚合。 b. 合成樹脂之乳化：乳化塗料，纖維類之樹脂加工，紙張之表面處理，合成乳膠 (latex)。 c. 防止帶電。
6. 在食品工業上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 乳製品：牛乳，冰淇淋，奶油。 b. 油脂製品：沙拉醬，人造奶油，沙拉醬。 c. 其他：麵包，牛奶糖，巧克力，餅乾，蛋糕。
7. 在化妝品上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 乳化產品：面霜，刮鬍膏，髮用乳膏，各種化妝品。 b. 清潔用品：洗髮粉，洗髮精，牙膏。 c. 溶化製品：香水，乳液。
8.製紙工業上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 滲透性：蒸煮助劑。 b. 分散性：紙漿分散劑，樹脂分散劑，上膠 (sizing)。
9.皮革工業上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 滲透性：鞣皮工程，脫色工程，染色工程。 b. 乳化：完工工程，染色工程。
10.清潔劑上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 家庭用清潔劑。 b. 工業用清潔劑。
11.其他用法上之應用	<ul style="list-style-type: none"> a. 起泡劑，消泡劑 (各種工業)。 b. 浮游選鑛法。 c. 土壤安定劑 (土木工程及農業)。 d. 混凝土分散安定劑 (土木工程)。 e. 殺菌劑、消毒劑。 f. COM燃料 (Coal and oil mixture)。 g. 天然及人造薄膜 (含機能性膜及滲透膜，離子交換膜)。 h. 石油原油之第三級採油。

1. 在洗淨工程上之應用

將界面活性劑溶解於水中使用，首先濕潤布或將污垢濕潤、滲透入污宗中使污垢剝離、再將其乳化、分散或溶解去除之。洗淨作用是將界面活性劑的作用綜合應用而達到。不僅應用在家庭用洗劑、或化妝肥皂的洗淨用途上，在很多工業上是相當重要的工程。

(1)、乾洗業

乾洗約在 1850 年左右由法國人所開發，僅使用有機洗劑有其極限，因此進步到應用機械力與洗劑的方法。乾洗分為不使用水的乾洗與使用水的乾洗兩種。目前的乾洗作業是使用容易揮發的有機溶劑松節油之添加系統進行。其做法為在松節油中添加少量的水與洗劑，在重複的洗淨作業時補給減少的水與洗劑、循環洗液，並裝設利用過濾器去除污垢的設備。

乾洗無法有效地將水溶性污垢去除是主要的缺點，在乾洗用洗劑(charging soap)中添加陰離子性類、非離子性類界面活性劑為主，控制溶劑濕潤性使水溶性污垢也能同時去除，提高洗濯效果。在乾洗使用的乾洗劑(dry cleaning detergent)中所添加之強親水性的陰離子性活性劑，與不易溶解時常使用非離子性活性劑與偶合劑等混合使用。陰離子類如十二烷基硫酸鈉 (Sodium dodecyl sulfate, SDS) 等，非離子性類如聚氧乙烷烷基醚 (Polyoxyethylene alkyl ether)、聚氧乙烷壬基苯基醚 (Polyoxyethylene nonylphenyl ether) 等。而且兼具偶合劑與水可溶化劑則採用聚氧乙烷脫水山梨醇酯 (Polyoxyethylene Sorbitan esters) 等。清洗溶劑則以石油系乾洗溶劑油(Stoddard solvent)為主、主要採用以具超群的洗淨力的四氯乙烯 (Perchloroethylene)，使用合成溶劑可以使用較少的水、但必須注意對染料的影响。洗淨溶劑為輕油、四氯乙烯 (Perclene) 等為基質，為了防止再污染添加界面活性劑乳化液。四氯乙烯對油性污垢的洗淨立極佳、但具毒性等問題，漸改使用醚醇類的乙二醇單乙基醚 (Ethylene glycol monoethyl ether) 等。

(2)、電鍍、塗裝等工程的前處理之金屬表面的化學洗淨作業

電鍍、塗裝等的前處理即金屬表面的化學洗淨是採用溶漬法、噴霧法等之各種方法 (酸洗淨劑或鹼洗淨劑) 進行。酸洗淨劑清除無機污垢時採用鹽酸、磷酸等，清除有

機污垢則採用檸檬酸、蟻酸、琥珀酸等。葡萄糖酸等則用來螯合離子性污垢的去除。一般的處理條件為、酸 5~25%、常溫~95℃、數十秒~20分，在高温洗淨以短時間為佳。氫氧化鈉洗淨對鐵有效，但沒有應用在非鐵金屬上。矽酸鈉雖是屬強鹼但也可應用在鋁或銅的洗淨上。一般的處理條件為 0.5~0.6%、50~100℃、30秒~5分。超音波洗淨時可使用如 PEGPPG 之嵌段共聚物 (Block polymer) 或萘磺酸鈉 (Naphthalene sulfonate) 等。

