

東海大學化學工程研究所

碩士論文

指導教授：楊怡寬 博士

液晶與高分子兩相混合液之流變與形態學研究



研究生：陳柏翰 撰

中華民國 九十四年三月

## 中文摘要

本研究主要是對膽固醇型液晶與聚丁基丙烯酸酯的混合液進行流變與型態學上的研究。流變學方面使用旋轉式流變儀 RDA 進行穩態流變的測試。型態學方面則是對剪切場下的樣品做光學上直接的觀察。

在穩態測試中，因混合比例的不同會有不同的穩態行為發生。我們取聚丁基丙烯酸酯與聚二甲基矽氧烷作為對照實驗，比對懸浮液成份與液滴型態對流變行為不同的影響。引用文獻中的理論後我們發現對於牛頓流體、低剪切率、低組成會有較好的預測結果。

型態學上的光學觀察讓我們發現液滴型態的變化對於流變學上的穩態行為有一定的影響。與固體顆粒相較下，液滴主要適應外加流場的方式為凝集、變形、破裂與內部流動。

## Abstract

The rheological behavior and morphology of the mixture of a polymer, poly (butyl acrylate) (PBA), and a cholesteric liquid crystal, cholesteryl oleyl carbonate (ChOC) were investigated. The steady rheological behavior was studied by rotational rheometer RDA . To study the morphology, we used optical microscope direct to investigate the droplet morphology in flow fields.

steady shear viscosity roughly shows three different types of rheological behavior depending on concentration. The mixture of poly (butyl acrylate) and polydimethylsiloxane was prepared as a reference, to contrast the influence of composition and morphology on rheological properties. Several theoretical model were adapted to predict the rheological property. The predictions of the models were found proper only when the fluids behaved as a Newtonian fluid and at low shear rates and low concentration.

From optical investigation we knew that the role of droplet morphology on the rheological behavior was important. In contrast to solid particles, liquid droplets can adapt partially to the flow field by the four following mechanisms: internal circulation, deformation, break-up and coalescence.

# 目錄

頁次	
中文摘要	-----
英文摘要	-----
目錄	-----
表目錄	-----
圖目錄	-----
第一章 緒論	-----1
第二章 文獻回顧	-----3
2-1 前言	-----3
2-2 膽固醇液晶	-----4
2-2.1 膽固醇液晶的結構	-----4
2-2.2 膽固醇液晶的穩態黏度	-----4
2-3 液-液懸浮液的流變學	-----9
2-3.1 影響液-液懸浮液流變行為的因素	-----9
2-3.2 液-液懸浮液的暫態流變行為	-----17
2-3.3 液液懸浮液的穩態理論	-----22
2-3.4 液-液懸浮液的動態理論	-----29
2-4 剪切場中液滴的運動與變形	-----31
2-4.1 剪切場中液滴的變形	-----31
2-4.2 剪切場中液滴的有序化排列運動	-----37
2-5 液晶懸浮液的特殊性質	-----40
2-5.1 液晶導向的缺陷	-----40
2-5.2 孔窩性結構的形成	-----43

第三章	實驗方法	-----	45
3-1	藥品	-----	45
3-2	實驗設備	-----	46
3-3	實驗方法	-----	51
3-3.1	聚丁基丙烯酸酯的製備	-----	51
3-3.2	PBA 與 ChOC 介面張力的測量	-----	52
3-3.3	靜態粒徑分析	-----	55
3-3.4	懸浮液的穩態流變測試	-----	56
3-3.5	懸浮液滴在流場下的顯微觀察	-----	58
第四章	結果與討論	-----	59
4-1	液滴粒徑的控制與分佈結構	-----	59
4-2	PBA 與 ChOC 懸浮液的穩態流變行為	-----	69
4-2.1	[PBA] = 0% - 30%組成的穩態黏度	-----	69
4-2.2	[PBA] = 40% - 60%組成的穩態黏度	-----	71
4-2.3	[PBA] = 70% - 100%組成的穩態黏度	-----	72
4-3	PBA 與黏度標準液混合的穩態流變行為	-----	78
4-3.1	[PBA] = 0% - 30%組成的穩態黏	-----	78
4-3.2	[PBA] = 40% - 60%組成的穩態黏度	-----	80
4-3.3	[PBA] = 70% - 100%組成的穩態黏度	-----	82
4-3.4	PBA/ChOC 系統升溫後的流變行為	-----	84
4-4	PBA/ChOC 系統懸浮液的理論值	-----	86
4-4.1	Einstein 理論	-----	86
4-4.2	Taylor 理論	-----	87
4-4.3	Oldroyd 理論	-----	93

4-4.4	Choi 與 Schowalter 理論-----	93
4-5	PBA/ChOC 系統懸浮液的流動影像分析-----	97
4-5.1	ChOC 為連續相的影像分析-----	97
4-5.2	PBA 為連續相的影像分析-----	104
4-5.3	雙連續相區域的影像分析-----	109
第五章	結論與建議-----	114
5-1	結論-----	114
5-2	建議-----	116
	參考文獻-----	117
附錄 A	表面張力計算方式-----	121
附錄 B	黏度、正向應力與剪切率關係圖-----	125

## 表目錄

[表 4.1] [PBA] = 20% 平均液滴粒徑與剪切率。-----102

## 圖目錄

[圖 2.1]	膽固醇液晶的結構示意圖。-----	7
[圖 2.2]	以兩平行板所測得膽固醇液晶的相對黏度對相對剪切率關係圖。-----	8
[圖 2.3]	pp/pc 類懸浮系統懸浮相粒徑與組成關係圖。--	13
[圖 2.4]	PE/PA12 類懸浮液零剪切黏度對組成關係圖。-	14
[圖 2.5]	PIB/PDMS=10/90 系統平均半徑與剪切力的關係圖。-----	16
[圖 2.6]	Vinckier 等人將(a)纖維化變形模擬為(b)圓柱狀液滴的示意圖。-----	19
[圖 2.7]	PIB/PDMS 類懸浮液系統理論與實驗對照圖，剪切率為 $3.0s^{-1}$ 。-----	20
[圖 2.8]	Vinckier(●)與 Minale( )兩理論預測值的對照圖。-----	21
[圖 2.9]	PE/PA12 類懸浮液相對黏度與體積分率關係圖。-----	25
[圖 2.10]	PIB/PDMS 系統黏度與第一正向應力差與 C-S 理論值的對照。-----	28
[圖 2.11]	不同的黏度比在剪切力漸漸變大時不同的變形。-----	33
[圖 2.12]	PDMS/PIB 20% 與速度方向垂直的短軸長度 C 與 Ca 值關係圖。-----	34
[圖 2.13]	PP12/PS685 液滴短軸發展曲線圖。-----	36
[圖 2-14]	5% PDMS/PIB 在不同剪切率下的有序化排列現象。-----	39



[圖 2.15]	懸浮顆粒旁液晶導向分佈的示意圖。-----	42
[圖 2.16]	液晶懸浮液形成孔窩性結構示意圖。-----	44
[圖 3.1 (a)]	剪切裝置本體。-----	48
[圖 3.1(b)]	剪切裝置設計剖面圖。-----	49
[圖 3.1(c)]	剪切裝置設計俯視圖。-----	50
[圖 3.2]	懸浮液滴法的示意圖。-----	53
[圖 3.3]	PBA 與 ChOC 的懸浮液滴圖。-----	54
[圖 4.1(a)~(d)]	PBA=10% 在 1 到 72 小時後的液滴分佈。 -----	60
[圖 4.2]	液滴粒徑與時間的關係圖(液晶為連續相的組成)。 -----	62
[圖 4.3(a)~(d)]	PBA=80% 在 1 到 72 小時後的液滴分佈。 -----	64
[圖 4.4]	液滴粒徑與時間的關係圖(PBA 為連續相的組成)。 -----	66
[圖 4.5(a)]	[PBA]=50%以 ChOC 為連續相的區域。-----	68
[圖 4.5(b)]	[PBA]=50%以 PBA 為連續相的區域。-----	68
[圖 4.6]	[PBA] = 0%-30% 剪切率與黏度曲線。-----	74
[圖 4.7]	不同剪切率下 PBA 含量與黏度關係圖。-----	75
[圖 4.8]	[PBA] = 40%-60%剪切率與黏度曲線。-----	76
[圖 4.9(a)]	[PBA] = 70%-100% 剪切率與黏度曲線。-----	77
[圖 4.9(b)]	[PBA] = 100% 黏度曲線與正向應力對照圖。 -----	77

[圖 4.10]	PBA/PDMS 系統的穩態黏度行為	
	[PBA] = 0%—30% .....	79
[圖 4.11]	PBA 與 PDMS 系統的穩態黏度行為	
	[PBA] = 40%—60% .....	81
[圖 4.12]	PBA 與 PDMS 系統的穩態黏度行為	
	[PBA] = 70%—100% .....	83
[圖 4.13]	PBA/ChOC 系統在 50 時 穩態黏度與剪切率	
	關係圖[PBA] = 0% - 50% .....	85
[圖 4.14]	Einstein 理論值與實驗值的黏度對照圖。 .....	89
[圖 4.15]	PBA/ PDMS Einstein 理論值與實驗值的黏度	
	對照圖。 .....	90
[圖 4.16]	Taylor 理論值與實驗值的黏度對照圖。 .....	91
[圖 4.17]	PBA/PDMS Taylor 理論值與實驗值的黏度對	
	照圖。 .....	92
[圖 4.18]	Oldroyd 理論值與實驗值的黏度對照圖。 .....	94
[圖 4.19]	Choi 與 Schowalter 理論值與實驗值的黏度對照	
	圖。 .....	96
[圖 4.20]	[PBA] = 20% 在不同剪切率下的圖片。 .....	101
[圖 4.21]	[PBA] = 70% 在不同剪切率下的圖片。 .....	108
[圖 4.22]	[PBA] = 50% 在不同剪切率下的圖片。 .....	113
[圖 B. 1]	PBA=0% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	
	.....	126
[圖 B. 2]	PBA=10% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	
	.....	126

[圖 B.3]	PBA=20% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----127
[圖 B.4]	PBA=30% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----127
[圖 B.5]	PBA=40% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----128
[圖 B.6]	PBA=50% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----128
[圖 B.7]	PBA=60% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----129
[圖 B.8]	PBA=70% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----129
[圖 B.9]	PBA=80% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----130
[圖 B.10]	PBA=90% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----130
[圖 B.11]	PBA=100% 正向應力、黏度與剪切率關係圖。	-----131

# 第一章 緒論

繼液晶顯示器的發展成熟，近來對於新一代的顯示器已有新方向的發展。其中 PDLC(Polymer Display Liquid Crystal)系統因具有高穿透率、不需表面處理、材料多元化等優點具有發展的潛力。PDLC 系統是將液晶以微米級大小的液滴分散在高分子內的材料。藉外加電場我們可以控制液晶導向，進一步就能對光的穿透做控制。而高分子的部份則提供了類似紙張的可撓性。

正因為 PDLC 尚有許多有趣的特性值得去探討，而且具有成為電子紙張的能力。所以我們選擇從流變學的方向來探討 PDLC 系統的特性。在這次的研究中為了能去模擬 PDLC 系統，我們選擇了聚丁基丙烯酸酯 Poly Butyl Acrylate (PBA) 與一種膽固醇液晶(膽固醇酯 Cholesteryl Oleyl Carbonate)的懸浮混合液進行流變和懸浮結構的探討。這樣的系統正好相似於上述 PDLC 系統。我們希望能在 PDLC 系統的研究中能有所貢獻。

