

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

具有表面調節現象的密集高分子液滴之電泳與沉降行為
(2/3)

期中進度報告(精簡版)

計畫類別：個別型

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-283-

執行期間：95年08月01日至96年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：李克強

處理方式：期中報告不提供公開查詢

中 華 民 國 96年05月31日

目錄

目錄	1
一、研究目的	2
二、文獻討論	2
三、研究方法	4
四、結果與討論(含結論)	11
五、結論	20
參考文獻	21
研究結果自評	22

一、研究目的

本年度研究計畫目的針對生物膠體粒子或表面具有可解離官能基的高分子液滴，其表面電性因應周圍環境的情形(電解質濃度或 pH 值)而進行表面電量的調節反應，吾人透過數值模擬的方式探討以下各種情形對於此類液滴沉降行為的影響：(1)液滴密集程度對沉降行為的影響；(2)液滴表面官能基濃度對沉降行為的影響；(3)陽離子濃度對沉降行為的影響；(4)高分子液滴黏度對沉降行為的影響；(5)卡羅流體模型之 shear-thinning 效應對沉降行為的影響。

二、文獻探討

粒子的重力沉降現象具有相當重要的應用價值，由於電雙層極化效應的影響，帶電粒子在電解質溶液中的沉降行為比起未帶電粒子的情形更為複雜，帶電粒子周圍的離子雲分布情形受到粒子運動而扭曲變形，回過頭來影響粒子的沉降行為。在不考慮粒子間交互作用以及在低表面電位假設的情形下，Booth[1]首先使用擾動法推導在無限大電解質中，帶電粒子的沉降電位與沉降速度。Stigter[2]透過數值解突破了低電位情形。Groot et al. [3]提出電泳動度與沉降電位之間存在所謂 Onsager 倒數關係 (Onsager reciprocal relation)。在稀薄溶液中，考量電雙層變形的擾動情形，在任意表面電位以及任意電雙層厚度的條件下，Ohshima et al. [4]提出對於硬球粒子沉降電位與沉降速度的一般表示式。

在沉降的實際應用中，常遭遇到的系統是密集懸浮系統，粒子間的交互作用情形將是影響沉降行為的關鍵。Levine[5]使用 Kuwabara[6]提出的流力邊界條件，推導密集懸浮系統下粒子的沉降電位與沉降速度，其系統的限制條件為低表面電位以及不考慮粒子間電雙層重疊的情形，在此條件下，Levine 驗證了可藉由 Kuwabara 的流力模型得到 Onsager 倒數關係。解除了 Levine 不考慮電雙層重疊的條件，Keh[7]在低表面電位的條件下，分別使用 Kuwabara 與 Happel 的流力模型去推導密集系統下硬球粒子的沉降速度與沉降電位，其結論為電雙層重疊的情形對於粒子的沉降行為影響相當重大，即便對於薄電雙層的情形也必須加以考量。Pujar et al. [8] 認為實體邊界的存在對於粒子沉降有相當程度的影響，因此在低表面電位的情形下，透過使用 cavity model [9] 研究單一粒子沉降行為受邊界效應影響的程度。Lee [10-13]提出關於一系列關於硬球粒子在密集系統中或受到邊界效應影響的沉降研究，在高表面電位的條件下，電雙層極化效應明顯，高度影響粒子的沉降行為[10-11]，對於硬球粒子在低表面電位的情形[12]以及粒子表面電位進行表面調節[13]皆有深入的探究。Carrique 認為電解質中的離子可穿透粒子的 slipping plane 而進入 Stern layer 中的外部層，並在此外部層中運動，因

此修正粒子表面的邊界條件以反應此現象，而對於稀薄系統與密集系統皆發表其研究結果[14-15]。

以上皆屬硬球粒子的沉降行為，至於液滴的沉降行為，Ohshima[16]提出關於密集水銀液滴的電動力學現象，水銀本身特殊的物理性質使得理論模型的建立更為理想，對於液滴為非牛頓流體的微乳液系統如高分子液滴分散於一水相中之系統亦相當常見，例如製備氣膠的一種方式便是讓高分子微粒分散在溶劑中聚合，然後再將溶劑蒸發，得到最終的產物。在大部分乳液系統中，液滴的粒徑約在 100nm 左右，但最近相關的研究主要集中在粒徑為 5-50nm 的範圍，我們稱之為微乳液系統（microemulsion），屬於本研究的主要範疇。

雖然表面電位固定的假設可以簡化分析問題的複雜度，但在應用上是不實際的，表面電位固定的假設只可視為特例。對於許多生物膠體粒子（bio-colloids），如細胞或生物的微組織 [17]，以及表面具有人造薄膜或表面吸附具有官能基之界面活性劑之膠體粒子，其粒子之表面電位為了反應所處環境的情形，如 pH 值，而進行表面調節（surface with charge regulation）調整其表面帶電情形，導致表面的特性界於表面電位固定（constant surface potential）與表面電荷固定（constant surface charge）之間，一般常見的表面電位固定之假設為表面調節之極端情形（limiting case）。

在本研究中，吾人拓展硬球沉降的情形[1]至液滴沉降的情形，並將粒子表面帶電情形從固定電位延伸成為電性表面調節的情形，此外液滴為高分子所組成，其流變行為使用具有 shear thinning 效應的卡羅流體模型來加以描述，在低表面電位的條件下，透過數值的方式模擬高分子液滴在重力沉降下的沉降電位與沉降速度。

三、研究方法

3.1 系統描述

本研究計畫探討在重力場 $\mathbf{g}$ 作用下，具有表面調節現象(phenomena of charge regulated surface) 的密集高分子液滴於電解質溶液中—微乳液系統(microemulsion system)—之沉降行為。如圖 1，假設大小相同，半徑為 a 的球形液滴均勻分散在溶液中。如圖 2，我們採用球座標系統 (r, θ, φ) ，並將座標中心定於球形液滴的球心，令 a 、 b 分別為液滴及同圓心之電解質溶液層的半徑，並定義 $H(=a/b)$ 為液滴與同心溶液層之半徑比，用以表示液滴於溶液中的密集程度。

