

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

高分子添加劑對耐米粒子懸浮液穩定性影響之研究

The effect of polymeric additives on the phase behavior of the
nanosized particle suspension

計畫編號：NSC 88-2218-E-002-046

執行期限：87 年 11 月 01 日至 88 年 07 月 31 日

主持人：譔玉真 臺灣大學 化學工程系

Email : yjsheng@ccms.ntu.edu.tw

一、中文摘要

膠體粒子(colloid)在溶液中的穩定性一直是食品工業與清淨程序操作中的重要影響因素。近年來，由於耐米粒子(nano-sized particle)在各式新興工業的潛在應用價值，其合成與製造已在學術領域中引起廣泛的研究興趣，然而在其製造程序中，耐米粒子懸浮液的熱力學或動力學穩定性更是扮演決定性的角色。

一般而言，耐米粒子之間具有長距離的凡得瓦引力，它會導致粒子之間凝絮而產生不穩定的沉降現象。本研究之目的在探討添加高分子至耐米粒子懸浮液中對其穩定性之影響。高分子種類包含非吸附性高分子(nonadsorbing polymer)、吸附性高分子、雙塊區間共聚合高分子(diblock copolymer)。

我們採用類似分子模擬的蒙地卡羅法(Monte Carlo method)，從微觀層次來研究(a)耐米粒子之間，及(b)耐米粒子與高分子之間的作用和結構；該系統穩定性可反應於徑向分佈函數(radial distribution function)。我們將比較未添加高分子、添加非吸附性高分子、吸附性高分子、及共聚合高分子的徑向分佈函數。另外，我們也將討論耐米粒子濃度、高分子濃度 及其鏈長對懸浮液穩定性的影響。

關鍵詞：耐米粒子、雙塊區間共聚合高

分子、徑向分佈函數、電腦分子模擬

Abstract

The addition of polymers to a colloidal dispersion creates a change in the phase behavior and the local structure of the colloidal component. This effect is of great importance in dealing with treatment of colloidal suspensions. For example, it has been known that upon adding enough nonadsorbing polymer to the system, the colloidal particles tend to cluster. The presence of the polymers induces an entropic-originated attraction between the colloidal particles. On the other hand, the entropic effect can also cause steric hindrance to prevent coagulation of the colloidal particles if the appropriate dopant, such as diblock copolymer, is added.

To achieve the purpose of steric stabilization of a suspension, for a diblock copolymer, block A should have a preferential affinity for the colloidal particle and block B for the continuum fluid. With block A adsorbed on the particle surface and block B extending out to the continuous phase, these diblock copolymers form protective layers to prevent colloidal particles to come in contact with each other. As a consequence, the suspension is more stabilized.

We intend to perform Monte Carlo

simulation to investigate this phenomenon on the microscopic level. The system is studied in continuous space with the particle interacting through the square-well potential. Important factors such the ratio of chain bead diameter to colloidal particle diameter, the chain lengths of block A and B, and the concentration of the added diblock copolymers will be carefully examined and the effect of each factor on the thermodynamic properties such as the radial distribution function, of the system will be determined.

Keywords: Nanosized particles, Diblock copolymer, Radial distribution function, Computer molecular simulations

二、緣由與目的

常見於油水混合物或工業廢水的耐米粒子懸浮液，其穩定性的探討是十分重要的。例如在許多食品工業的產品處理上，我們希望長久保有系統現有的結構，以維持食品的新鮮度。反之，在廢水處理的工作方面，我們則希望破壞穩定，使粒子聚結沉降，達到潔淨水質的目的。目前這方面的研究多侷限於經驗性的實驗工作[1-8]，理論研究方面進展有限[9-16]，主因為我們對整個系統在分子層次的作用方式瞭解不夠徹底。

長久以來人們早已知道，在一膠體懸浮液中加入適量的高分子後，整個系統的相平衡行為及結構都會有很大的改變。在實驗上發現的一個重要現象，即是如果添加物是屬於不吸附性(non-adsorbing)的高分子，則膠體粒子傾向於聚集在一起。這種膠體粒子與高分子的混合物會呈現如單純物質般的相行為，也就是說在不同的條件下，混合物會處於不同的相狀態(如氣、液和固態等)。系統存在的狀態取決於高分子與膠體粒子的大小比例($2R_g/\sigma_{col}$)。當 $2R_g/\sigma_{col}$ 較小時，高分子的加入僅會引發系統由流體轉變為流體-固