2. 防鏽劑加工時所使用之界面活性劑

由金屬材料到成品為止的過程中，常必須有防鏽處理。防鏽劑為JIS K 2246中的分類為 5 種。密閉狀態雖常使用環己胺 (Cyclohexylamine) 亞硝酸鹽，但一般油溶性的長鎖脂肪酸鹽、磺酸鹽等也有效。

3. 界面活性物質在化妝品上之應用

界面活性物質應用在化妝品上者很多，在日本必須符合化妝品原料基準所記載之原料。美國 (FDA) 提出推薦之醫藥品、化妝品相關之安全性試驗如一次刺激性、過敏性、光毒性等。重複接觸則探討累積性等問題。同時也必須檢討粘膜刺激性、催畸形性、突然變異性等。

4. 在生化用洗淨上之應用

隨著生化相關的研究及生物技術產業的盛行，在本領域上作為洗劑使用也變多。對象為血液及其他質為高價的界面活性劑。一般以浸漬用為多，超音波洗淨、自動洗淨用等，清洗的對象石英管、光學鏡片、滴管、精密器材等。pH 以 10~12 高 pH 值為多、濃度為數 % 有時也使用 10~20%，可以做為去除培養基、放射能、重金屬、油脂、簽字筆油墨的去除。蛋白質的強力可溶化劑常使用烷基苯磺酸鹽、非離子性活性劑、酵素、鹼性助洗劑為多。

5. 應用在絲、布匹、衣物/纖維上使用之界面活性劑

界面活性劑對纖維工業而言可以說是養育的父母、界面活性劑幾乎在所有的工程上使用也因此發展、進步。目前的需求雖有降低，但在全化學藥劑用途上仍佔第一位 (約30%)。在絲、布匹、衣物/纖維上製造加工等工程如紡絲、紡績、精練、洗淨、染色、修飾、其他工程等作業上幾乎不能缺少界面活性劑的使用。如各種纖維用紡織油劑、上糊油劑、精練洗淨劑、絲光處理 (Mercerization)、

漂白、染色助劑、染料分散劑、柔軟劑、防污劑、帶電防止劑等。纖維與染料的相關關係很深，且染料在構造上為兩媒性物質、在溶液中纖維與染料間必須進行反應兩者的反應均須借重界面活性劑。染料與纖維與界面活性劑分子間的相互作用的相關研究已經很多。今後的課題與目標為如何創造提升纖維的材質感、提升機能性等為目的開發特殊、經濟性、且具安全性的界面活性劑。

6、應用在製漿造紙用界面活性劑

生活周遭充滿了隨手可得的新聞、雜誌、書籍等，近年來又特別是有各種資訊用紙的增加。隨著紙張的生產量或印刷方式的多樣化關連藥劑的需求極大、其中界面活性劑也佔有主要的地位。蒸解助劑、脫墨劑、樹脂控制劑、消泡劑、毛毯洗淨劑、紙力增強劑、顏料分散劑、上膠劑、菌泥控制劑及其他藥劑等，製程所使用的化學藥劑的總量約佔紙張總生產量的 0.1%。

木材中含有多量的樹脂、回收紙中的高分子樹脂、製漿或散將後殘留在於系統與紙漿中，與製程產生的有機物結合導致樹脂障礙或粘著物的形成、樹脂或粘著物分散或固著於紙中由於粘著物的種類多相當困難。因此分別使用非離子性、陰離子性固著劑、或樹脂障礙去除劑進行分散處理等 (蘇, 2014)。紙漿漿液中含有木質素碳水化合物或蛋白質等因而容易起泡，一般常使用高碳醇消泡劑進行抑泡或破泡 (蘇, 2003)。

近年纖維性質不佳、或回收漿的使用導致紙張強度不足常採用聚乙烯醇、聚丙烯醜等高分子物質進行紙力增強的添加，更由於加上少量界面活性劑達到紙力的提升其效果。為了製備後續成紙具適印性 (耐水性、色彩、光澤等) 之優良性質紙張之塗佈紙加工作業上之顏料分散、濃厚粘著劑、乳膠等混合時均須使用界面活性劑，加工的過程如含浸、塗布等加工作業更不能缺少界面活性劑。