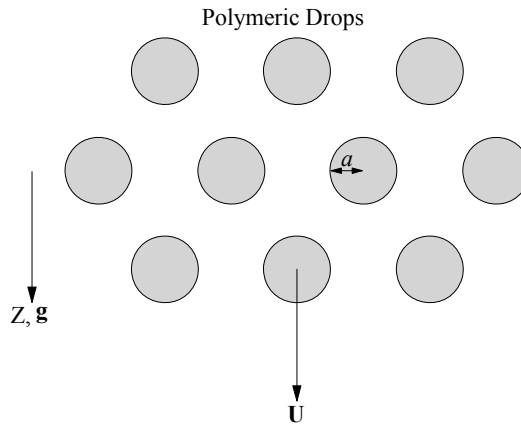


圖 1 半徑為 a 的球形高分子液滴均勻分散在電解質溶液中之幾何結構。 $\mathbf{g}$ 為重力場， $\mathbf{U}$ 為液滴沉降速度。

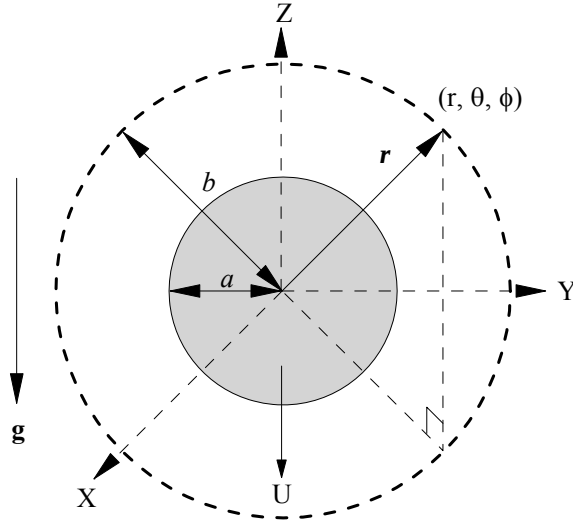


圖 2 球座標系統 (r, θ, φ) ，座標中心定於球形液滴的球心。半徑為 a 的球形高分子液滴由半徑為 b 的同圓心之電解質溶液層所圍繞。

我們採用卡羅流體模型 (Carreau model) 以及牛頓流體模型 (Newtonian model) 分別描述高分子液滴內與電解質溶液中流體流動的情形，並假設高分子液滴內無電荷存在且為非傳導液滴，電解質溶液包含價電數分別為 z_1 與 z_2 的陽、陰離子，並令 $\alpha (= -z_2/z_1)$ 為陰陽離子的價電數比。

3.2 主控方程式與邊界條件

在低表面電位下，高分子液滴內與電解質溶液中之空間電位分布、離子濃度分布以及流場分布，可由下列方程組決定(詳細的推導將在成果報告附錄中呈現)：

液滴內 $(0 \leq r \leq a)$ ：

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_d = 0, \quad (1)$$

$$\nabla p_d + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho_d \mathbf{g} = \mathbf{0}. \quad (2)$$

電解質溶液中 $(a \leq r \leq b)$ ：

$$\nabla^2 \phi_1 = \kappa^2 \phi_1, \quad (3)$$

$$\nabla^2 \phi_2 - \kappa^2 \phi_2 = \frac{\kappa^2}{1+\alpha} (g_1 + \alpha g_2), \quad (4)$$

$$\nabla^2 g_j = \frac{1}{D_j} \frac{d\phi_e}{dr} v_r, \quad j=1, 2, \quad (5, 6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (7)$$

$$\nabla p - \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \nabla \phi + \rho_f \mathbf{g} = \mathbf{0}. \quad (8)$$

其中 ∇^2 為 Laplace operator, ∇ 為 del operator, $\nabla \cdot$ 為 divergence operator, ϕ_1 為平衡電位分布, ϕ_2 為液滴沉降誘發弱電場而產生之擾動電位分布, ϕ 為電解質溶液中之空間電位分布, $\mathbf{v}_d$ 、 $\mathbf{v}$ 、 p_d 與 p 分別為高分子液滴內流體與電解質溶液中流體的速度與壓力, v_r 為流體速度之 r 方向分量, μ 為電解質溶液的黏度(為一定值), ρ_d 與 ρ_f 分別為高分子液滴與電解質溶液的質量密度, ρ 為電解質溶液中的空間電荷密度, D_j 表示第 j 種離子的擴散係數 ($j=1$ 表示陽離子, $j=2$ 表示陰離子), g_j 表示為了考量因流體流動產生之擾動量而加入的擾動項 ($j=1$ 表示陽離子, $j=2$ 表示陰離子), τ 為高分子液滴流體之應力張量 (stress tensor)。

$\kappa \left(\equiv \sqrt{\frac{2 \sum_{j=1}^2 (z_j e)^2 n_{j0}}{\epsilon k_B T}} \right)$ 為電雙層厚度的倒數, 其中 ϵ 為電解質溶液之介電常數 (permittivity), k_B 為 Boltzmann constant, T 為系統溫度, e 為電子電量, n_{j0} 為第 j 種離子之 bulk 濃度 ($j=1$ 表示陽離子, $j=2$ 表示陰離子)。

(1)式與(7)分別為液滴內外流體的連續方程式, (2)式與(8)分別為液滴內外流體之運動方程式, (3)式為平衡電位方程式, (4)式為誘發電場產生之擾動電位方程式, (5)式與(6)式為流場流動產生之擾動電位方程式, 可由離子守恆式推導得到。值得注意的是, 上述方程式 ((1)式至(8)式) 皆以表示, 用於模擬計算用的無因次化方程式將於完整報告中呈現。