僅會引發系統由流體轉變為流體-固體共存。當 $2R_g/\sigma_{col}$ 逐漸變大，則除了流體-固體共存的現象外，也發現了氣-液體共存的情形。至於添加高分子為何會造成相變化，初步的研究認為高分子的存在引起懸浮物質間的吸引力。因為在膠體粒子周圍的區域，不易為非吸附性高分子所靠近。我們稱之為高分子的空虛層(depletion layer)。如果粒子靠近對方，空虛層將會重疊，則空虛層之總體積減少。如此一來，高分子可存在的空間增加，高分子的亂度則隨之增加，系統的自由能也因此降低。因為如此，所以添加非吸附性高分子會造成粒子間的吸引力，而這種吸引力就被稱之為高分子誘發性引力。這種作用力最特殊之處是其起源於亂度的作用，而非常見的焓的影響。這個認知對理論研究工作有很大的幫助[17-19]。

三、研究方法

蒙地卡羅法

本研究中耐米粒子間的作用方式是純粹排斥體積(excluded volume)，也就是所謂的硬球模式(hard-sphere model)，即

$$U = \begin{cases} \infty & r < d \\ 0 & r \geq d \end{cases} \quad (1)$$

其中 d 代表耐米粒子的直徑。

高分子在電腦模擬中的模型架構則為由一個一個的基本單位(repeating unit)重覆串接而成。在這裡，我們將其基本單位假設為球狀粒子，如圖一所示。這些球狀粒子間作用的方式則是透過方形位能，其表示法為

$$U^{sw}(r) = \begin{cases} \infty & r < s_1 \\ e & s_1 \leq r < s_2 \\ 0 & s_2 \leq r \end{cases} \quad (2)$$

其圖示如下(圖二)。 ϵ 是位能井深，井深愈深，粒子間引力($\epsilon < 0$)或斥力愈大($\epsilon > 0$)。調節 ϵ 的大小及正負，可以讓我們研究不同粒子作用的結果。

不同粒子作用的結果。

對於一雙塊區間共聚合高分子(diblock copolymer), 我們假設代表區塊 A 和區塊 B 的小粒子其直徑均為 σ 。區塊 A、B 之間以及區塊 A、B 與粒子間的作用力各不相同, 則此系統的作用力參數有 ϵ_{AA} 、 ϵ_{BB} 、 ϵ_{AB} 、 ϵ_{AP} 和 ϵ_{BP} 等(如圖三)。我們調節這些參數的大小及正負, 就可以模擬各種不同高分子添加劑的狀況。如我們設定 ϵ_{AP} 為負值而 ϵ_{BP} 為正值, 就相當於假定區塊 A 與粒子間呈現相互吸引而區塊 B 與粒子間呈現相互排斥的現象。如此一來, 區塊 A 會傾向於附著於懸浮粒子的表面, 而區塊 B 則延展於連續體中。

除了作用參數的變動外, 幾個重要的影響因素, 如膠體粒子與高分子的大小比例、區塊 A 及區塊 B 的長度比和雙塊區間共聚合高分子的濃度大小, 都將會被仔細的檢驗。

四、討論與結論

在本研究的主要目的是想要瞭解高分子添加劑對耐米粒子之間的相互作用的影響。雖然添加高分子的大小可與耐米粒子相當, 但我們仍可從 Pseudo one component model 的角度著手, 將耐米粒子視為系統中的唯一成份, 高分子添加劑與溶劑則視為 Effective medium。如此一來, 雖然耐米粒子之間原只是簡單的硬球作用, 由於各類型高分子的添加, 耐米粒子之間的有效作用會因而改變。從分子模擬中, 我們可得到與有效作用(Effective interaction), $W(r)$, 相關的耐米粒子間的徑向分佈函數 $g(r)$:

$$\frac{W(r)}{kT} = -\ln[g(r)]$$

$W(r)$ 亦稱 Potential of mean force。

為求簡單起見, 我們可以 $g(\sigma)$ 為指標, 探討高分子添加劑對粒子間有效作用的影響。本研究先考慮粒子與高分子數量密度相同的情形, $\rho\sigma^3 = 0.3$ 。我們發現:

在僅含耐米粒子的溶液系統中, 任何物質的添加, 由於排拒體積的效應, 都會造成 $g(\sigma)$ 的上升, 即粒子間產生有效的吸引作用; 該作用亦稱 Depletion Force。這效應可從以下的例子加以說明: 考慮一原僅含紅色硬球的系統, 其密度為 $\rho_R\sigma^3 = 0.3$ 。若添加等密度的透明硬球於上述系統中, 則紅色硬球之間的有效作用將會產生何種變化? 硬球系統的狀態方程可透過 Carnahan-Starling 方程精確的表示, 即

$$g(\sigma) = \frac{1 - \frac{1}{2}\zeta_3}{(1 - \zeta_3)^3}$$

其中 $\zeta_k = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^k$ 。顯然地, 原系統中的有效引力作用 $g_R(\sigma) = 1.538$ 。添加透明硬球之後, $g_R(\sigma) = g(\sigma) = 2.611$ 。這結果顯示由於透明硬球的添加, 原紅色硬球之間的有效引力作用增強。這種引力作用乃是因距離接近(小於透明硬球直徑)且位置固定的兩紅硬球之間無法容納其它粒子, 紅硬球所受周遭其它粒子的總作用力變成不對稱, 平均結果呈現一紅硬球被壓迫朝向另一紅硬球的吸引作用。同樣的結論也適用於添加粒徑較小的透明硬球:

$$g_R(\sigma) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3}{2} \frac{\sigma_R \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{1}{2} \frac{\sigma_R^2 \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3}$$