脫墨劑在廢紙回收作業其需求得功能很多種，所產生的問題也很多，以脫墨作業是以鹼膨潤紙漿後使用陰離子性、非離子性類界面活性劑輔助藉由滲透、剝離油墨離分散、脫離纖維並進行洗淨及防止油墨的再附著，並在浮選作業中使油墨吸附氣泡上帶離槽面 (蘇, 2000) (蘇, 2014)。

上膠劑能賦與紙適度的疎水性以提升印刷特性。在硫酸鋁-松香的上膠系統中硫酸鋁的添加是會導致紙張的劣化的主因，為了防止紙張的劣化目前多採用中性上膠，以反應性上膠劑如 AKD、ASA 等直接與紙張中的羥基反

應、或採用自我定著性的陽離子性上膠劑進行上膠(蘇, 1998)。除此之外，製程助劑如菌泥控制、或功能助劑如帶電防止紙、離型紙等其他各種機能紙的開發也都需要界面活性劑的輔助不可。

(七)、應用在印刷與印墨

與顏料、塗料及印墨相關的工業一般總稱為色材工業其歷史久遠。不管有機及無機顏料兩者均微微粉末狀不容於水，塗料或油墨粒子具高比表面積，在其製造工程與溶劑或與印媒混合工程中，或在印刷或塗布作業時，濕潤或分散等界面化學性諸問題與產品品質有密接的關係，均必須仰賴界面活性劑的功能才能得到操作適性於品質適性。

七、界面活性劑的應用對生物體及對環境的影響

(一)、界面活性劑對生物體的影響

蟑螂接觸到洗劑水溶液會死亡是眾所周知的事實，多數人都認為洗劑將昆蟲殺死。對大肚魚等也可以觀察到相同的現象，但是對這與動物以同量的洗劑餵食大概不致死亡。這不是洗劑的經口毒性強之故，而是洗劑液展生之膜堵塞蟲的氣門、堵塞了魚鰓妨礙了呼吸為主要原因。陽離子性界面活性劑一般為具高毒性的物質、非離子性及兩性界面活性劑為低毒性物質較多、陰離子性界面活性劑在一般的使用狀況下比較不會發生問題者較多。代表性的界面活性劑的相關毒性關連數據如表 10 所顯示。

在使用天然物為主的舊時代，都是使用依據先人的智慧、經長間証明的性能的物质。這些物質一般不具如高戲劇的效果，但是相對的具有較溫和的效果，及較安全的物質為多。近代的化學工業的急遽發展，形成亂象只講究性能本位優先，安全性為次要者為多。以前有「放水流」的習慣、稍加思考水中丟棄廢棄物、接著腐敗而來的是嚴重污染環境。但是，實際上藉由氧化、分解等往淨化的方向進行。自然仍有餘力進行自淨作用，污染物少的時代幾乎可以完全將其淨化。近年工業急遽的發達，很多國家、地區的汙染物已經遠超過淨化的極限、而發生環境污染問題。

界面活性劑使用之初期除了醫藥品及食品添加物以外幾乎沒有使用規制。1950年以後漸漸地重視其安全性，發展到近年轉換到即使犧牲性能也絕對必須是安全的化合

物。但是自1980年以後、再急遽變成各種產業轉換成機能追究之傾向但不會再重蹈覆轍，對原料、藥品、分解物等多考量其安全性以外、中間體、中間分解物、製品到與其他物質的反應物均須確保安全性不可。少量添加界面活性劑甚至超微量也能發揮效果。這種效果的產生可能會副生

對生體或環境的危害必須充分注意。特別是最近常增加使用在生體相關的用途上，人工合成物品必須充分注意不可，當然天然物以不保證其完全安全。如防銹劑、或食品上使用之亞硝酸鈉與胺 (Amine) 反應則會產生致癌性的亞硝胺 (Nitrosoamine) 衍生物。

表 10 界面活性劑對生物的影響

界面活性劑	LD90 (mg/kg)	24小時生存可能最高濃度 (ppm)	100 ppm溶液的 BOD值 (ppm)
具側鏈烷基苯磺酸鹽	1200		
直鏈烷基苯磺酸鹽	1260		
A 烷基苯磺酸鹽	---	15-20	15
N-十二烷基硫酸鈉	1300		100-120
硫酸化蓖麻油	25000	30	80
脂肪酸鹽 (Soap)	4090	120	155
聚氧乙烯(9)壬基醇醚	2600		
N 聚氧乙烯(20)壬基醇醚	15900		
Pluronic® F-68	15000		0-10
椰子油脂肪酸烷基醇醯胺		10	50
C 月桂基二甲基苄基氯化銨	660		5