高分子液滴流體之運動方程式，其應力張量 $\boldsymbol{\tau}$ 可表示為

$$\boldsymbol{\tau} = -\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} = -\eta(\dot{\gamma})(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T) \quad (9)$$

其中 $\dot{\gamma}$ 為應變率張量（rate of strain tensor）， $\dot{\gamma} \equiv \sqrt{\frac{1}{2}(\dot{\gamma}:\dot{\gamma})}$ 為應變率張量量值（magnitude of rate of strain tensor）， $\eta(\dot{\gamma})$ 表示流體的視黏度（apparent viscosity），為應變率量值的函數，上標 T 表示轉置（transpose）。

本計畫採的卡羅流體模型為一個三參數的模型，其視黏度與應變率量值之關係為

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} , \quad (10)$$

其中 η_0 為 zero-shear-rate viscosity，為流體之應變率量值為零時所呈現的視黏度， λ 為時間常數（time constant）， n 為冪次方指數（power-law exponent）。當 $n=1$ 或 $\lambda=0$ 時，卡羅流體可回歸到牛頓流體模型。

主控方程式的邊界條件分別為

$$\frac{1+B}{A/a} \frac{d\phi_1}{dr} - \frac{B}{1+B} \phi_1 = \frac{kT}{e} \quad \text{at } r=a , \quad (11)$$

$$\frac{d\phi_1}{dr} = 0 \quad \text{at } r=b , \quad (12)$$

$$\frac{\partial\phi_2}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=a , \quad (13)$$

$$\phi_2 = -Er \cos \theta \quad \text{at } r=b , \quad (14)$$

$$\frac{\partial g_j}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=a , \quad (15)$$

$$g_j = -\phi_2 \quad \text{at } r=b , \quad (16)$$

$$\mathbf{v} = \text{finite} \quad \text{at } r=0 , \quad (17)$$

$$v_{\theta,d} = v_{\theta} \quad \text{at } r=a , \quad (18)$$

$$\tau_{r\theta,d} = \tau_{r\theta} \quad \text{at } r=a , \quad (19)$$

$$v_{r,d} = v_r = U \cos \theta \quad \text{at } r = a, \quad (20)$$

$$v_r = 0 \quad \text{at } r = b, \quad (21)$$

$$(\nabla \times \mathbf{v}) \cdot \mathbf{\delta}_\varphi = 0 \quad \text{at } r = b, \quad (22)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial \theta} = \frac{\partial \phi_2}{\partial \theta} = \psi = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = \psi_d = \frac{\partial \psi_d}{\partial \theta} = 0 \quad \text{at } \theta = 0 \quad \text{and } \theta = \pi. \quad (23)$$

其中 $A \left(\equiv e^2 N_S a / \epsilon k_B T \right)$ 與 $B \left(\equiv [H^+]_0 / K_a \right)$ 皆為表面調節參數， N_S 為液滴表面單位面積下官能基的濃度， $[H^+]_0$ 為陽離子的 bulk 濃度， K_a 為表面調節現象之平衡常數；下標 d 表示高分子液滴部分。

(11)式為液滴表面電性在表面調節時的情形；(12)式表示每一個 cell 保持電中性；(13)式表示液滴為非導電液滴；(14)式表示外加電場在虛擬球面上對擾動電位的影響；(15)式表示離子不可穿透進入液滴內部；(16)式表示流場擾動在外邊界消失，而系統整體回到平衡的情形；(17)式表示液滴內部流體速度為有限值；(18)式至(20)式表示液滴內外流體速度連續且切應力連續的情形，並令液滴的沈降速度(質心速度)為 U ；(21)式表示流體在外邊界為 no slip 情形且不可與鄰近的 cell 交換，並採用旋度 (vorticity) 為零之 Kuwabara[6]模型，即(22)式；(23)式表示使用軸對稱的假設。

3.3 液滴沉降電位與沈降速度

帶電液滴沈降電位與沈降速度可分別由流經 cell 赤道面的淨電流 $\langle i \rangle$ 為零以及液滴所受外力和為零分別求得（詳細推導過程將於結果報告中呈現或可參照 2000 年的期刊論文[11]）

$$\langle i \rangle = 0 = 2\pi \int_a^b i_\theta r \sin \theta \Big|_{\theta=\pi/2} dr d\varphi, \quad (24)$$

$$F_E + F_D + F_G = 0. \quad (25)$$

其中

$$i_{\theta} = \varepsilon \kappa^2 \left[-\phi_1 v_{\theta} + \frac{1}{1+\alpha} \left(D_1 \frac{1}{r^*} \frac{\partial g_1}{\partial \theta} + \alpha D_2 \frac{1}{r} \frac{\partial g_2}{\partial \theta} \right) \right], \quad (24)$$

$$\text{液滴所受電力 } F_E = -2\pi\varepsilon \frac{d\phi_1}{dr} r \Big|_{r=a} \int_0^{\pi} \frac{\partial \phi_2}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \sin^2 \theta d\theta, \quad (25)$$

液滴所受托曳力

$$F_D = \pi \int_0^{\pi} (r \sin \theta)^2 \left[\frac{\mu}{\sin \theta} \frac{\partial (E^2 \psi)}{\partial r} - \rho \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right] d\theta - 2\mu\pi \int_0^{\pi} \frac{\partial (r \sin \theta)}{\partial r} r E^2 \psi d\theta \Big|_{r=a}, \quad (26)$$

$$\text{液滴所受重力 } F_G = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_d - \rho_f) g, \quad (27)$$

ψ 為流線函數， g 為重力場強度， $E^2 \left(\equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right)$ 為微分運

算子。

無因次沈降電位之定義為單位沈降速度下的誘發電場

$$\frac{E^*}{U^*} \quad (28)$$

無因次沈降速度之定義帶電液滴沈降速度與未帶電液滴沈降速度之比值

$$\frac{U}{V_0} \quad (29)$$

其中 $E^* = \frac{Eea}{kT}$ ， E 為誘發電場大小， $U^* = \frac{\mu a U}{\varepsilon \left(\frac{kT}{e} \right)^2}$ ， U 為液滴沈降速度，

$$V_0 = \frac{2}{9} \frac{a^2 (\rho_d - \rho_f) g}{\mu} \frac{1 + \frac{2}{3} \frac{\mu}{\eta_0}}{1 + \frac{\mu}{\eta_0}}, \quad V_0 \text{ 為未帶電液滴的沈降速度。}$$