由以前的文獻中我們知道 PBA/ChOC 懸浮液的穩態流變行為有些引人注意的特性。某些組成在特定的剪切率下會有剪切稠或持平區的出現。雖說對於懸浮液的研究發展已有歷史，但目前任何的理論都還無法預測這樣的行為。因此我們往懸浮微結構的方向去探討，相信它能對上述特殊的行為提供一

個合理的解釋。當然我們也不排除是由液晶結構所引發的特性行為。對於這點我們會由溫度的升高來排除液晶結構，並再次測量其穩態流變行為，看上述行為是否依然存在。

在這研究中我們為了測量純料與混合懸浮液的流變行為，我們選擇了適用於低剪切速率區 ( $0.001\text{s}^{-1}$ - $100\text{s}^{-1}$ ) 的旋轉式流變儀 (rotational rheometer)。並以錐板式 (cone and plate) 的夾具進行測試。在加入溫度與組成的控制後相信我們可以得到一完整且具可信度的流變資料。當然我們也會將所得資料與現有的流變理論做一比對，探討目前的理論對液晶懸浮系統的適用性。

在液晶懸浮液的流變研究方面，由於多了液晶的晶體結構，使其較一般懸浮液又多了許多變數。液晶懸浮液的流變性質或許無法只用膽固醇液晶的液晶懸浮液來概括，但是相信我們的研究在這方面也能提供一些資訊。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 前言

流變是指物質受力時的流動與變形等行為。而流變學的成立就是希望能定義一門兼具流動與變形的科學。其所涵蓋之範圍十分廣，舉凡牽涉到流動、變形等現象之描述與定量，皆屬流變學的範疇。雖然所有物質受力時都會有流動或變形的回應，但是流變學主要的應用還是在高分子材料上。這是因為高分子大多是屬於介於固體與流體間的黏彈性物質。當我們要探討高分子的加工性時，流變學便能提供直接的訊息幫助我們解決加工時的問題。

在此研究中我們是取液態高分子與小分子液晶混合。這種屬於液-液懸浮液系統的流變行為受到許多因素的影響，舉凡純料性質、組成、介面張力、液滴大小與分散型態都是決定性的角色，而其流變行為正是綜合了以上因素後所展現的巨觀特徵。也因為如此更顯得此系統流變學的複雜。我們希望能將微觀的懸浮液滴結構與此巨觀的流變行為做一比對，以期能證明特殊流變行為的起因。較詳細的敘述將在後面介紹。

## 2-2 膽固醇液晶

### 2-2.1 膽固醇液晶的結構

膽固醇液晶並不是一般聽到生物醫學上的膽固醇，而是一種結構相似於膽固醇分子的液晶。膽固醇液晶主要是由多層向列型(nematic)堆積所形成，在多層向列型液晶中加入旋光液晶分子(chiral molecule)，會使多層向列型液晶中各層分子的長軸方向漸次相差一個角度旋轉而上成螺旋狀如圖 2.1 所示。這種結構最早在膽固醇分子中發現，因此稱此類液晶為膽固醇液晶。也因為它螺旋狀的結構故也被稱為螺旋向列型(chiral nematic)液晶。膽固醇型液晶的螺距，決定了它反射光線的波長。藉由壓力和溫度的改變我們能改變螺距，因而也能決定它所反射的光波長。

### 2-2.2 膽固醇液晶的穩態黏度

已有許多有關膽固醇液晶的流變文獻中[1]指出，膽固醇液晶並非一單純的牛頓流體。在暫態流變行為的文獻中[2]，多是改變溫度藉以討論不同液晶相之間暫態行為的不同。但在這我們主要將討論由剪切所引起液晶結構的改變與穩態黏度之間的關係。

當我們將膽固醇液晶置於兩板之間時液晶分子

排列結構主要有三種，區分的方法可由膽固醇液晶的螺旋軸來看。

1. GRANDJEAN 結構：膽固醇液晶的螺旋軸垂直於兩板。
2. FOCAL-CONIC 結構：膽固醇液晶的螺旋軸平行於兩板。
3. HOMOTROPIC 結構：螺旋結構被破壞，液晶分子之長軸垂直於兩板。

我們可由圖 2.2 以膽固醇液晶膽固醇酯 ChOC (Cholesteryl Oleyl Carbonate) 為例來看液晶結構與穩態黏度的相對關係 [2]。圖中可看出隨著剪切速率的增加 ChOC 在兩板間的結構也隨著改變，依序由 GRANDJEAN 到 FOCAL-CONIC 到 HOMOTROPIC。相對應於結構的改變，黏度的發展形成切稀區—牛頓平原區—切稀區的型態。由膽固醇液晶的結構特徵我們可對此結構發展做出以下解釋。一開始膽固醇液晶置於兩板間，液晶螺旋軸多是垂直於兩板的 GRANDJEAN 結構。在加入一剪切流場後，由於在流場中剪切力的作用，螺旋軸漸漸倒下形成了 FOCAL -CONIC 的結構。隨著倒下的螺旋軸比例增加，黏度也隨著下降呈現剪切稀行為，直到牛頓區，大部份螺旋軸平行於上下板呈現 FOCAL -CONIC 的結構，此時螺旋軸順著流場移動使得在剪速率增加的情況下能維持一定的黏度。在維持了一段牛頓區後，當剪切力大到足以破壞膽固醇液晶的螺旋結構



時，兩板內的液晶便形成 HOMOTROPIC 結構。此時兩板內的液晶與一般向列型液晶無異。

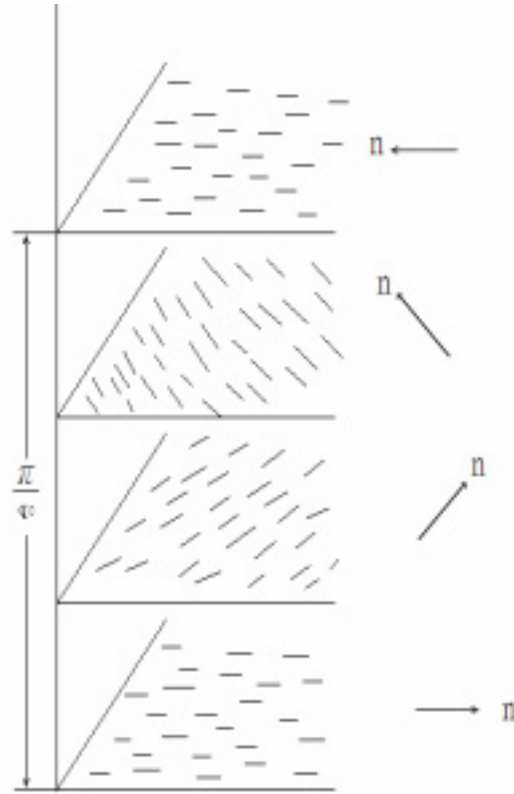


圖 2.1 膽固醇液晶的結構示意圖(取材自參考文獻)

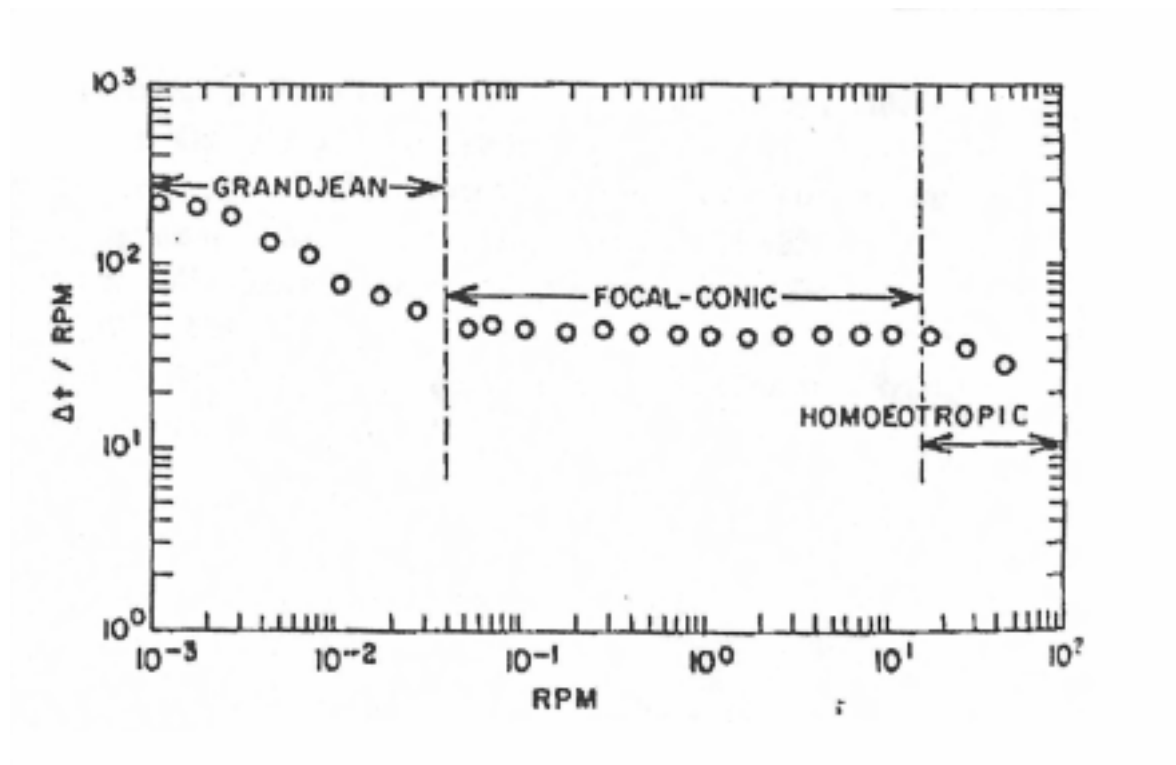


圖 2.2 以兩平行板所測得膽固醇液晶的相對黏度對相對剪切率關係圖。可看出膽固醇液晶的結構改變與黏度發展的關係(取材自參考文獻 1)

## 2-3 液-液懸浮液的流變行為

### 2-3.1 影響液-液懸浮液流變行為的因素

當我們要去探討一液-液懸浮液時，我們必須先有個概念，這類系統的流變性質受許多因素的影響。舉凡純料的性質、介面張力、兩相黏度比、液滴大小與型態、組成比例在此系統的流變行為上都有決定性的作用。以下將針對這些因素作用的機制與影響做回顧。

#### 一、 介面張力

當液滴受一固定剪切力的作用時，介面張力對於液滴的變形或破裂扮演了關鍵的角色。這點我們可由一已定義的無因次參數來探討，此參數稱為毛細管數，定義為

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\alpha} \quad (2.1)$$

其中  $\eta_m$  為連續相黏度， $\dot{\gamma}$  為剪切速率， $\alpha$  為界面張力。此參數的物理意義為剪切力與介面張力之比。概括而言，在受剪切力的情況下介面張力扮演了阻抗變形的角色。當介面張力與剪切力無法維持抗衡時液滴將會破裂，此時的毛細管數被視為一臨界值 ( $Ca_{cr}$ )。以此臨界值作為判定液滴是否破裂的量化條件。之所以需要去判斷液滴的破裂是因為一但液滴