A：陰離子性界面活性劑anionic, N：nonionic, C：cationic

Pluronic® F-68： Polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer

1. 界面活性劑的潛在毒性 (阿部 et al., 2010)

(1).刺激性

界面活性劑可以帶走油垢，當然也可以溶掉我們皮膚細胞的細胞膜(細胞膜是細胞外面由親水層-磷脂層-親水層，三層構成具有通透性的薄膜)，所以清潔劑使用過量、或是清潔劑在皮膚上停留過久時，界面活性劑可能會有破壞細胞、產生刺激性、造成眼睛紅腫或皮膚起疹子等的疑慮。其中，又以陽離子界面活性劑的刺激性最強，陰離子界面活性劑次之。

(2).生育毒性

界面活性劑中的乙二醇醚類，在動物實驗中，已經證實會影響生殖能力，而這類物質曾被調查出，常存在於餐廳的洗碗精，如果清洗不夠徹底，顧客就可能吃下這些毒物。

(3).生態毒性

界面活性劑若未在廢水處理場清除掉而排入河川，便可

能進入魚體，造成魚鰓充血而死，或改變性別，減少族群數量。

(二)、界面活性劑對環境的影響

界面活性劑進入環境的途徑包括都市及工業廢水、開礦、洗衣業、乾洗店、消防、農藥噴灑等。多數的界面活性劑使用後其化學結構並不改變，僅少部分經污水處理廠被生物分解，大部分則直接釋入環境中，特別容易堆積於環境中固相與液相之界面，如石頭的表面或河川湖泊之沉積底泥，污染水體與土壤環境，對環境生態系統造成傷害，再經生物累積作用直接威脅人體健康。

根據研究顯示水中只要含有微量濃度(超過1 mg/L)的界面活性劑就對水中生物包括細菌、藻類、水蚤、魚類造成慢性。界面活性劑與環境中土壤固體、氣體與一體物質發生複雜的化學、物化及生化反應，包括 (1). 吸附：土壤的吸附作用將界面活性劑殘留於土壤中；(2). 流佈：界面活性劑在土壤氣相與液相進行傳輸。 以及(3). 分解：界面活性劑

在土壤中發生化學、光化學和生化分解作用。

土壤中也因長期或大量使用界面活性劑而導致消滅土壤中的某些微生物族群，造成土壤肥力下降。除了本身具有毒性會造成環境問題外，由於界面活性劑分子特殊的親水及疏水基結構，一旦大量導入環境中，可能會改變土壤/水系統中毒性有機污染物之傳輸行為，使毒性有機污染物在環境中廣泛流佈，對環境品質造成潛在威脅，藉由食物鍊所形成的生物累積作用，影響人體健康。

目前最被普遍使用的是陰離子界面活性劑，其中又以「直鏈烷基苯磺酸鹽 (Linear alkylbenzene sulfonate；簡稱 LAS)」為代表，LAS大部分都是生物可分解性的，所以雖然人們使用量很大，但尚不致於在環境中造成大量濃度累積。但另一種「支鏈烷基苯磺酸鹽類 (Alkylbenzene branched sulfonate；簡稱 ABS)」的清潔劑就很難分解。雖然使用生物可分解的 LAS 類界面活性劑，較不易在水中持續累積，但任意排到河川中，仍會增加環境有毒物質的傳輸機會，很多種有毒化學物質因為不溶於水，所以通常都會被困在土壤或河川底泥裡，此時一旦碰到界面活性劑，這些有毒物質就會從土壤中被“洗”出來流進河川，再到我們直接飲用的水源，或透過生態系的食物鍊進到食物裡，結果大大增加我們吃到各種有毒物質的機會。

此外還有一種「非離子界面活性劑」，對於硬水也有抵抗力，尤其「烷基酚聚乙氧基醇類 (Alkylphenol polyethoxylates)」是最廣泛使用的一種，到了河川中可能會被細菌分解出壬基苯酚，這是一種所謂的環境荷爾蒙物質，會干擾人們的內分泌系統 (蘇，2012)。