3.4 數值方法

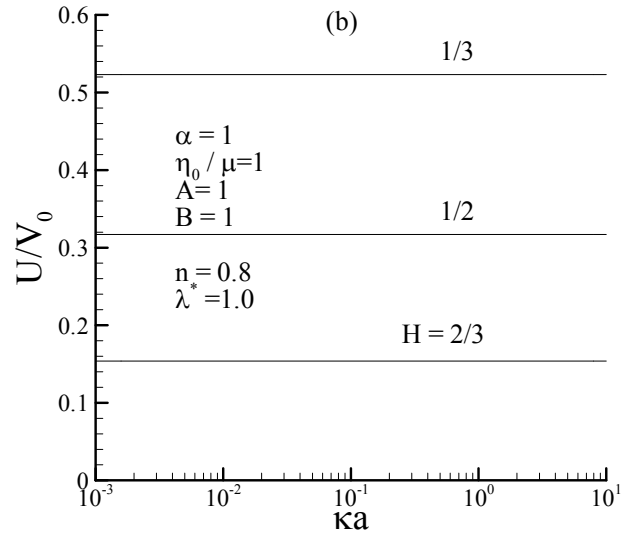
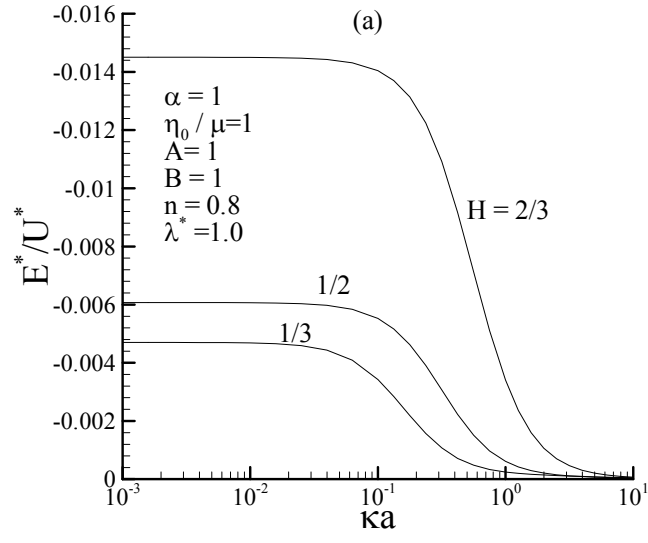
本計畫採用假性光譜法 (pseudo-spectral method) [18] 或稱為正交配位法 (orthogonal collocation method) 求解主控方程式與相關邊界條件。主要優點在於收斂次數高 (high order of convergence) 且收斂情形與邊界條件無關，經由映射 (Mapping) 至簡單的幾何形狀，便可處理幾何形狀較為複雜的問題。因此，本研究系統之幾何形狀為球座標，將其映射成矩形的計算區間，再透過正交配位法求解。此部份內容將於完整報告中詳細呈述。

四、結果與討論

液滴之無因次沉降電位 (sedimentation potential) E^*/U^* 以及無因次沉降速度 (sedimentation velocity) U/V_0 隨著 κa 的變化情形受到各種參數影響，本年度研究計劃主要針對液滴的密集程度 H ，表面調節參數 A 、 B ，液滴內外流體黏度比 η_0/μ ，以及卡羅流體模型參數 n 、 λ 等參數的影響做一系列詳細的探討。

4.1 液滴密集程度對沉降行為的影響

圖 3 表示沈降行為受到密集度 H 影響的結果。圖 3(a)與 3(b)分別表示 E^*/U^* 與 U/V_0 隨著 κa 的變化情形。由於液滴表面官能基解離造成液滴帶負電，因此沉降時誘發電場的方向將與沉降速度相同，故無因次沉降電位之負值反應其方向 ($-z$ 方向)，並非反應該值之大小。由圖 3(a)可觀察到，密集度愈大， E^*/U^* 愈大； κa 很大或很小時， E^*/U^* 幾乎保持不變；然而，在中等大小的 κa ， H 愈大， E^*/U^* 隨著 κa 的增加下降愈迅速。由圖 3(b)可觀察到，密集度愈大， U/V_0 愈小； U/V_0 值皆小於 1，表示帶電將造成液滴沉降速度較未帶電情形來得慢； H 對於 U/V_0 的影響遠較 κa 大。圖 3(c)為 3(b)曲線 $H=1/2$ 的放大結果，其曲線顯示出：在 κa 很大或很小時， U/V_0 幾乎保持不變；然而，在中等大小的 κa ， U/V_0 隨著 κa 的增加 κa 存在一個極小值。密集度愈大，相鄰液滴間的作用力愈大，造成液滴所受的拖曳力愈大，因此沉降速度愈小；在 $\kappa a \rightarrow 0$ 時，溶液中的電解質含量很少，整體而言，液滴只受到不含電解質溶液流體拖曳力的影響，在重力場沉降下，液滴保持固定的沉降速度。