破裂後懸浮液滴的粒徑、型態都會改變如此一會使整個系統流變行為的探討更加複雜。

Taylor 引入了黏度比的參數，並考慮了液滴的變形與破裂後對  $Ca_{cr}$  做出以下的預測

$$Ca_{cr} = 0.054 \left( \frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{-2/3} \quad (2.2)$$

此處  $\eta_d$  為懸浮相黏度。de Bruijn 進一步以懸浮相與連續相的不同試著以下面的式子預測兩相均為牛頓流體時懸浮液滴的破裂臨界點：

$$\log(Ca_{cr})_{NT-NT} = -0.506 - 0.0994 \log(p) + 0.124 (\log(p))^2 - \frac{0.115}{\log(p) - \log(4.08)} \quad (2.3)$$

牛頓流體連續相與黏彈性體懸浮相的系統則是：

$$\log(Ca_{cr}) = \log(Ca_{cr})_{NT-NT} + 0.127 \log( (1.474 + 0.355 \log(p))^2 \log(S_R) ) \quad (2.4)$$

上式中的  $S_R = N_{1,d} / \tau_{12,d}$ ， $N_{1,d}$  與  $\tau_{12,d}$  分別為懸浮相的第一正向應力差與剪切應力。比較上面的式子我們可看出若懸浮相流體的彈性增加將會使毛細管數的臨介值上升。這是因為受剪切力時除了界面張力外，彈力將作用力儲存起來的作用方式也會有助於液滴維持原形態。

## 二、黏度比

在有關液-液懸浮液的研究中，黏度比是一

個極常出現的參數。在這我們將它定義為  $p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ 。

Favis 和 Willis 指出黏度比對懸浮液滴型態的液滴有極大的影響。在聚丙烯/聚碳酸酯 (pp/pc) 類懸浮液的系統中當  $p > 1$  時分散相粒徑會隨黏度比的增加而變大。當  $p$  由 4.5 到 17.3 時粒徑增加了 3~4 倍，此變化的比例算是相當大。同時在其他的研究中得知，牛頓-牛頓流體懸浮液中當  $p > 4$  後在受剪切場作用時液滴將不會發生破裂的情況。

一般認為當  $p \sim 0.1$  時我們會得到一最小粒液滴，這對於牛頓或黏彈性流體都是適用的。藉由結合毛細管數的定義與 Taylor 對毛細管數臨界值的預測我們可得到這所謂的臨界半徑  $R_c$

$$R_c = \frac{0.054 p^{-2/3} \alpha}{\eta_m \gamma_{21}} \quad (2.5)$$

這是由 Hinch 及 Acrivos 所做的理論推導，但在實際上我們知道懸浮液的粒徑是成一個分佈的狀態，而且不只受上式所列因素控制。上式所象徵的意義是一個由黏度比所決定的穩定液滴大小。

### 三、組成比例

在一懸浮系統中有所謂的連續相與懸浮相，但是當組成達到一定比例時將會出現區域性的連續相與懸浮相的互換。此情況我們稱為雙連續相區或連續相轉移區。Favis 的研究中發現，懸浮相的粒徑與

組成有一定的相依性。尤其是在組成接近雙連續區時。圖 2.3 即是以 pp/pc 為例，在組成含量很低時，粒徑隨組成緩慢增加。當組成大到一定程度時，粒徑對組成變的相當敏感，這樣的情況多發生在接近雙連續區時。

目前在液-液懸浮液的研究上對於單一連續相與雙連續相的發生組成，我們除了顯微鏡下的直接觀察外並沒有其它方式去找出雙連續相的區域。後來有學者將懸浮液的零剪切黏度與組成做比較，如此對雙連續相的發生區域可提供一個參考。圖 2.4 中是聚乙烯/聚醯胺 (PE/PA12) 類懸浮液零剪切黏度與組成的關係圖。圖中可看出在組成的兩端零剪切黏度隨組成增加而上升。但是當達到某程度後會出現一平原區，零剪切黏度不再隨組成改變。推測這是雙連續相的出現而造成的結果。

當我們在考慮組成時，不可忽略的是凝集效應與組成的關係。隨懸浮相含量的增加，液滴間交互作用趨向頻繁。液滴的凝集在此時成了控制型態的關鍵。

懸浮液的組成與連續相的零剪切黏度被認為對液滴的凝集影響最大。Jordham 以上述概念為主找出了一預測雙連續相區的經驗式

$$(\eta_d / \eta_m)(\phi_m / \phi_d) = 1 \quad (2.6)$$

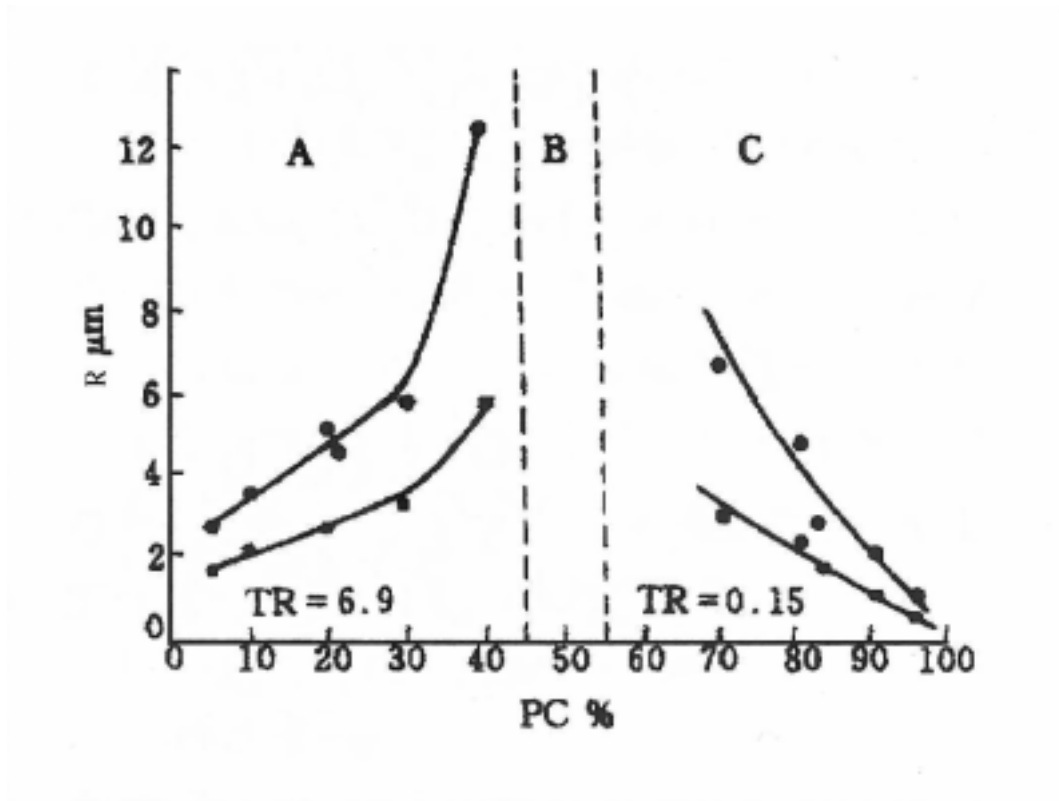


圖 2.3 pp/pc 類懸浮系統懸浮相粒徑與組成關係圖  
(取材自參考文獻 4)



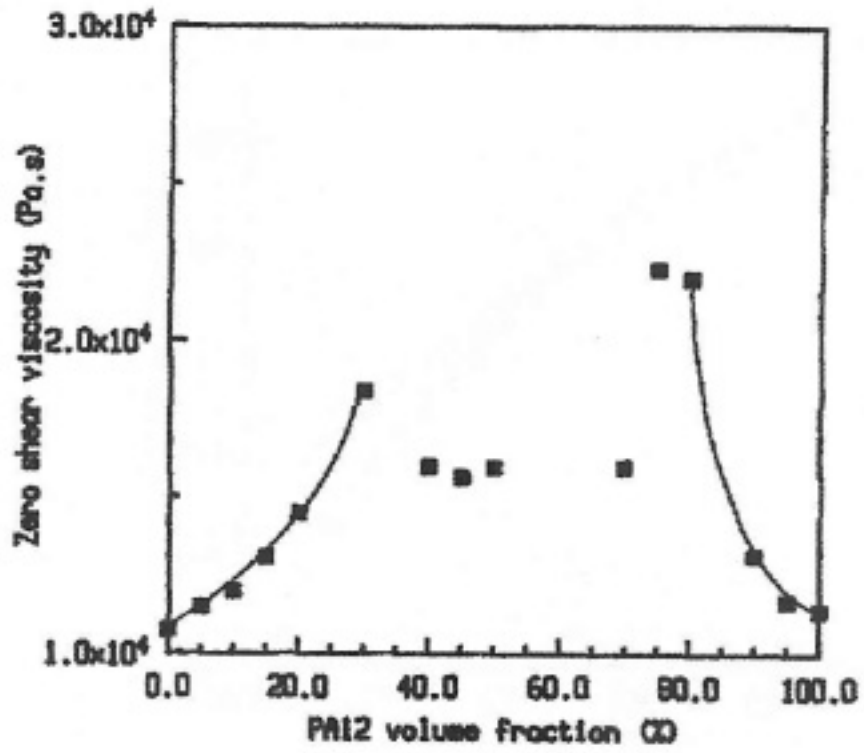


圖 2.4 PE/PA12 類懸浮液零剪切黏度對組成關係圖  
(取材自參考文獻 5)

式中的  $\phi_m \phi_d$  分別為連續相與懸浮相的體積分率，當然上式是有缺陷的，因黏度比和組成不會是控制懸浮液滴型態的唯一參數。

#### 四、液滴大小與形態

當一懸浮系統受剪切力作用，會有兩作用機制互相競爭決定液滴的形態與大小。一個是剪切力的作用使液滴變形甚而破裂，當然此作用要視剪切力大小、介面張力大小、懸浮相及連續相的黏彈性質等因素決定作用的程度。另一個是液滴互相碰撞產生凝集的作用，這點則會因組成以及流場決定碰撞頻率。

圖 2.5 是 PIB/PDMS 系統的平均粒徑與剪切率的關係圖，圖中的實線所區分的區塊是推測的凝集、破裂發生區域。在圖中低剪切率、小粒徑的區域因剪切力不足以使液滴再破裂，所以只有凝集的發生。反之則只有破裂的情況。

當我們考慮一定組成的懸浮液時，較小的粒徑代表了較多的液滴與較多的兩相接觸面積。受剪切力作用時不但懸浮相與連續相間交互作用的面積變多就連懸浮相與懸浮相間互相碰撞或凝集的機會也變多，一般認為這是液滴的大小與型態對流變行為最直接的影響。

