

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

幾近無熱效應高分子溶液之 商驅動相分離現象的研究

計畫類別：+個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89 - 2214 - E - 002 - 006 -

執行期間：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

計畫主持人：譔玉真

共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：台灣大學化學工程系

中 華 民 國 89 年 9 月 15 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

幾近無熱效應高分子溶液之商驅動相分離現象的研究

Entropy-Driven Phase Separation of a Nominally Athermal Model Polymer/Solvent Solution

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-006

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：譚玉真 臺灣大學化學工程學系

計畫參與人員：黃佑霖 臺灣大學化學工程學系

一、中文摘要

本文是以蒙地卡羅法研究幾近無熱效應高分子溶液的相平衡行為。我們發現當溫度提高時，高分子粒子與溶劑粒子間的自由體積差異隨之加大。在到達所謂的下臨界溫度時，因為商的效應，使得溶劑粒子排斥高分子，而造成相分離的現象。我們也發現較長的高分子因為它們與溶劑粒子的自由體積差異較大，所以相分離的起始溫度亦較低。對於等長的高分子且溫度相同的情況下，壓力的增加會減少高分子與溶劑粒子間自由體積的差異，故相分離現象會較不明顯。我們亦將模擬結果與 SAFT 理論比較，發現 SAFT 理論在對於高分子溶液定性的描繪上，有很好的預測性，但在定量上尚無法有精確的結果。

關鍵詞：蒙地卡羅法、幾近無熱效應高分子溶液、相平衡行為、自由體積、下臨界溫度、SAFT 理論

Abstract

The Phase equilibrium behaviors of a nearly athermal polymer/solvent solution are studied by using the Monte Carlo method. It is found that as temperature increases, the free volume differences between solvent molecules and polymer chains become larger. To a certain temperature, which is the so called Lower Critical Solution Temperature

(LCST) the entropic effect dominates over the enthalpic effect, thus phase separation occurs. We have also found that phase separation takes place at lower temperature for longer chain polymer solution. By comparing the phase envelope of polymer of the same chain length but at different pressure, LCST increases as pressure increases. We have also applied the SAFT theory to study the phase behavior and it is found to be able to give qualitatively good predictions.

Keywords: Athermal Polymer/solvent Solution, Monte Carlo Method, LCST, Entropic, Phase Separation, SAFT theory

二、緣由與目的

一般而言，高分子溶液相分離的情形是發生於降低系統溫度至上臨界溫度 (Upper Critical Solution Temperature, UCST) 以下。但在 1960 年時佛利曼(Freeman)等人由實驗發現對於高分子系統，下臨界溫度 (Lower Critical Solution Temperature, LCST) 亦存在。此發現代表在提高溫度至 LCST 以上，會再度發生相分離的現象。

近年來，人們已逐漸認識自由體積效應在高分子溶液相行為方面扮演著十分重要的角色[1-2]。描述高分子溶液活性係數的半經驗方程式中，有考慮大小及自由體

積效應的方程式，具有較準確的預測性[3-5]。根據 Patterson 等人指出，當溶劑分子與高分子混合時，混合後體積會變小，系統中的分子更為靠近，而引發負貢獻的焓及商，也就是說 $UH_M < 0$ 和 $US_M < 0$ 。 UH_M 和 US_M 在對自由能 $UG_M (= \Delta H_M - TUS_M)$ 的貢獻上相互競爭。低溫時， UH_M 的效應較重要。隨著溫度的增加，高分子及溶劑分子間的自由體積差異逐步增大，也就是說 US_M 的效應超越 UH_M ，而且對於 UG_M 造成正貢獻。 UG_M 的正向增大即代表系統趨向於分離。所以一般相信，高分子溶液系統的相圖中，應是 UCST 和 LCST 並存。

對於完全無熱效應的高分子溶液系統，Dijkstra 和 Frenkel 以及 Suen 等人[6-7] 均曾以電腦模擬證實存在純因商效應所造成的相分離現象，他們也發現長鏈高分子在溶液中崩陷(collapse)。高分子的崩陷雖造成本身損失結構上的商(conformational entropy)，但溶劑小分子卻因空間增大，移動較容易，使得整個系統的亂度增加。Dijkstra 和 Frenkel 以及 Suen 等人的工作雖已提供我們許多的資訊，但仍有一些有關於亂度驅使相分離現象的細節尚未探討。所以在本研究中，我們打算有系統的研究這個問題，希望能更深入的了解自由體積效應如何影響系統之相平衡行為。