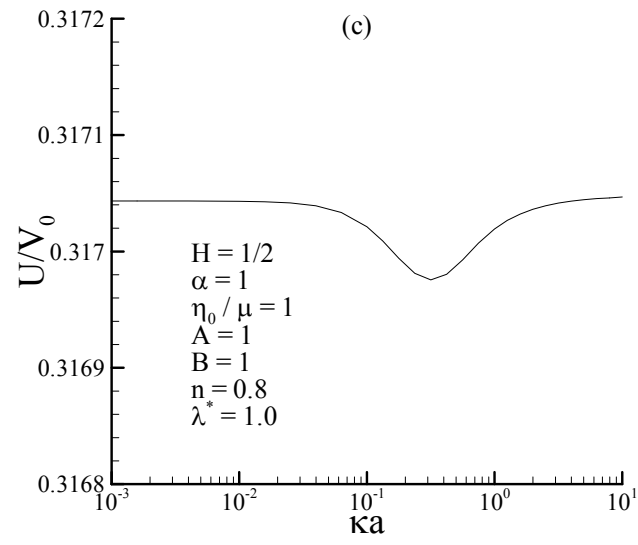
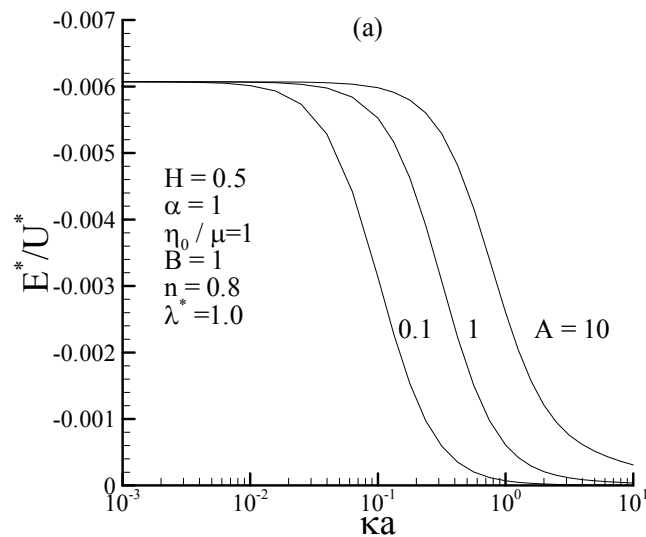


圖 3 (a) 無因次沉降電位受 H 值影響隨 ka 的變化情形；(b) 無因次沉降速度受 H 值影響隨 ka 的變化情形；(c) 為(b)圖中， $H=1/2$ 曲線放大結果。

4.2 液滴表面官能基數量（表面調節現象參數 A ）對沉降行為的影響

圖 4 表示沉降行為受到表面調節現象參數 A 值影響的結果。由圖 4(a)可觀察到，當 κa 很小時， E^*/U^* 幾乎保持不變且不受 A 影響；在中等大小的 κa ， E^*/U^* 隨著 κa 增加而降低，且當 A 愈小時， E^*/U^* 下降的速度愈快。這是因為 A 與液滴表面官能基濃度成正相關，在相同的電解質濃度下， A 愈大，則液滴表面的帶電量愈大，沉降時誘發電場就愈大，因此沉降電位較大；隨著 κa 的增加，液滴表面越多的已解離官能基能與溶液中的陽離子結合變成不帶電的官能基，因此造成液滴的帶電量下降，沉降電位因此下降。對於官能基濃度少（ A 值較小）的情形，在 κa 小值時，相對而言，溶液中已有較足夠的陽離子能使液滴的電量減少，因此造成沉降電位提早下降；對於 A 值較大的情形，在 κa 較大時，亦面臨同樣的情形而導致沉降電位下降。由圖 4(b)可觀察到，在中等大小的 κa ，液滴的沉降速度隨 A 的增加而減少，這是因為 A 愈大，液滴表面帶電量相對愈大，誘發電場越大，陰陽離子透過電力的方式拖慢粒子速度，因此造成沉降速度的下降。在 κa 很小時，溶液可視為含有少量電解質的溶液，因此即便 A 值很大，溶液中少量離子影響沉降行為並不明顯，因此沉降電位與沉降速度皆為定值。在 κa 很大時，溶液中含有大量的電解質，此情形將造成液滴表面大多數已解離官能基與溶液中的陽離子鍵結變成不帶電的官能基，因此造成液滴的帶電量減少，當 $\kappa a \rightarrow \infty$ 時，液滴可視為不帶電液滴而沉降速度回到未帶電液滴的情形，同時沉降電位將趨近 0。



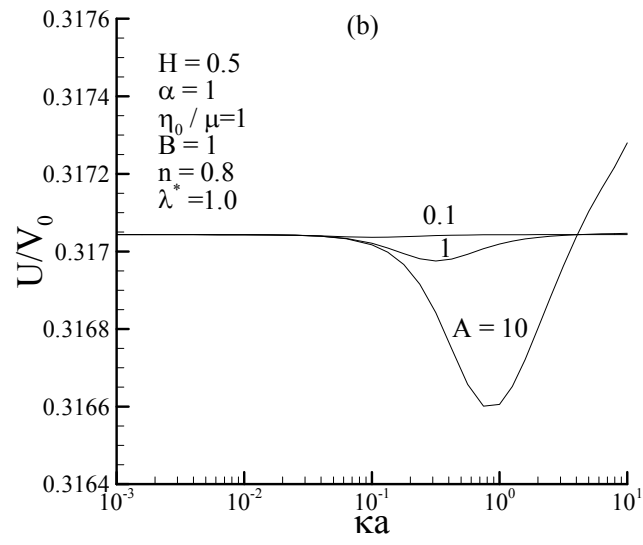


圖 4 (a) 無因次沉降電位受 A 值影響隨 ka 的變化情形；(b) 無因次沉降速度受 A 值影響隨 ka 的變化情形。

4.3 陽離子濃度（表面調節現象參數 B 值）對沉降行為的影響

圖 5 表示沉降行為受到表面調節現象參數 B 值影響的結果。由圖 5(a)可觀察到，當 κa 很小時， E^*/U^* 幾乎不隨 κa 增加而變化； B 愈小時， E^*/U^* 愈大；在中等大小的 κa ， E^*/U^* 隨著 κa 增加而降低，且當 B 愈小時， E^*/U^* 下降愈迅速。這是因為 B 與溶液中陽離子濃度成正比， B 愈大造成陽離子在液滴表面附近的濃度欲高，即有較多的陽離子可和已解離官能基結合變成不帶電的官能基，而使得液滴表面的帶電量降低，因此造成誘發電場下降，而有較小的沈降電位。由圖 5(b)可觀察到，在中等大小的 κa ，液滴的沈降速度隨 B 的減少而減少，這是因為 B 愈小，液滴表面帶電量愈大，造成沈降速度的下降情形愈顯著。