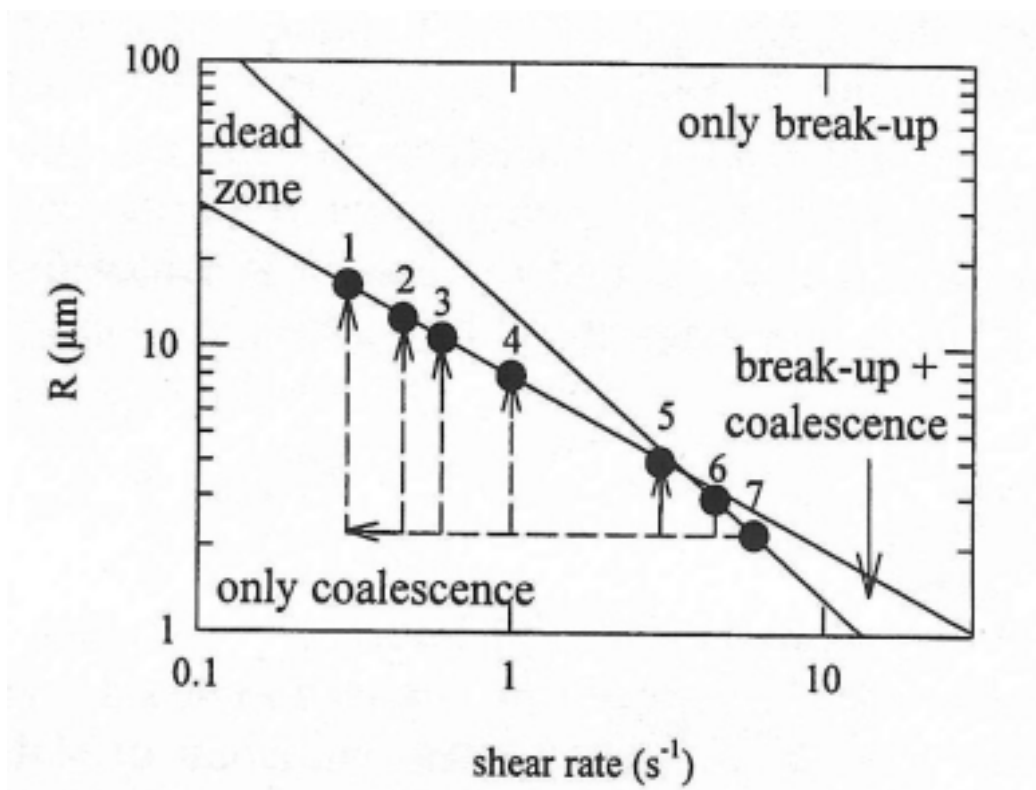


圖 2.5 PIB/PDMS=10/90 系統平均半徑與剪切力的關係圖(取材自參考文獻 6)

### 2-3.2 液-液懸浮液的暫態流變行為

一般高分子在討論暫態流變行為時多是應力超越 (over shoot) 或是應力增長，至於是何種情況發生與剪切率有絕大的關係。在高剪切率時由於彈性固體的特性展現所以多會有應力超越的情形，反之則否。

當我們加入另一流體形成懸浮液時，液滴的變形在暫態行為上的影響是不可忽略的。近年來有學者從事懸浮液暫態行為的研究，並著重於液滴變形，介面張力等因素的影響。但目前對於懸浮液的研究範圍都還是在液滴不破裂前提下進行。

Vinckier 等將懸浮液受到剪切力時纖維狀的變形模擬成圓柱形的懸浮相分佈。並對剪應力作出預測。

$$\sigma_{21} = \frac{2\alpha\phi \left[ 1 + \frac{\gamma^2}{2} + \left( \frac{\gamma}{2} \sqrt{\gamma^2 + 4} \right) \right]^{1/4}}{d_o \sqrt{\gamma^2 + 4}} \quad (2.7)$$

其中  $d_o$  是懸浮相液滴的初始粒徑，全部的變形量  $\gamma = \dot{\gamma}^* t$ 。在圖 2.6 中說明了 Vinckier 等人如何將纖維狀的變形考慮成一圓柱狀的液滴。他們同時將理論的結果與 PIB/PDMS 類懸浮液的高分子混和液系統做了對照。圖 2.7 可看出在  $3.0\text{s}^{-1}$  剪切率下此系統應力超越的值較理論值高出一些。但是在應力超越與穩態時間方面理論值有不錯的表現。

Minale 等則是將液滴變形時在流場中分佈的定位角也加以考慮，而且在他的理論中液滴的型態也被轉換為必要的參數。

$$\sigma_{21} = \frac{3}{2} \alpha F \sin(2\theta) \quad (2.8)$$

式中  $\theta$  即為液滴的定位角

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg}\left(\frac{2}{\gamma}\right) \quad (2.9)$$

而  $F$  定義為

$$F = \frac{\phi}{4LB(L^2 - B^2)} \left\{ \frac{L^2(L^2 - 4B^2)}{\sqrt{L^2 - B^2}} \left[ \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{B}{L}\right) \right] + B(L^2 + 2B^2) \right\} \quad (2.10)$$

式中的  $L$  與  $B$  分別代表了液滴變形成橢圓後的長軸與短軸。有關於剪切場下液滴的變形會在後面說明。

當我們將兩理論的預測放在一起做比較時發現它們對應力超越的預測相當接近，但在整個應力的發展上 Minale 的預測時間較慢，主要原因可能來自於液滴變形成橢圓狀的過程所需的時間。

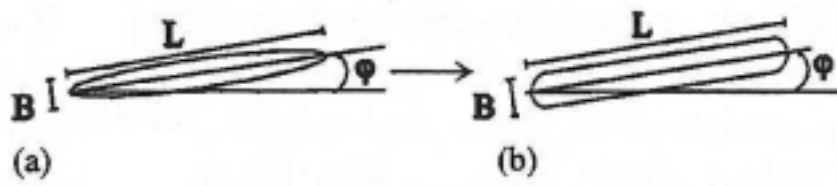


圖 2.6 Vinckier 等人將(a)纖維化變形模擬為(b)圓柱狀液滴的示意圖(取材自參考文獻 9)

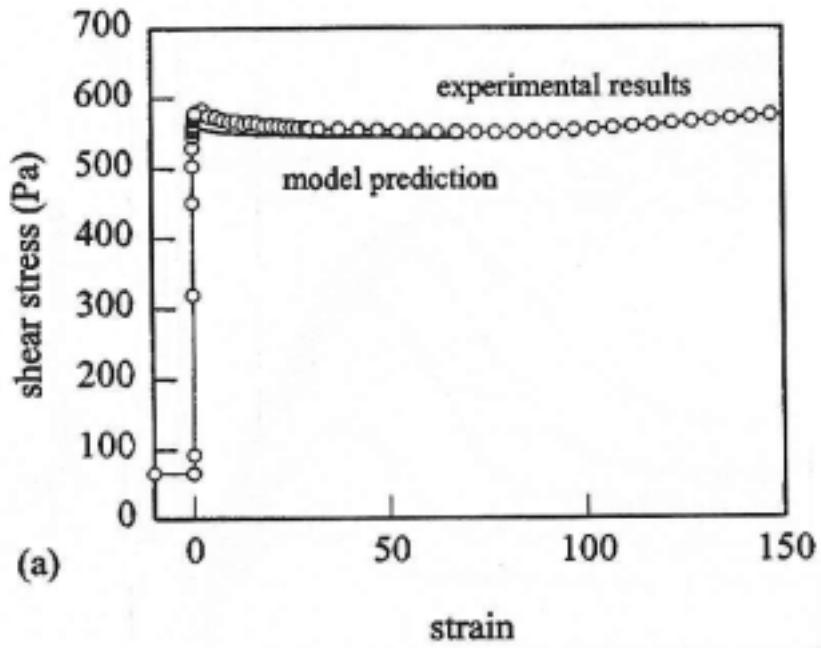


圖 2.7 PIB/PDMS 類懸浮液系統理論與實驗對照圖，剪切率為  $3.0\text{s}^{-1}$ (取材自參考文獻 9)

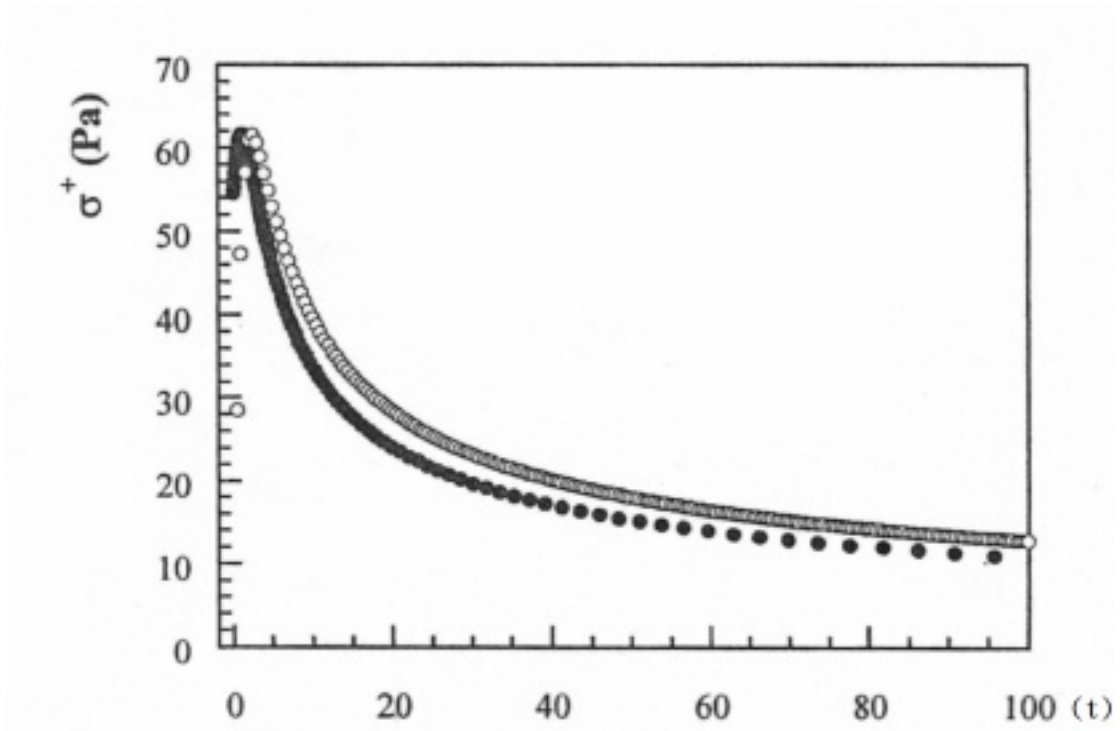


圖 2.8 Vinckier(●)與 Minale(○)兩理論預測值的對照圖  
(取材自參考文獻 8)



### 2-3.3 液-液懸浮液的穩態理論

關於懸浮液理論的發展已有一段歷史，最早可推朔到 Einstein 的固-液懸浮液的黏度預測。在討論液-液懸浮液的穩態流變理論之前，我們先由固-液懸浮液理論發展的結果來看懸浮液理論的演變。

由 Einstein 的理論修正後，在低體積分率時對固-液懸浮液的黏度 Batchelor 做了預測。

$$\eta = \eta_m (1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2) \quad (2.11)$$

對於固-液懸浮液的穩態理論多是以 Einstein 的理論為基礎加以發展，也多以上式的形式呈現。當液-液懸浮液在低組成、極小顆粒、低剪切率時或許可適用，這是因為液滴在此條件下可視為不變形、不破裂的固體顆粒。