界面活性劑對人體的毒性不算太高，但對於水生生物則有強烈毒性，目前一般洗衣機的排水都是直接流進水溝裡，未經化糞池或下水道處理，整個城市大量的界面活性劑排入河川中，就算是使用生物可分解的清潔劑也來不及被細菌分解，造成魚類等生物大量死亡。界面活性劑在自然界多量排出時則污染自然界的可能性高。污染河川或海洋的因子有二，其一為與一般有機物相同，一邊消費溶於水中的氧氣，一邊見漸的分解降低了溶氧量，對水中生物有不良的影響。另外的一種的影響為界面活性劑具有的讀有性質，可能會導致河川或污水處理場泡沫導致魚類的死亡。上述兩者均顯示一定濃度以上的界面活性劑若流入河川或海洋則會有不良的影響，甚至有一些具較特別作用的界面活性劑即使是微量也會有不良的影響。排放水中的氧氣消費量有嚴格的規範，檢查也實際再進行。

排放水中的界面活性劑去除時使無害化的方法也有幾項在處理研究、實施。水中有機物分解所需氧氣的消費量。COD 的暈理論上與排水中所含有之有機物所消費的氧氣量一致。

COD 稱之化學需氧量是指在排放水中的化學的物質在一定的條件下氧化時所需之氧氣量，對排放水以 ppm 表示之。所使用的氧化劑為過錳酸鉀或重鉻酸鉀。BOD 生物化學的氧氣要求量同樣的進行水中好氣性微生物分解時所消費的氧氣以 ppm 表示之。

八、符合時代背景的新界面活性劑

(一)、具安全性的界面活性劑 (阿部 et al., 2010)

合成界面活性劑超過數千種、再加上天然物及來自天然物的界面活性物質其數目至膨大，其中的大多數是用來提升人們的生活快適性或便利性為目的，但是這些物質可能對人們的健康有害、或具破壞自然環境的危險性。因此，由安全性的觀點這些物質非進行正確的事前評估判斷起其使用的可行性不可。評估流程首先由進行化學物質對人的健康、或自然環境引起的危險性評估開始，到風險管理的結果評估。換句話說，如何使用科學性的証據，明確的進行風險管理、進行的難易、進行的結果判斷等三大項目。

具體性的做法可由動物試驗等所得到的化學物質毒性相關的資訊、及其物質對人們暴露試驗的結果等相關資訊等為基礎估計風險性的大小。由風險性的估計值為基礎，並檢討選擇何種特性或風險的性質，判斷可接受風險的程度及使用何種手段可降低風險。這種判斷結果與文化、倫理的要素有關，實際上會因地域、社會、時代的不同而異。對自然環境的影響、對已經發生環境污染問題化學物質時由環境最終對人體的不良影響是否重視，維持對自目前人類的活動排出廢棄物的淨化、森林資源等自然資源的供給、歷史的景觀等舒適居住環境的供給等 3 種機能為重要的目標。但是、即使以如此的風險管理所進行的判斷不一定會被現實社會接受，採用雙向交流而不是單方向提供風險資訊對安全性評估管理是極為重要的。

(二)、低環境負荷型的界面活性劑

低環境負荷型的界面活性劑分為生物可分解性界面活性劑、雙子型界面活性劑、生物性界面活性劑等。生物可分

解性界面活性劑是指能被水中微生物容易分解之界面活性劑。

合成界面活性劑中的疎水基為直鏈狀碳氫化合物的界面活性劑容易被分解。另外、磷脂質、胆汁酸等天然存在之界面活性物質、與山梨糖醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯等天然物再結合之界面活性物質的範疇。

雙子 (Gemini) 型界面活性劑是指由親水基、親油基各 1 平行排列其親水基的部分具共有結合連結之雙子型界面活性劑。其分子量約為單體的 2 倍左右，克拉夫點 (krafft point) 極低，水溶性高但微胞的形成能極高 (1/10 倍 ~ 1/100 倍)、水表面上的吸著膜形成能高 (100 倍~1000 倍)。另外、在臨界膠束濃度時水的表面張力的降低能力與氟碳(Fluorocarbon) 類界面活性劑相若。製造成本高為其缺點但可期待做為次世代界面活性劑，在日本常做為高級化妝品上的應用。