三、蒙地卡羅法

本研究的對象是由高分子和溶劑分子所組成的高分子溶液。其中高分子是以一個個小分子串接而成的長鏈分子。在溶劑粒子與溶劑粒子或沒有相連接的高分子粒子之間的作用是遵循著 Lennard-Jones Potential,

$$U_{nb} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

其中 ϵ 和 σ 分別是能量和尺度的參數， r 則是兩個粒子間的距離。

高分子間彼此鍵結在一起的粒子則是依 Harmonic Spring Potential 來作用：

$$U_b = \frac{1}{2} \kappa \left(\frac{r - f}{f} \right)^2 \quad 0.5 < \frac{r}{f} \leq 1.5$$

其中 $\kappa\sigma^2/\epsilon = 400$ 。

系統是設定在定溫、定壓和固定總粒子數下進行的。系統的模擬盒是以長方形來表示且周邊都有設定週期性邊界(Periodic Boundary Condition)。我們所選擇研究的高分子鍵長為 $N=20-150$ 。在模擬的過程中，對於不同長度的高分子系統，我們會嘗試用不同的高分子組成來尋求最佳的模擬效果。一般而言，模擬盒內粒子的總數約略為 1200-2400 個。本研究中，壓力是設定在 $P^*=0.2$ 和 0.4。而系統的初始粒子的位置配置(Initial Configuration)是以 Frenkel 等人(1992)[8]所提的方法來製造。

本研究中粒子的移動方式為：對溶劑粒子，我們採取傳統的隨機且隨意移動；對高分子粒子，則採蛇行移動(Reptation)及 Giggling。Reptation 是將高分子隨機選擇一端的粒子移至另一端，是一種類似蛇行進的方式，可以讓高分子作前後的移動。Giggling 則是隨機選擇高分子上的一個粒子，然後將其移至附近的新位置，此法可以幫助高分子進行內部結構的改變[9] (Sheng et al., 1994)。經由 Reptation 和 Giggling 所產生的新位置是否為系統所接受，端視標準 Metropolis 接受標準[10]，

$$P_{ACC} = \min \left[1, \exp \left(\frac{-\Delta U}{k_B T} \right) \right]$$

其中 ΔU 為系統因移動而產生能量的變化量， k_B 是 Boltzmann constant， T 代表溫度。

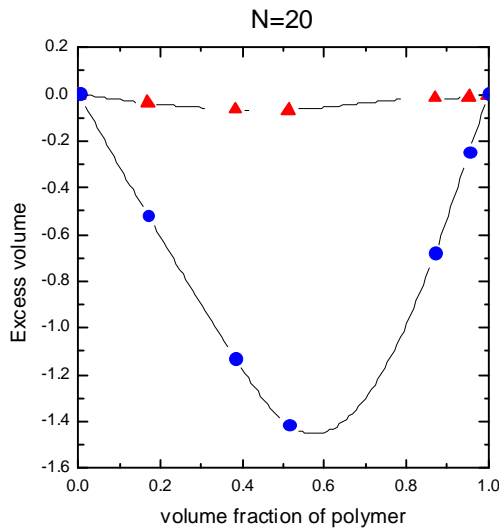
四、結果與討論

首先我們先來探討高分子及溶劑分子間自由體積的差異隨著溫度及高分子長度的變化為何。我們定義了所謂的剩餘體積(Excess Volume) [11]，

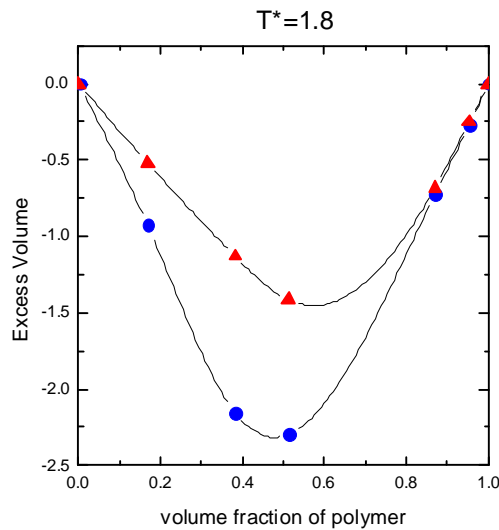
$$V^{*,E} = \frac{1}{\phi_1^* \phi_2^*} \left[\frac{\phi_1^*}{\phi_1^{*,0}} + \frac{\phi_2^*}{\phi_2^{*,0}} \right]$$