有別於固體顆粒，液體顆粒會以三種機制來適應外加的流場。分別是內部流動、變形、破裂。Taylor(1932)引入了內部流動的機制並修正了固-液懸浮液的黏度理論來預測液-液甚至氣-液懸浮液的黏度。

$$\eta = \eta_m (1 + K\phi + 6.5\phi^2) \quad (2.12)$$

式中的  $K$  為黏度比的函數

$$K = \frac{5}{2} \frac{p+0.4}{p+1} \quad (2.13)$$

其值由 1 到 2.5 視其懸浮相的性質而定。在 Taylor 的理論中，他假設了介面張力大到足以維持液滴的

形狀，而且為了能忽略液滴間的交互作用，此理論也受限於懸浮液需在低濃度的情況下才適用。

在 Taylor 之後 Oldroyd's(1953)針對液滴間的交互作用影響做探討。得到下列方程式。

$$\frac{\eta}{\eta_m} = 1 + k_1\phi + k_2\phi^2 \quad (2.14)$$

式中

$$k_1 = \frac{(5k+2)}{2(k+1)} \quad (2.15)$$

$$k_2 = \frac{(5k+2)^2}{10(k+1)^2} \quad (2.16)$$

$k$  值則定義為懸浮相與連續相的零剪切黏度比。Oldroyd's 的目的在使這理論能適用到中高濃度的範圍。所導的理論在起初受到了極高的評價，但隨著所探討的懸浮系統越趨複雜，經過驗證後仍是在中低濃度較適用。在圖 2.9 中 J. Huitric 等人將 PE/PA12 類懸浮液系統與 Oldroyd's 的理論值做了一個比較。我們可以發現 Oldroyd's 理論在中低濃度有不錯的準確度，但濃度再上升後就不再適用於此系統。

Choi 與 Schowalter (1975)所導的理論也是希望能針對中高濃度的懸浮液來發展。介面張力在此首次被引入黏度預測的理論中，如此一來也使的懸浮液的穩態理論更趨複雜，但也更趨於完整。

$$\frac{\eta}{\eta_m} = 1 + \phi \frac{(5p+2)}{2(p+1)} \left( 1 + \phi \frac{5(5p+2)}{4(p+1)} \right) \quad (2.17)$$

$$\frac{N_1}{\eta_m} = \frac{2 Ca \phi \dot{\gamma}}{5(1+Z^2)} \left( \frac{(19p+16)}{4(p+1)} \left( 1 + \frac{5(5p+2)}{4(p+1)} \right) \right) \quad (2.18)$$

式中 Choi 與 Schowalter 對第一正向應力差也做了預測。

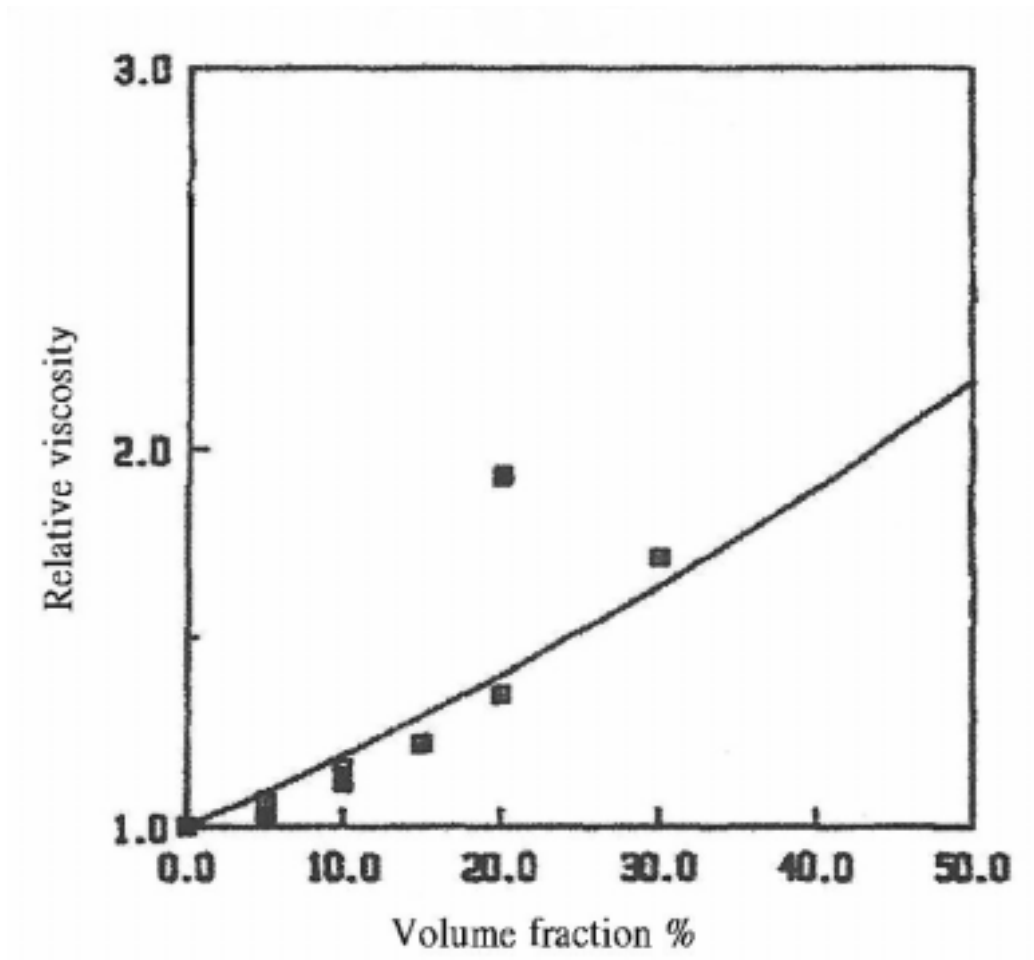


圖 2.9 PE/PA12 類懸浮液相對黏度與體積分率關係圖。圖中的實線為 Oldroyd's 的理論值 ( $k=1$ )，可看出理論值在中低濃度能準確的預測黏度 (取材自參考文獻 5)

在第一正向應力差的方程式中  $Z$  值是一個結合了介面張力、組成、黏度比與剪切力的參數。定義為

$$Z = \frac{(19p+16)(2p+3)}{40(p+1)} Ca \left( 1 + \phi \frac{5(19p+16)}{4(p+1)(2p+3)} \right) \quad (2.19)$$

綜觀上述的懸浮液穩態理論我們發現所有早期的理論所導的黏度都是一定值，也就是說上述的理論都是基於牛頓流體所做的推導。在圖 2.10 中將聚丁烷/聚二甲基矽氧烷 (PIB/PDMS) 系統的實驗數據與 Choi、Schowalte 的理論做了一個比對。PIB 與 PDMS 皆屬於黏彈性體，其穩態黏度的發展是由一牛頓區與一切稀區結合而成。當剪切率上升黏度的下降是可以預期的。由圖我們發現在低剪切速率時 C-S 的理論尚能維持，但隨著剪切率的上升使得黏度下降後 C-S 的理論值與實際值出現了較大的偏差。

除了理論式子的推導外，Mooney 介紹了他的經驗式。

$$\eta = \eta_m \exp\left(\frac{2.5\phi}{1-\phi}\right) \quad (2.20)$$

這個式子其實是由固-液懸浮液而來，但是在文獻中一再的被引用來說明液-液懸浮液穩態黏度與組成間的關係。由於此式是由固-液懸浮液而來，且為了能增加在液-液懸浮液上的適用性，式中的係數 2.5 可以 Taylor 式中的  $K$  值來帶入。如此對懸浮相做修正後相信在液-液懸浮液上的適用性將會增加。與上

述其他理論式相同的是此式也是針對牛頓流體所適用，至於黏彈性流體的適用性我們在實驗中可稍加驗證。

相對於高分子學門的快速發展，以往的液-液懸浮液理論變的不敷使用。因高分子的黏彈性值將會使懸浮液加入更多未知的影響。目前高分子的彈性被認為與介面張力有相似的作用，傾向於使液滴維持原型態。但是在較高的剪切率時彈性會使液滴不易破裂，如此一來液滴會被拉長成纖維狀，這樣的懸浮相型態有如一條條有彈性的細繩。目前對於此情形下的懸浮液理論仍有待補強。

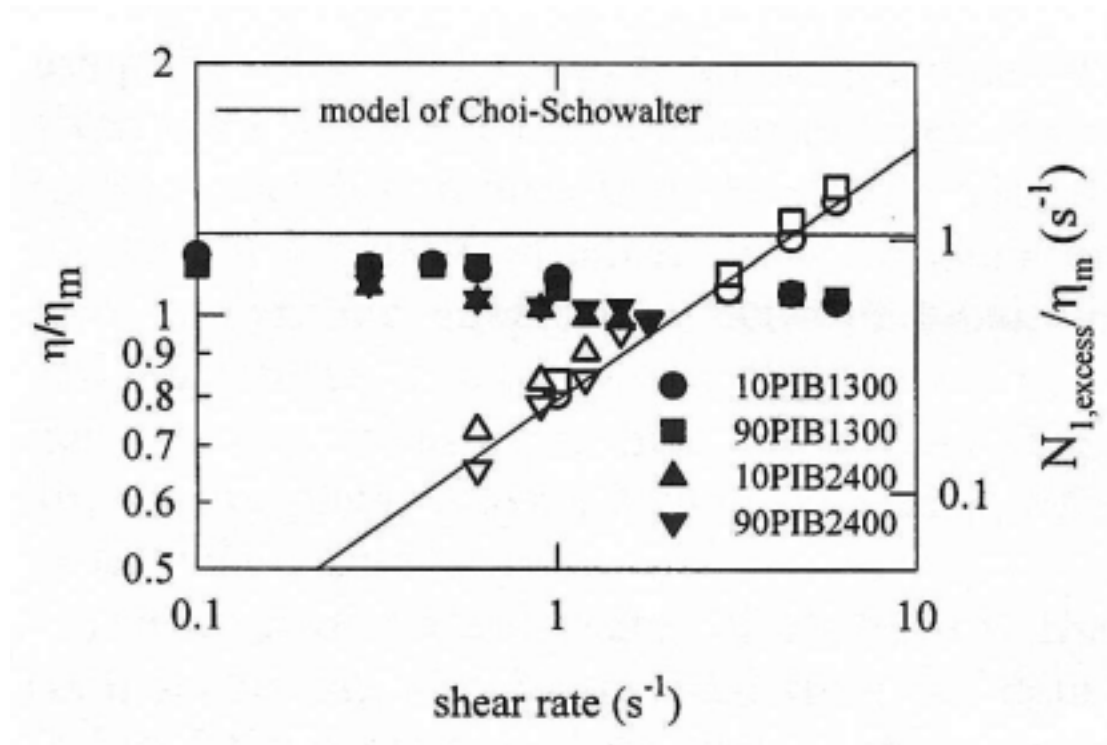


圖 2.10 PIB/PDMS 系統黏度與第一正向應力差與 C-S 理論值的對照。圖中實線為理論所預測之穩態黏度與正向應力，與實驗值做對照（取材自參考文獻 6）

### 2.3-4 液-液懸浮液的線性黏彈性理論

在流變的動態試驗中，是給予樣品一週期性的應變：

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.21)$$

並測量樣品所響應的應力。由於高分子多為黏彈性質的流體，在應變與應力間會存在一相差使應力響應可以如下表示：

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.22)$$

此一相差在  $0^\circ$  到  $90^\circ$  間，藉此我們可將應力分解為同相與異相兩部份。

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \sin(\omega t) + \tau_0'' \cos(\omega t) \quad (2.23)$$

並定義代表彈性能儲存與釋放的儲存模數：

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0} = \frac{\text{同相應力}}{\text{應變振幅}} \quad (2.24)$$

代表黏性能量釋放與損失的損失模數：

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0} = \frac{\text{異相應力}}{\text{應變振幅}} \quad (2.25)$$