生物性界面活性劑是由微生物生產之兩親媒性脂質、具複雜嵩高構造、在低濃度下具高界面活性、顯示多樣的生理活性。可分類為糖脂質類 (蔗糖脂肪酸酯)、醯基肽 (Acyl peptide) 類 (聚氨基酸型界面活性物質)、磷脂質類 (卵磷脂、乙醇胺、鞘磷脂)、脂肪酸類 (Corynomycolic acid、スヒルリスボール酸)。特別是以大豆油原料用酵母生產製造之甘露糖基脂為比較價廉，在 2009 年後已經用於食器用洗劑 (阿部 et al., 2010)。

(三)、微生物分解型界面活性劑

做為洗淨劑等用途使用之界面活性劑溶解在生活排水、或事業所的排放廢水中的狀態下排到環境水中，排出後長期間殘留在生態系內必須充分的考量。界面活性劑排出後之環境水的安定性及分解性是維持良好的生活環境中最重要之因子之一。環境水中界面活性劑的分解可分類光分解、加水分解等物理化學的分解 (非生物性分解)、與微生物分解或生物性的分解。

細菌等微生物利用生存、增殖所必須的碳素源及能量之界面活性劑分解二氧化碳及水等。以生物處理作為主要的污水處理法的今日，污水處理設施可以有效的將利用生分解性佳的界面活性劑進行部分分解、排放到河川等公共水域後將界面活性劑分解後去除。環境中存在走莫大的微生物聚落、對排出之界面活性劑的生分解性占有極大的角色，眾所周知的河川自淨作用或污水處理設施中水處理主要是微生物的生物分解的結果。

水質的淨化與細菌 (脫氮細菌、硝化細菌、光合成細菌等)、原生動物、藻類等多類微生物有關。生物分解直接的相關的是能分解有機化合物的從屬營養細菌。生物分解為生物的酵素反應，微生物將其生成物作為菌體構成成分、或能源。另外，這些細菌與其他微生物形成之微生物菌落與分解中間體、補酵素等相互轉換進行生物分解。

九、參考文獻

1. 陳溫其編譯(三雲次郎著) 1962 肥皂與合成清潔劑。臺灣區肥皂工業同業公會。
2. 趙承琛 1985 界面科學特論。復文書局發行。
3. 趙承琛編著 1988 界面科學論。復文書局出版。
4. 王鳳英編譯, 刈米孝夫原著 1993 界面活性劑的原理與應用。高立圖書有限公司發行第二十五版。
5. 趙承琛編著 1999 界面科學基礎。復文書局出版。
6. 蘇裕昌 1998 表面上膠的基礎及應用。漿紙技術 2(2):10-33。
7. 蘇裕昌 2000 脫墨的化學及脫墨藥劑。漿紙技術 4(4):53-65。
8. 蘇裕昌 2003 消泡劑的基礎及應用。漿紙技術 7(1):1-11。
9. 蘇裕昌 2012 簡介環境賀爾蒙物質。漿紙技術 16(4):17-26。
10. 蘇裕昌 2014 脫墨劑及機能性脫墨處理藥品。漿紙技術 18(3):29-47。
11. 近藤 保、鈴木四朗 1970 生活の界面科學。三共出版株式會社發行。
12. 近藤 保、鈴木四朗 1975 生活の界面科学。三共出版社發行。
13. 高橋越民、難波義郎、小池基生、小林正雄 1984 界面活性劑ハンドブック。工学図書發行。
14. 堀口 博 1963 合成界面活性劑。三共出版株式會社發行。
15. 鈴木 洋 1990 界面と界面活性物質。産業図書發行 p. 80。
16. 花王生活科學研究所 1991 洗たくの科學。裳華房發行。

17. 井上勝也、彦田 毅 1991 活性劑の化學。裳華房發行。
18. 阿部正彦、坂本一民、福井寛 2010 界面活性劑の本。日刊工業新聞社發行。
19. 大矢勝 2004a 界面活性劑とは
[1]-[4]<http://www.oyalab.ynu.ac.jp/kaisetsu/surf04.pdf>
20. 大矢勝 2004b 界面活性劑の作用
[1]-[4]<http://www.oyalab.ynu.ac.jp/kaisetsu /effect04.pdf>
21. 日本界面活性劑工業會 2007 「界面活性劑ってなにか」-界面活性劑働き(作用及機能)界面活性劑の主な性質と種類。 <http://www.jp-surfactant.jp/surfactant/ function /index.html>
22. 日本乳化劑株式會社 2008 界面活性劑。
<http://www.nipponnyukazai.co.jp/file.jsp?id=306>

* 蘇裕昌, 國立中興大學森林學系教授

* Dr. Yu-Chang Su , Professor, Dept. of Forestry,
National Chung-Hsing University