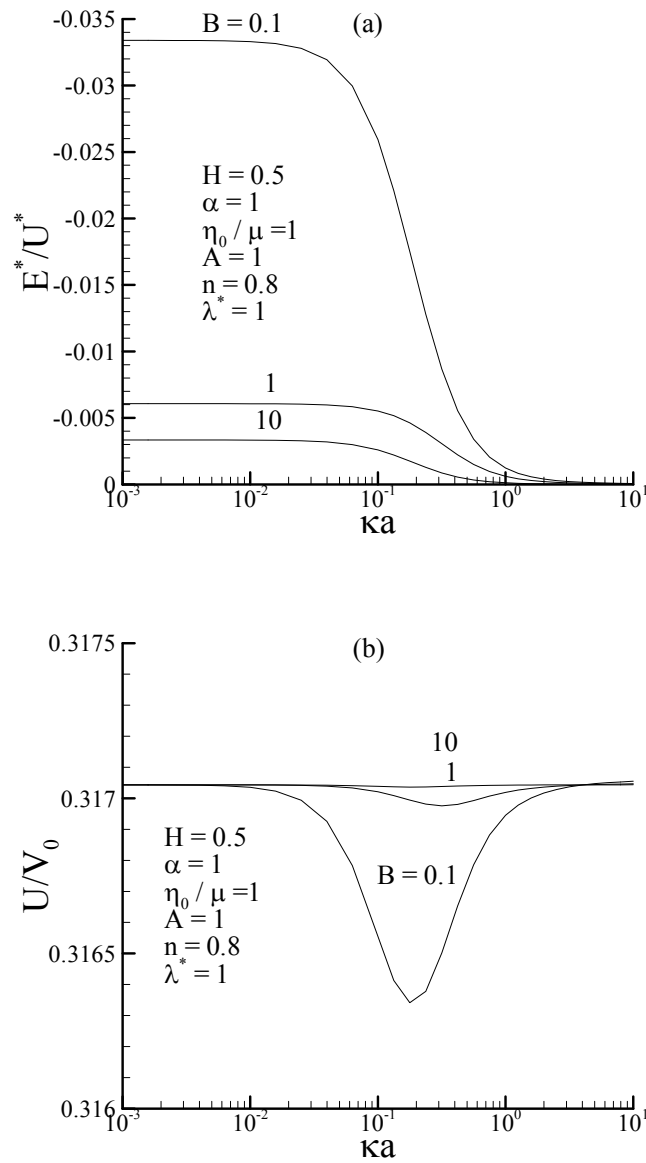


圖 5 (a) 無因次沉降電位受 B 值影響隨 κa 變化情形；(b) 無因次沉降速度受 B 值影響隨 κa 變化情形。

4.4 液滴內外流體黏度比對沉降行為的影響

圖 6 表示沉降行為受到高分子液滴黏度影響的結果。圖 6(a)與 6(b)分別表示 E^*/U^* 與 U/V_0 隨著 κa 的變化情形。由圖 6(a)可觀察到， E^*/U^* 幾乎不受到液滴黏度的影響；然而，在 κa 較大時， E^*/U^* 愈大。由圖 6(b)可觀察到，液滴黏度愈大， U/V_0 愈小；這是因為黏度愈大的液滴受到流體拖曳力愈大，因此有較小的沉降速度。對於黏度比為 100 的曲線而言，就流體力學的角度來看，此狀況下的液滴可視為帶電硬球粒子沉降的情形。由圖 6(a)與(b)的結果可推知，液滴沉降之誘發電場 $E_{induced}$ 與沉降速度隨著黏度 U 的改變大致上有等幅度改變，因此造成無因次沉降電位隨液滴黏度改變而改變的程度甚小。