將上兩式以複數的方式關連起來定義出複模數：

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.26)$$

此一複模數的大小與方向分別為

$$|G^*| = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2} \quad (2.27)$$

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{\text{損失能量}}{\text{儲存能量}} \quad (2.28)$$

動態流變的測量主要在試驗樣品的黏彈性質，並將



其量化使其能作為探討黏彈性質時的依據。

由於對於黏彈性液-液懸浮液理論的缺乏，目前對與此類系統動態流變預測多套用 Pallieren(1991) 的理論。這也是目前在黏彈性懸浮液流變學上發展較完整的理論，其理論概念修改自早期 Taylor、Oldroyd 及 C-S 等人。在 Pallieren 的理論中他直接對懸浮系統的複模數做了以下預測

$$G^* = G_m^* \frac{1+3\sum\Phi_i H_i^*}{1-2\sum\Phi_i H_i^*} \quad (2.29)$$

其中

$$H_i^* = \frac{4\left(\frac{\alpha}{R_i}\right)[2G_m^* + 5G_d^*] + [G_d^* - G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*]}{40\left(\frac{\alpha}{R_i}\right)[G_m^* + G_d^*] + [2G_d^* + 3G_m^*][16G_m^* + 19G_d^*]} \quad (2.30)$$

在上式中除了液滴的粒徑外其他的參數皆由混合物的成份特性決定。

除了複模數外我們若將動態的頻率趨近於零時，可帶入上式並得到零剪切黏度  $\eta_0$  的值。

$$\eta_0 = \eta_m \left[ \frac{10(1+k) + 3\phi(2+5k)}{10(1+k) - 2\phi(2+5k)} \right] \quad (2.31)$$

Pallieren 的理論對於複模數的確提供了一個快速的方法。目前也有許多學者用它來描述等相性高分子混合物的動態行為。但是液晶的結晶性質為它的流變帶來許多變數，再加上懸浮液本身各種容易交互影響的因數。要將 Pallieren 理論應用於此系統對於理論本身將會是一大挑戰。

## 2-4 剪切場中液滴的變形與運動

### 2-4.1 剪切場中液滴的變形

當液-液懸浮液在靜止時，液滴會因布朗運動產生的碰撞與凡得瓦力的吸引而回復到較大粒徑的狀態。此時介面張力則維持液滴的外型為球形。之所以會是球形是因為要維持在一最小的表面積的狀態。當剪切力開始作用時液滴開始產生變形，變形的程度要視剪切力、介面張力、黏度比、液滴大小等懸浮液的特性決定。在剪切力不足以使液滴破裂的情況下可以用 Taylor 所提出的變形參數來說明液滴的變形。

$$D = \frac{L-B}{L+B} = Ca \frac{19k+16}{16k+16} \quad (2.32)$$

式中的  $L$  與  $B$  分別代表液滴變形為橢圓球後的長軸與短軸， $Ca$  為毛細管數， $k$  為懸浮相與連續相的零剪切黏度比。由以往的經驗發現，當  $D$  值在 0.05 與 0.5 之間液滴將只有變形，一但超過 0.5 液滴將會因剪切力的作用而破裂。

我們知道毛細管數的臨界值也是一判斷液滴在剪切力作用下是否破裂的常用參數。可是當液-液懸浮液是由黏彈性的流體所組成時液滴是否破裂的判定似乎變的不是那麼簡單。由於黏彈性流體的分子鏈糾結排列使得液滴不易破裂，容易產生纖維形式的變形。此時黏度比就可作為變形的參考指標。如圖 2.11 所示，不同的黏度比在剪切力漸漸變大時會有不同形式的變形。所以在探討黏彈性液-液懸浮

液的變形與破裂時所我們需要考慮的因素會更加複雜。

在文獻中我們常見一 Rallison 理論用於預測剪切場中液滴變形的二次方程式。此理論對於速度梯度方向的短軸長度  $C$  做了以下預測。

$$\frac{C}{r} = 1 - 3CaF_{xy} + Ca^2 \left[ -\frac{12}{5}F_{xy}^2 - \frac{3}{2}N_{zz} + \frac{1995}{4}M_{zzzz} \right] \quad (2.33)$$

式中  $F_{xy}=f/2$ 、 $N_{zz}=-f/6$ 、 $M_{zzzz}=3\mu/35$ 、 $r$  為原液滴的半徑

$$f = \frac{19p+16}{24(p+1)} \quad (2.34)$$

$$\alpha = \frac{11419p^3 + 26583p^2 + 19152p + 4096}{3360(1+p)^3} \quad (2.35)$$

$$\mu = \frac{28538p^4 + 120305p^3 + 186883p^2 + 126496p + 31488}{544320(3+2p)(1+p)^3} \quad (2.36)$$

但是 Rallison 理論的計算假設了液滴變形後的長軸與速度方向是平行的，且是在低變形率、低雷諾數的情況下才適用。圖 2.12 中將 Rallison 理論與 PDMS/PIB 系統的實驗數據做了比對。但是此一係同實驗的操作刻意定在  $p=1$  且低濃度條件下進行。當遇到雙連續相時，理論的適用性將有待驗證。

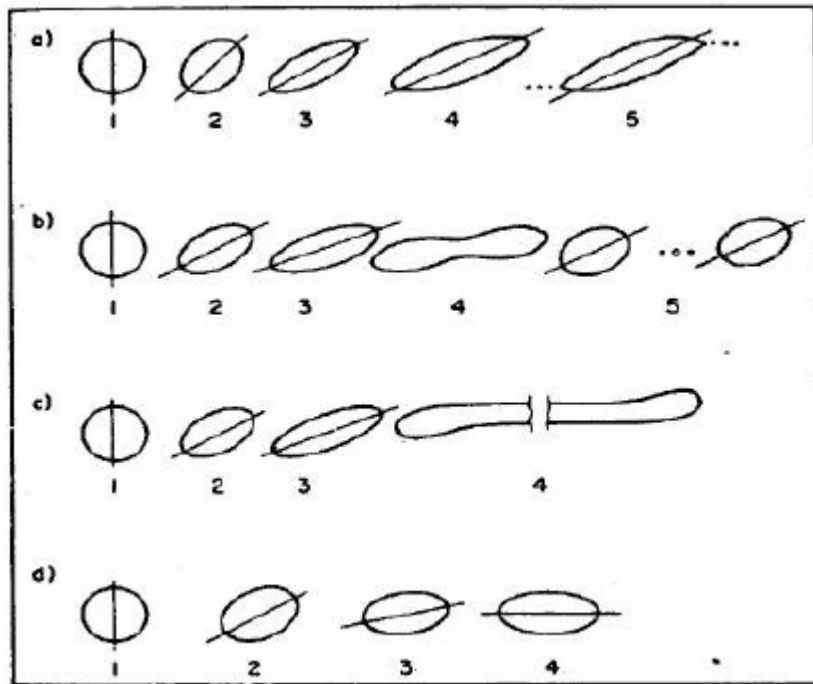


圖 2.11 不同的黏度比在剪切力漸漸變大時不同的變形。

(a)  $p=2 \times 10^{-4}$       (b)  $p=1.0$

(c)  $p=0.7$       (d)  $p=6.0$

(取材自參考文獻 12)

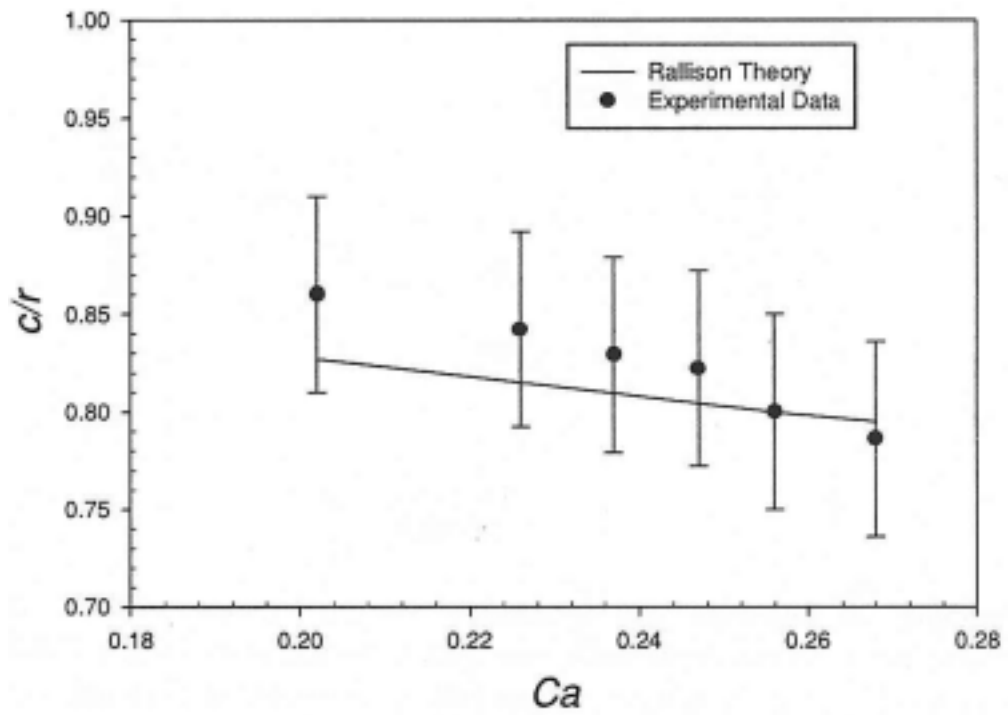


圖 2.12 PDMS/PIB 20% 與速度方向垂直的短軸  
 長度  $C$  與  $Ca$  值關係圖，圖中實線為 Rallison  
 理論值(取材自參考文獻 13)

Elemans 也預測了黏度比小於 1 且液滴的變形對稱於長軸時黏彈性液滴的變形。

$$\frac{L}{d_0} = \sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{\gamma}{2} \sqrt{\gamma^2 + 4}} \quad (2.37)$$

$$\frac{B}{d_0} = \left( \frac{L}{d_0} \right)^{-0.5} \quad (2.38)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \text{Ar tan} \frac{2}{\gamma} \quad (2.39)$$

式中  $d_0$  為原液滴的直徑， $\varphi$  是液滴長軸與剪切場速度方向的夾角。

由於剪切力的作用液滴在變形時會與速度方向形成此一夾角。Elemans 並沒有將液滴與速度方向的夾角忽略。他認為當夾角存在時，液滴受流場作用的面積會有所不同。因此將此一因素加以考慮。