其中 $\zeta_k = \frac{\pi}{6} \sum \rho_i \sigma_i^k$ 。

模擬結果與上述推論都證明任何添加物都會提高耐米粒子間的有效引力。但該結論似乎與膠體溶液可藉添加適量高分子以增加系統穩定性, 即兩粒子間有效斥力, 的實驗結果相矛盾。我們以為膠體溶液的不穩定性源自粒子間的近距離深位能井(強引力)。當系統添加適量的吸附性高分子, 即在粒子表面所形成高分子吸附層的厚度大於深位能井寬, 則由於排拒體積的效應, 總和斥力仍可能大於引力而達到維持動力學穩定的目的。換言之, 添加高分子同時導致有效引力和斥力, 何者較強則視高分子的添加量與其特性而定。目前本研究僅考慮硬球粒子, 未來我

。目前本研究僅考慮硬球粒子，未來我們將探討相互吸引的耐米粒子，以驗證本段的推論。

五、參考文獻

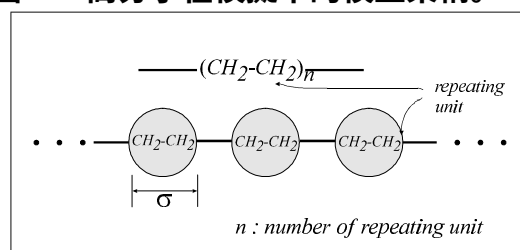
- [1] C. Cowell, F. K. R. Lin-In-On, and B. Vincnet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **74**, 337 (1978).
- [2] H. de Hek and A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **70**, 592 (1979).
- [3] B. Vincent, P. E. Luckham, and F. A. Wait, *J. Colloid Interface Sci.* **73**, 508 (1980).
- [4] de Hek and A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **84**, 409 (1981).
- [5] J. Clarke and B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.* **82**, 208 (1981).
- [6] Y.-K. Leong, P. J. Scales, T. W. Healy, D. V. Boger, & R. Buscall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 2473 (1993).
- [7] Y.-K. Leong, P. J. Scales, T. W. Healy, & D. V. Boger, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 2209 (1995).
- [8] R. Buscall, R. Ettelaie, and T.W. Healy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 3009 (1997).
- [9] S. Asakura and F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **22**, 1255 (1954).
- [10] B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett, and R. Groot, *Colloid Surf.* **31**, 267 (1988).
- [11] A. P. Gast, C. K. Hall, and W. B. Russel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **76**, 189 (1983).
- [12] E. Canessa, M. J. Grimson, and M. Silbert, *Mol. Phys.* **67**, 1153 (1989).
- [13] M. R. Shaw and D. Thirumalai, *Phys. Rev. A* **44**, R4797 (1991).
- [14] A. Yethiraj, C. K. Hall, and R. Dickman, *J. Colloid Interface Sci.* **151**, 102 (1991).
- [15] E. J. Meijer and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1110 (1991).
- [16] E. J. Meijer and D. Frenkel, *J. Chem.*

Phys. **100**, 6873 (1994).

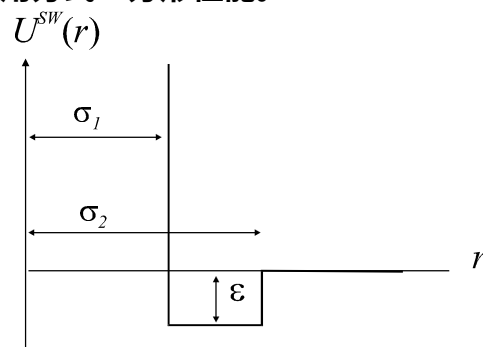
- [17] E. J. Meijer and D. Frenkel, *Physica A* **213**, 130 (1995).
- [18] M. Dijkstra and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 298 (1994).
- [19] J. K. C. Suen; F. A. Escobedo and J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.* **106**, 1288 (1997).

六、圖表

圖一：高分子在模擬中的模型架構。



圖二：電腦模擬中高分子的球狀粒子間的作用方式--方形位能。



圖三：雙塊區間共聚合高分子與耐米粒子間作用參數的表示圖。