其中 ϕ_1 和 ϕ_2 為溶劑和高分子的片段分率(Segment Fraction)。 ρ^* 、 $\rho_1^{*,0}$ 和 $\rho_2^{*,0}$ 為混合物、純溶劑和純高分子的密度。圖一為在 $P^*=0.2$ 及在不同溫度($T^*=1.15$ 和 1.8)

的情形下混合溶劑及高分子(N=20)，其剩餘體積的結果。我們可以看到剩餘體積均為負值且圖形並不對稱，此結果與實驗所



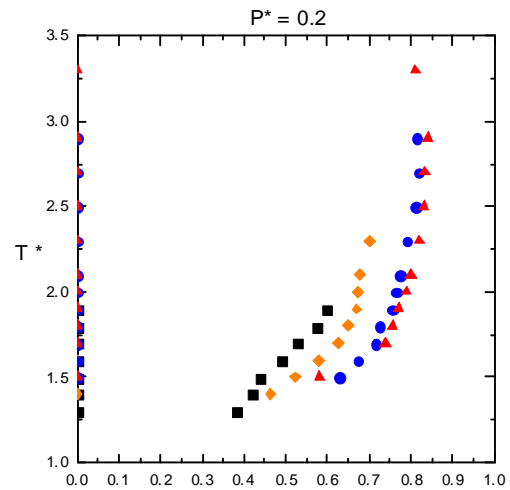
圖一：高分子溶液在不同溫度下剩餘體積的結果；(F) $T^*=1.15$ ；(y) $T^*=1.8$ 。壓力 $P^*=0.2$ 。



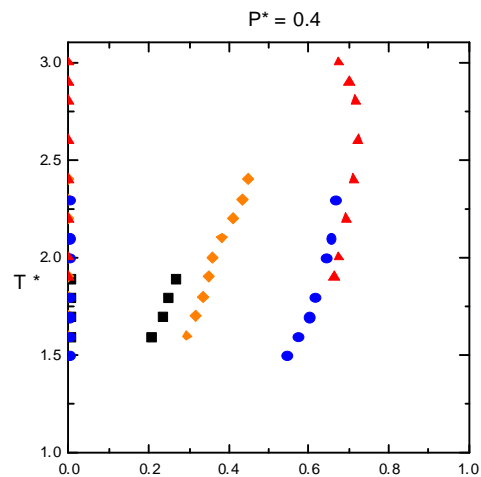
圖二：高分子溶液在相同溫度和相同壓力下，但不同高分子鏈長下剩餘體積的結果；(F) $N=20$ ；(y) $N=100$ 。壓力 $P^*=0.2$ 。

得相符。我們也可以看到隨著溫度的升高，剩餘體積更加偏低，由此可知，溫度增高，溶劑分子與高分子的自由體積均增大，但溶劑分子增加的幅度大於高分子，

造成兩者間自由體積的差異加大，混合後體積明顯變小。由圖二，在相同的溫度和相同壓力下，高分子愈長，剩餘體積愈大，自由體積效應亦會愈顯著。此結果相對應在相平衡行為上，可由圖三及圖四看出。我們可以注意到，在同樣的壓力下，由於鏈長較長的高分子，其自由體積與溶劑分子的相比較小，自由體積效應則較大，所以相分離的程度較鏈長短分子明顯。



圖三： $P^*=0.2$ 的情形下，不同鏈長之 T^* vs. ϕ 圖。(F) $N=150$ ；(y) $N=100$ ；(◆) $N=50$ ；(+) $N=20$ 。