對於黏彈性懸浮液液滴的變形 Leon 等人在 1996 年發現一值得注意的現象。他們再顯微鏡下觀察了液滴由圓形變化到橢圓形的過程。發現到橢圓的液滴其短軸的發展是由小漸大，當達到一極值後又漸小直到纖維化的型態。圖 2.12 敘述了這樣的情況，Leon 等相信這是由連續相施加於液滴的正相應力所造成的，而且與懸浮相和連續相的彈性比成反比關係。

$$\frac{\text{width}}{d_0} \propto \frac{1}{G_r'} \quad (2.40)$$

其中  $G_r' = G_d' / G_m'$ 。在圖 2.13 中的曲線極值代表了一個力量平衡的點，此時橢圓液滴的短軸由漸大轉為漸小。

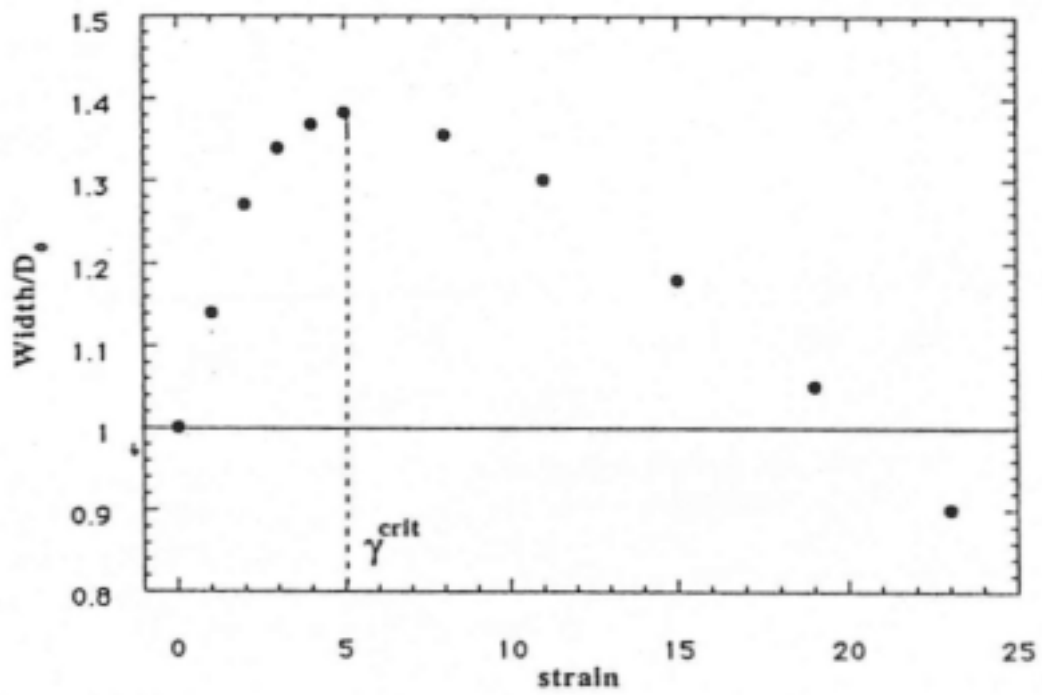


圖 2.13 PP12/PS685 液滴短軸發展曲線圖

(取材自參考文獻 14)

## 2-4.2 剪切場中液滴的有序化排列運動

當一液-液懸浮液受到剪切力作用開始產生流動，液滴在某特定的剪切率範圍時會形成有秩序的排列。液滴在此時一個接一個的排列形成有如珍珠串的型態，而且此時的液滴有著相近的大小。一旦剪切率超過這剪切率的範圍時，由於液滴碰撞、破裂、變形程度不不均勻。此有序排列將被破壞而消失。圖 2.14 為 PDMS/PIB 在顯微鏡下觀察的情況。(a)是在剪切率為  $8.5\text{s}^{-1}$  時液滴的分佈情況，(b)為剪切率為  $4.25\text{s}^{-1}$  時液滴有序化排列的情況。根據 Jai A.Pathak 等人的實驗發現，依剪切率、濃度等條件的不同此有序化層狀排列的珍珠串會有不同的顆粒粒徑與層數。

在 Jai A.Pathak 等人的實驗中發現液滴在速度梯度方向的移動是液滴形成有序化排列的主要因素。並由文獻中整理發現造成液滴在速度梯度方向移動地主因有二。分別介紹如下

### 1. wall migration

Mason 等人曾仔細對懸浮液滴在剪切場中的運動做觀察。他們發現當液滴受到剪切力作用時，會漂離流場的邊界。此情況起因來自於液滴在邊界會受到一不對稱的擾動速度作用。我們稱此情形為 wall migration。對於此一情形後續又有許多學者做了進一步的研究。並認為此一現象是液滴受剪切力作用時形成層化排列的主因之一。

### 2. 液滴碰撞

當我們所觀察的懸浮液濃度漸高時，碰撞行為變的越



顯重要。而這些碰撞也是使液滴在速度梯度方向流動的主要因素。不同於 **wall migration**，碰撞所造成的液滴移動並沒有特定方向，向上或向下移動的機率是相同的。在懸浮液中碰撞所造成的液滴移動被看成是一種自我擴散的現象。而且在速度梯度的擴散係數會比速度方向的擴散係數大很多。Loewenberg 等人就曾用數值分析的方式將此一自我擴散係數( $D_{self}$ )歸納為毛細管數( $Ca$ )的函數。雖然懸浮液會有因濃度不同而產生的擴散現象，但是在受到剪切力作用而分層時，濃度差造成的擴散現象將被忽略。

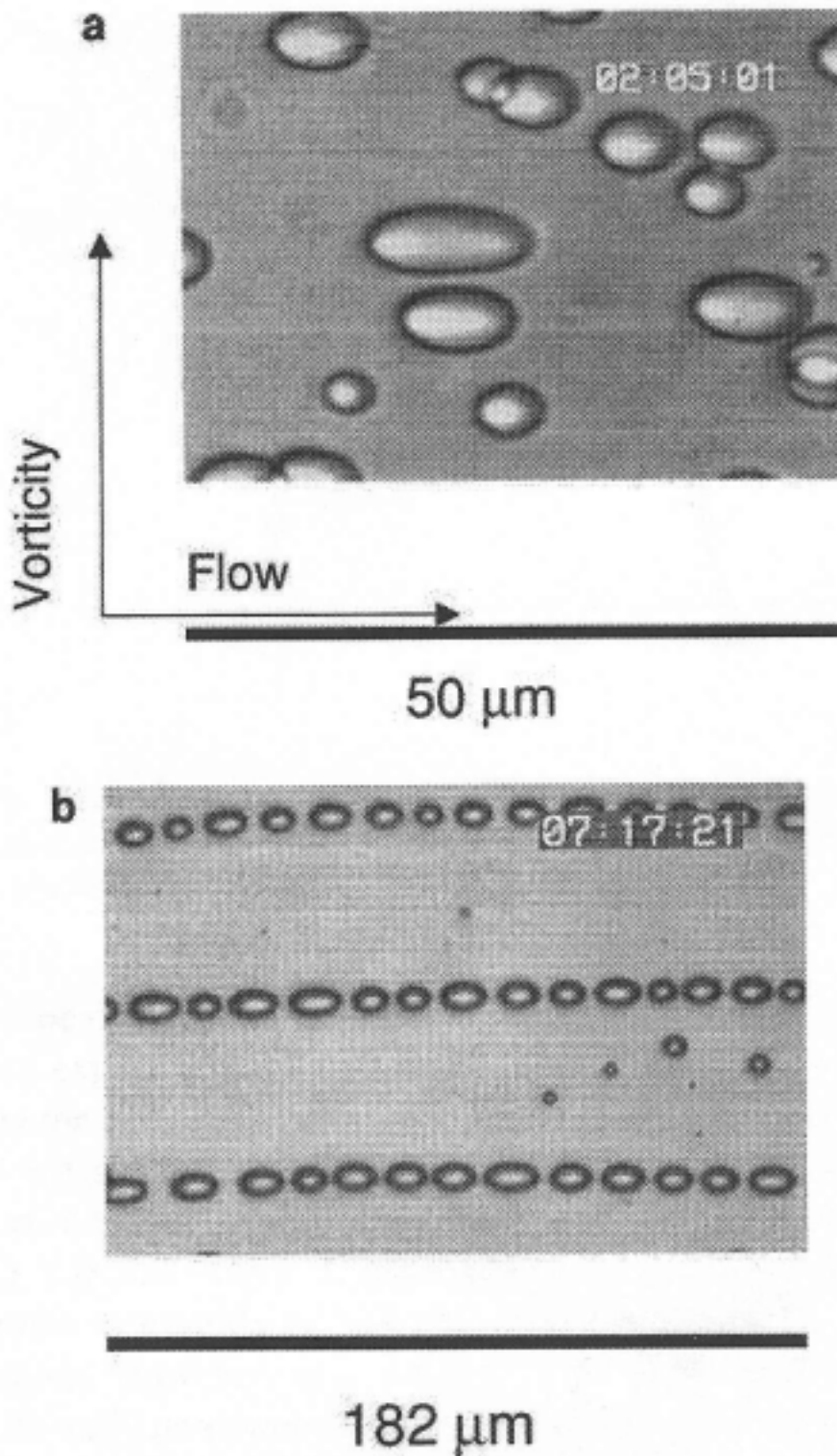


圖 2-14 5% PDMS/PIB 在不同剪切率下的有序化排列現象 (a)是在剪切率為  $8.5 \text{ s}^{-1}$  時 (b)為剪切率為  $4.25 \text{ s}^{-1}$  時液滴有序化排列的情況 (取材自參考文獻 13)

## 2-5 液晶懸浮液的特殊性質

### 2-5.1 液晶導向的缺陷

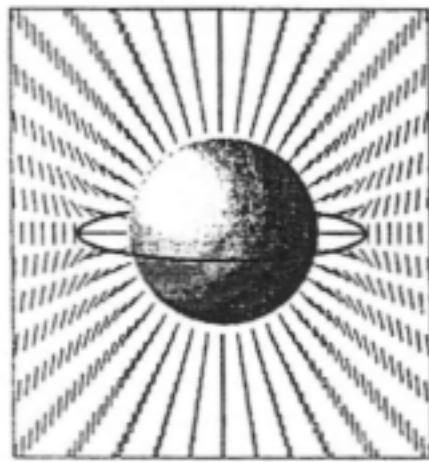
有關於以液晶為連續相，在其中分散固體顆粒的懸浮液研究在 10 年前就以迅速地發展。而懸浮顆粒對於液晶導向的影響也是學者們注意的焦點。根據研究的發現，顆粒對液晶的影響決定於顆粒表面對液晶導向的錨定力量的大小。

若以單純的單一顆粒懸浮在向列型液晶中情況為例，在顆粒周圍導向的分佈將決定於兩個能量競爭的結果。第一個是導向秩序的表面錨定能量(surface anchoring energy)一般約為  $WR^2$ 。其中  $W$  為錨定能量、 $R$  為顆粒的半徑。第二個是法蘭克彈性能(Frank elastic energy)。其值約為  $KR$ ， $K$  是平均的法蘭克常數。

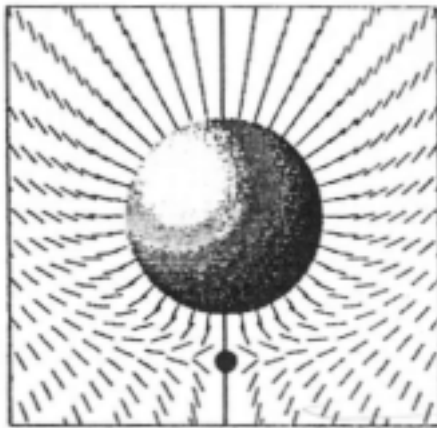
當懸浮顆粒對於液晶是屬於強錨定時，即  $WR/K \gg 1$ 。這樣的情況下將會使顆粒表面的液晶導向與整體液晶導向產生不相容的情況。如此一來會生成局部的導向缺陷，此缺陷可能是以帶狀圍繞顆粒的赤道有如土星環，如圖 2.15(a)。或是在懸浮顆粒旁形成一畸點(singular point)，如圖 2.15(b)。另一種情況是錨定力量很弱時，即  $WR/K \ll 1$ 。這樣的情況下導向的擾亂已被準確的預測出來。在懸浮顆粒的四極會形成輕微的擾亂，且成兩兩對稱的情形，如圖 2.15(c)。