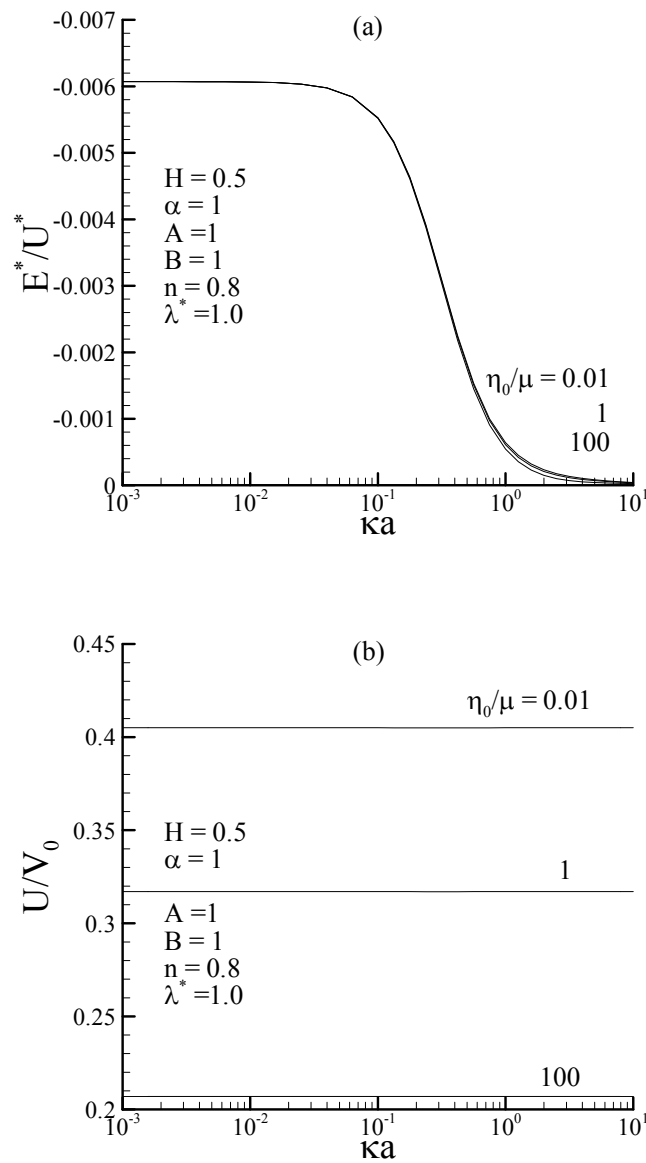


圖 6 (a) 無因次沉降電位受液滴黏度影響隨 κa 的變化情形；(b) 無因次沉降速度受液滴黏度影響隨 κa 的變化情形。

4.4 Shear-thinning 效應（卡羅流體模型參數 n 值與 λ^* 值）的影響

圖 6 與圖 7 表示沉降行為受到 shear-thinning 效應影響的情形，牛頓液滴（ $n = 1$ 且/或 $\lambda^* = 0$ ）的結果也於圖中呈現作比較。由圖 6(b)與 7(b)皆可觀察到，當冪次方指數 n 愈偏離牛頓流體的 1 或時間常數 λ^* 愈偏離牛頓流體的 0 時，液滴的沉降速度愈大，這是因為卡羅流體之 shear thinning 特性使得其在受到剪應力作用時，流體的黏度下降，液滴因而受到的拖曳力減小，沉降速度因此較大；因此，當液滴的流變情形愈偏離牛頓流體，shear thinning 效應愈顯著，沉降速度愈大。由圖 6(a)與圖 7(a)可觀察到，和前一段文章所述相同，無因次沉降電位並未隨著卡羅流體參數改變影響液滴黏度而有明顯的變化，誘發電場 $E_{induced}$ 與沉降速度 U 有等幅度的變化，但有因次的誘發電場大小隨著卡羅流體參數越偏離牛頓流體情形越大。