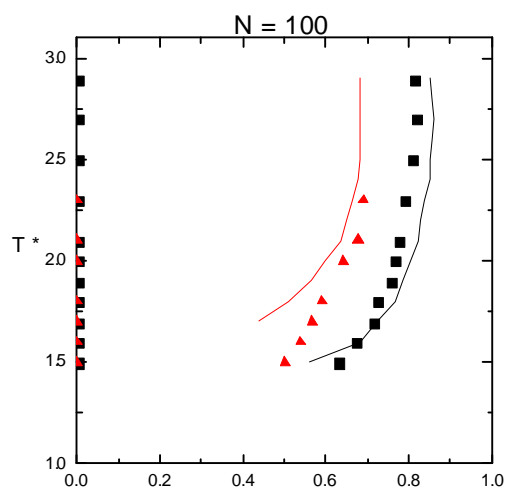


圖四： $P^*=0.4$ 的情形下，不同鏈長之 T^* vs. ϕ 圖。(F) $N=150$ ；(y) $N=100$ ；(◆) $N=50$ ；

(+)N=20。

圖五為在相同鏈長下，因壓力不同所造成相平衡行為的變化。我們可以看到壓力較小的情況下，高分子溶液相分離的現象較明顯。這也是因為自由體積效應所造成的。壓力較大時，高分子與溶劑分子同樣遭受到壓縮，但溶劑分子所受的壓縮程度較大，因此高分子與溶劑分子的自由體積差異便縮小，兩者間的相合性亦隨之增加，所以相分離程度較弱。

圖五中亦表現出模擬結果與 SAFT 理論 [12-16] 預測值比較的結果。我們可以看出以 SAFT 理論所得之結果與模擬結果在定性上頗為一致，即隨著溫度增加，相分離的程度增加；壓力愈大，相分離的程度減少。但就定量上來看，SAFT 理論所得之結果稍有偏差，特別是在臨界溫度的預測上，有著相當大的誤差。



圖五：N=100 的情形下，不同壓力之 T^* vs. ϕ 圖。(F) $P^*=0.4$; (+) $P^*=0.2$ 。直線為 SAFT 理論的預測結果。

五、參考文獻

- [1] Patterson, D., Polym. Eng. Sci., 22, 64 (1982).
- [2] Patterson, D. Macromolecules 2, 672 (1969).
- [3] Elbro, H. S., Fredenslund, Aa., and

Rasmussen, P., Macromolecules 23, 4707 (1990).

- [4] Kontogeorgis, G. M., Coutosikis, P., Tassios, D. P., Fredenslund, Aa., Fluid Phase Equilib. 92, 35 (1994).
- [5] Oishi, T. and Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 333 (1978).
- [6] Dijkstra, M. and Frenkel D., Phys. Rev. Lett., 72, 298 (1994).
- [7] Suen, J. K. C., Escobedo, F. A. and de Pablo, J. J., J. Chem. Phys. 106, 1288 (1997).
- [8] Frenkel, D.; Mooij, G.C.A.M.; Smit, B. J. Phys. Condens. Matter 3, 3053 (1992).
- [9] Sheng, Y.-J.; Panagiotopoulos, A. Z.; Kumar, S.K. and Szleifer, I., Macromolecules, 27, 400(1994).
- [10] Allen, M. P. and Tildesley, D. J., "Computer Simulation of Liquids", Oxford Univ. Press, New York (1987).
- [11] Sheng, Y.-J.; Panagiotopoulos, A. Z. and Tassios, D. P. AIChE J. 41, 2306 (1995).
- [12] Joslin, C. G.; Gray, C. G.; Chapman, W. G. and Gubbins, K. E. Mol. Phys. 62, 843 (1987).
- [13] Johnson, J. K. and Gubbins, K. E., Mol. Phys. 77, 1033 (1992).
- [14] Ghonasgi, D. and Chapman, W. G., AIChE J. 40, 878 (1994).
- [15] Banaszak, M.; Chiew, Y. C.; O'Lenick, R. and Radosz, M. J. Chem. Phys. 100, 3803 (1994).
- [16] Johnson, J. K., Muller, E. A. and Gubbins, K. E., J. Phys. Chem. 98, 6413 (1994).