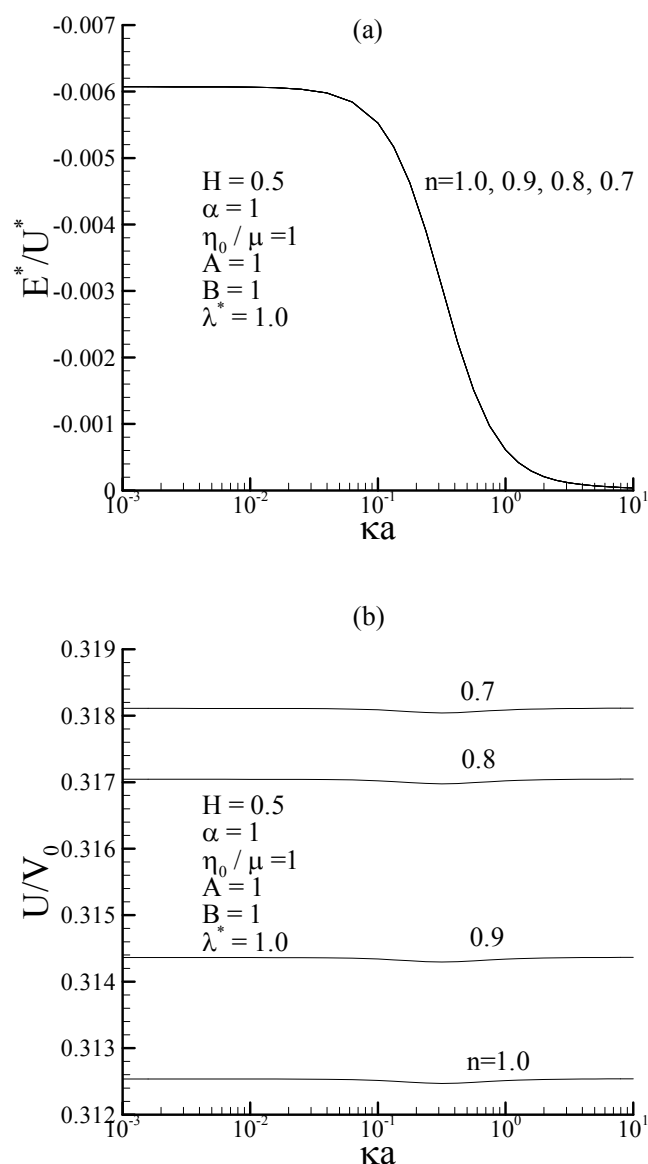


圖 7 (a) 無因次沉降電位受 n 值影響隨 κa 的變化情形;(b) 無因次沉降速度受 n 值影響隨 κa 的變化情形。

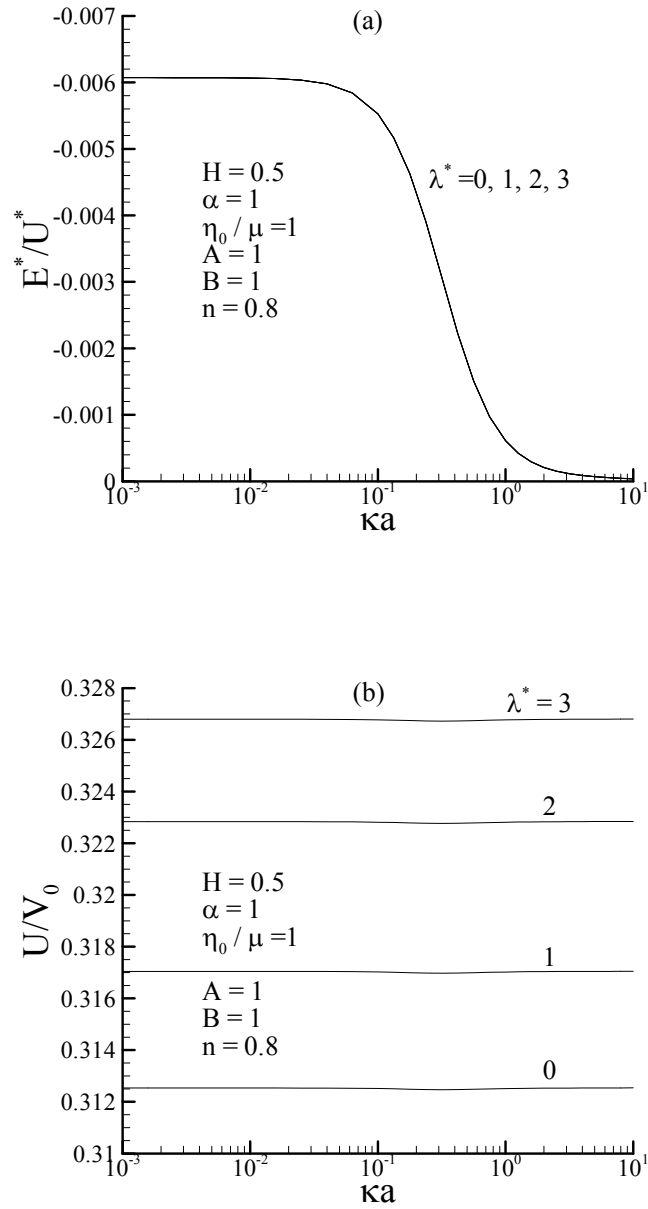


圖 8 (a)無因次沉降電位受 λ^* 值影響隨 κa 的變化情形；(b) 無因次沉降速度受 λ^* 值影響隨 κa 的變化情形。

五、結論

本計畫探討具有表面調節現象的高分子液滴之沉降行為，液滴表面吸附物質之官能基發生解離反應而使液滴帶電，在重力場作用下，液滴進行沉降。透過數值模擬，我們得到以下的結論：

1. 就沉降電位而言

- (1) 液滴密集程度愈大，造成帶電液滴與溶液中的陰陽離子關乎電力方面的交互作用愈明顯，導致沉降電位越大。
- (2) 表面調節參數 A 愈大或 B 愈小皆造成液滴表面帶電量增加，造成誘發電場較大，導致沉降電位增加。
- (3) 無因次沉降電位受液滴黏度與卡羅流體參數 n 或 λ^* 是否偏離牛頓流體的情形影響不顯著，但有因次的誘發電場大小隨液滴黏度愈小與 n 或 λ^* 愈偏離牛頓流體而愈大。

2. 就沉降速度而言

- (1) 液滴密集程度愈大，相鄰液滴間的作用力愈大，液滴受到拖曳力愈大，造成液滴沉降速度降低。
- (2) 表面調節參數 A 愈大或 B 愈小皆造成液滴表面帶電量增加，導致沉降速度降低。
- (3) 液滴黏度愈大，造成液滴受到來自流體的拖曳力越大，導致沉降速度降低。
- (4) 沉降速度隨卡羅流體參數 n 或 λ^* 愈偏離牛頓流體的情形愈大。

整體而言，沉降電位主要受到電力方面因素影響，包含表面調節參數 A 與 B ，液滴密集度 H ，以及電雙層厚度 ka 的影響。對於黏度與卡羅流體效應，由於有因次的誘發電場與沉降速度等幅度改變，造成無因次沉降電位改變量不明顯。然而，沉降速度受到各種因素影響明顯，但電雙層厚度 ka 的影響微乎其微。

參考文獻

- [1] F. Booth, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1956
- [2] D. Stigter, J. Phys. Chem., 84 (1980) 2758.
- [3] S.R. de Groot, P. Mazur, J. Th. G. Overbeek, J. Chem. Phys. 2- (1952) 1825.
- [4] H. Ohshima, T.W. Hearly, L.R. White, R.W. O'Brien, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 80 (1984) 1299.
- [5] S. Levine, G. Neale, N. Epstein, J. Colloid Interface Sci. 57 (1976) 424.
- [6] S. Kuwabara, J. Phys. Soc. Jpn. 14 (1959) 527.
- [7] H.J. Keh, J.M. Ding, J. Colloid Interface Sci. 227 (2000) 540.
- [8] N.S. Pujar, A.L. Zydney, AIChE J. 42 (1996) 2101.
- [9] A.L. Zydney, J. Colloid Interface Sci. 169 (1995) 476.
- [10] E. Lee, J.W. Chu, J.P. Hsu, J. Chem. Phys. 110 (1999) 11643.
- [11] E. Lee, C.B. Yen, J.P. Hsu, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6815.
- [12] M.H. Chih, E. Lee, J.W. Chu, J.P. Hsu, Langmuir 16 (2000) 1650.
- [13] E. Lee, T.S. Tong, M.H. Chih, J.P. Hsu, J. Colloid Interface Sci. 251 (2002) 109.
- [14] F. Carrique, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* 218 (2000) 212.
- [15] F. Carrique, F.J. Arroyo, A.V. Delgado, Colloids and Surfaces A 195 (2001) 257.
- [16] H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.* 218 (1999) 535.
- [17] Hunter, R.J., "*Foundations of Colloid Science*," Vol. I, Claerndon, Oxford, 1989.
- [18] Canuto, C., Hussaini, M.Y., Quarteroni, A, and Zang T.A., "*Spectral Method in Fluid Dynamics*," Springer-Verlag, Berlin, 1988.

計畫成果自評

本研究計畫具備相當的原創性，此研究不儘拓展了沉降在乳液系統的應用，亦考量了溶液中電解質濃度對粒子表面帶電情形的影響。研究結果主要發現沉降電位與沉降速度受到液滴表面官能基濃度與溶液中電解質濃度以及高分子液滴黏度與其流變特性影響的情形與程度；研究內容與原計畫相符程度極高，相當高的程度達到原計畫預期的目標。目前正在撰寫完整的學術論文，未來將發表在知名的國際學術期刊上。