由於向列型液晶的導向較易於分析與了解，目前此方

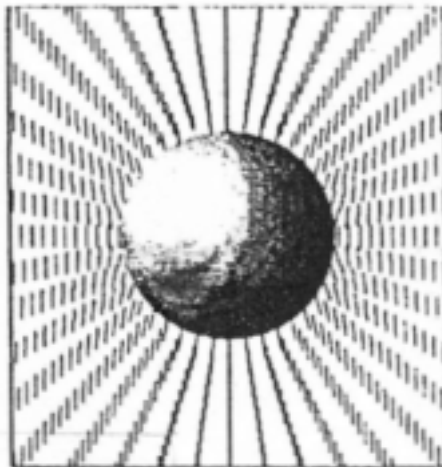
面大多數的研究仍是以向列型液晶為主。對於其他結構型態的液晶對懸浮顆粒有何反應也會是有趣的議題。



(a)



(b)



(c)

圖 2.15 懸浮顆粒旁液晶導向分佈的示意圖

(取材自參考文獻 19)

## 2-5.2 孔窩性結構的形成

當液晶懸浮液的研究開始發展時，學者們發現在熱致型液晶中懸浮固體顆粒的系統常會發現孔窩型的結構。對於這個現象在深入探討後發現，當液晶由等向性液體降溫形成向列型液晶時會發生一定程度的相分離。

分離的過程如圖 2.16 所示。一開始懸浮的顆粒均勻的散佈在等向性液體中，當溫度下降達到趨近相轉換的溫度時隨著液晶相的形成懸浮液慢慢地分為兩部份。液晶在此時產生聚集形成純液晶的區塊，而懸浮顆粒則慢慢在液晶區塊的外圍聚集。當溫度繼續下降懸浮顆粒會被排擠到液晶區塊的外圍，這便形成了孔窩性結構的外壁部份。

懸浮液形成孔窩結構的組織時，動力學的平衡扮演了重要的角色。動力學的平衡在這包含了兩部份。一是顆粒的移動速度，二是形成向列型液晶時液晶核的形成與液晶區塊的結合速度。這些因素的平衡被認為會與顆粒表面錨定能量與法蘭克彈性能這兩個參數有密切的關係。

在等向性液體轉為向列型液晶時，懸浮顆粒與向列型液晶的晶核開始互相排斥，懸浮顆粒以較快的速度由向列型液晶的區域移動到等向液體的區域。而這樣的過程中提供驅動力的因素來自於熱力學上的自由能。整個系統為了能獲得較低的自由能，驅使懸浮顆粒往等向液體的部份移動。懸浮顆粒便只能在向列型液晶的外圍形成外壁結構。

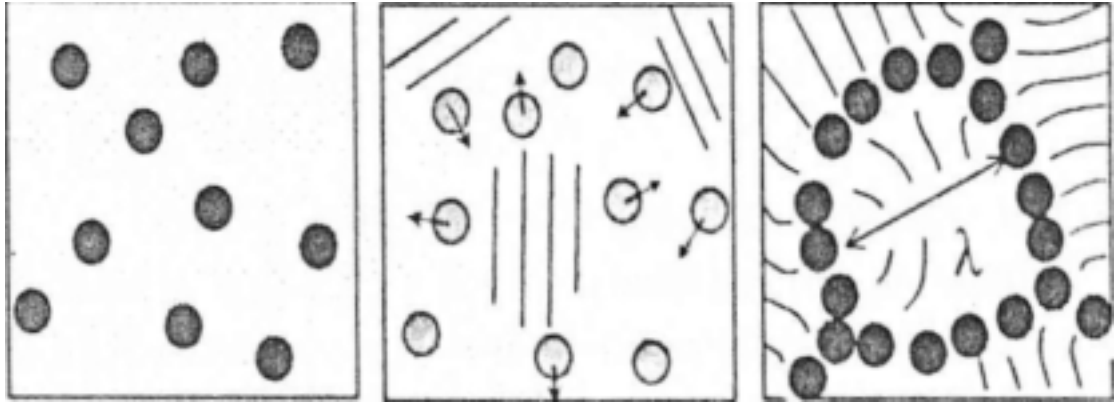


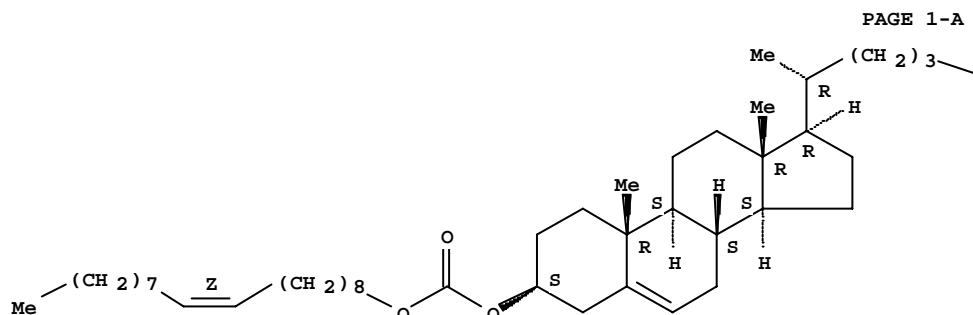
圖 2.16 液晶懸浮液形成孔窩性結構示意圖

(取材自參考文獻 18)

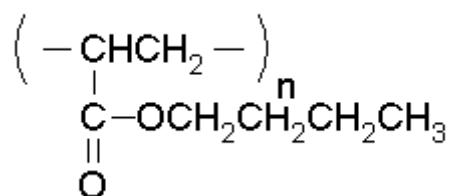
## 第三章 實驗

### 3-1 藥品

本實驗主要研究為液-液懸浮液的系統。為了溫度上易於控制，所選藥品在常溫下皆為液態。液晶的部份選用的是膽固醇液晶是膽固醇酯 Cholesteryl Oleyl Carbonate (ChOC)。購自於Acros，相轉移溫度為 $T_{S-Ch} = 20^{\circ}C$ ， $T_{Ch-I} = 35^{\circ}C$ 。在一般常溫下是以膽固醇液晶相存在。其密度為 $0.987g/cm^3$ 。分子式如下：



另一藥品為聚丁基丙烯酸酯 PBA(Poly Butyl Acrylate )，此藥品為實驗室自行合成。密度為 $1.0424g/cm^3$ ，以 GPC 測得分子量  $M_n=76200$ 、 $M_w=208000$ 、 $M_z=392700$ 。分子式如下：





### 3-2 實驗設備

#### 一、聚合反應設備

聚合用反應槽：1000ml 反應槽

溫度控制系統：Fargo Instrument CO. CA-400

攪拌器：Shin Kwang DC-2S

真空幫浦：東元電機 BESGV

熱風烘箱：Risen NO.0261

#### 二、GPC

檢測器：Viscotek T50A Differential Viscometer

RI Detector light scattering system

幫浦：Hitachi Pump L-7100

管柱溫控箱：Hitachi 655A-52 Column Oven

管柱：Jori Gel DVB Mixed Bed (250mm×10mm I.D.)×2

#### 三、偏光顯微鏡設備

顯微鏡：Nikon OPTIPHOT

CCD：TOPICA TP9001D

偏光片：Nikon MBNI 1920

物鏡：Nikon Serial 10X~40X

擷取與分析軟體：Optimas 6.51

#### 四、液滴攝影設備

CCD：Polaroid DMC 數位顯微相機

鏡頭：OPTEM MACRO VIDEO ZOOM LENS

擷取與分析軟體：Optimas 6.51

#### 五、穩態流變實驗設備

流變儀：Rheometrics Dynamic Analyzer RDA II

夾具：50 mm cone and plate (cone angle = 0.0201)

#### 六、剪切場液滴觀察設備

CCD：Finescope FS-1000 250X~1000X

光源：光纖光源 Cold light L-150

剪切裝置：宏惠光電定製如圖 3.1

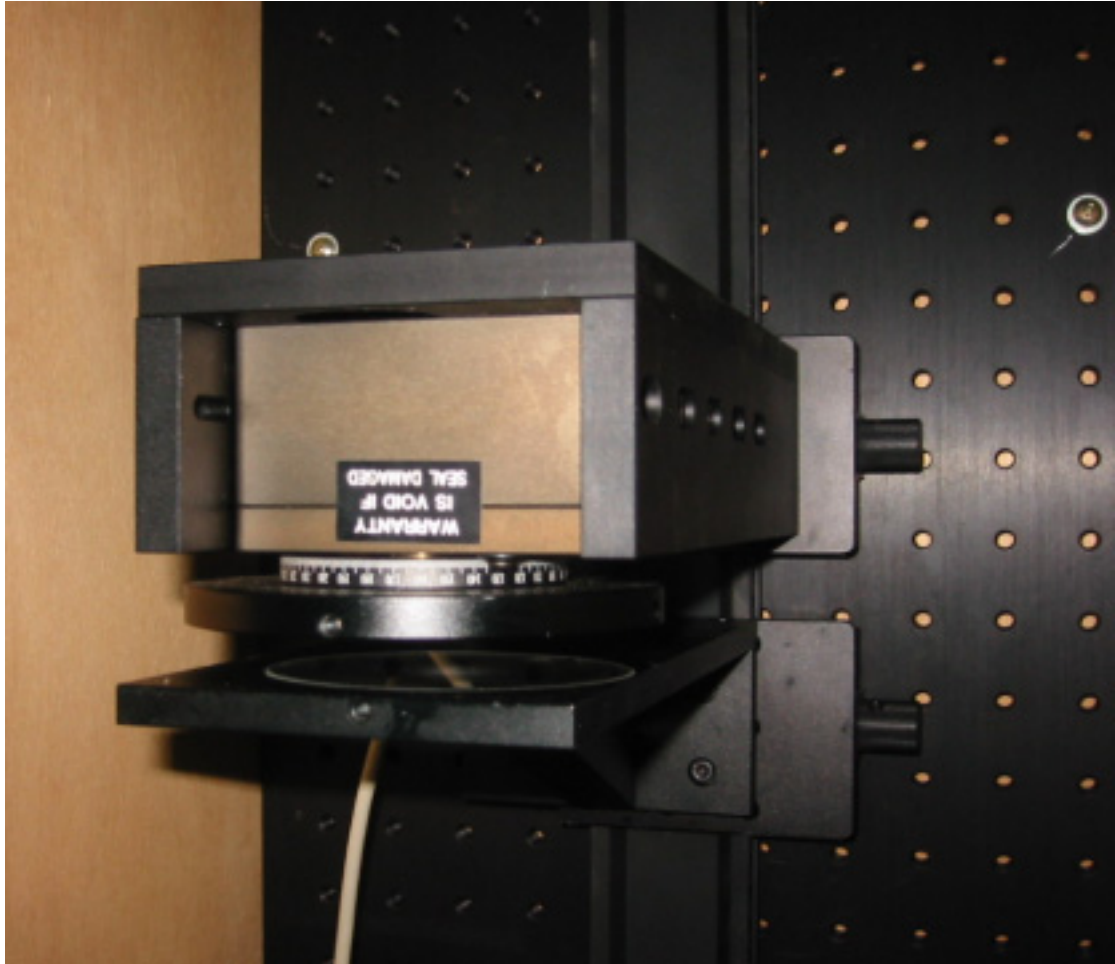


圖 3.1(a) 剪切裝置本體

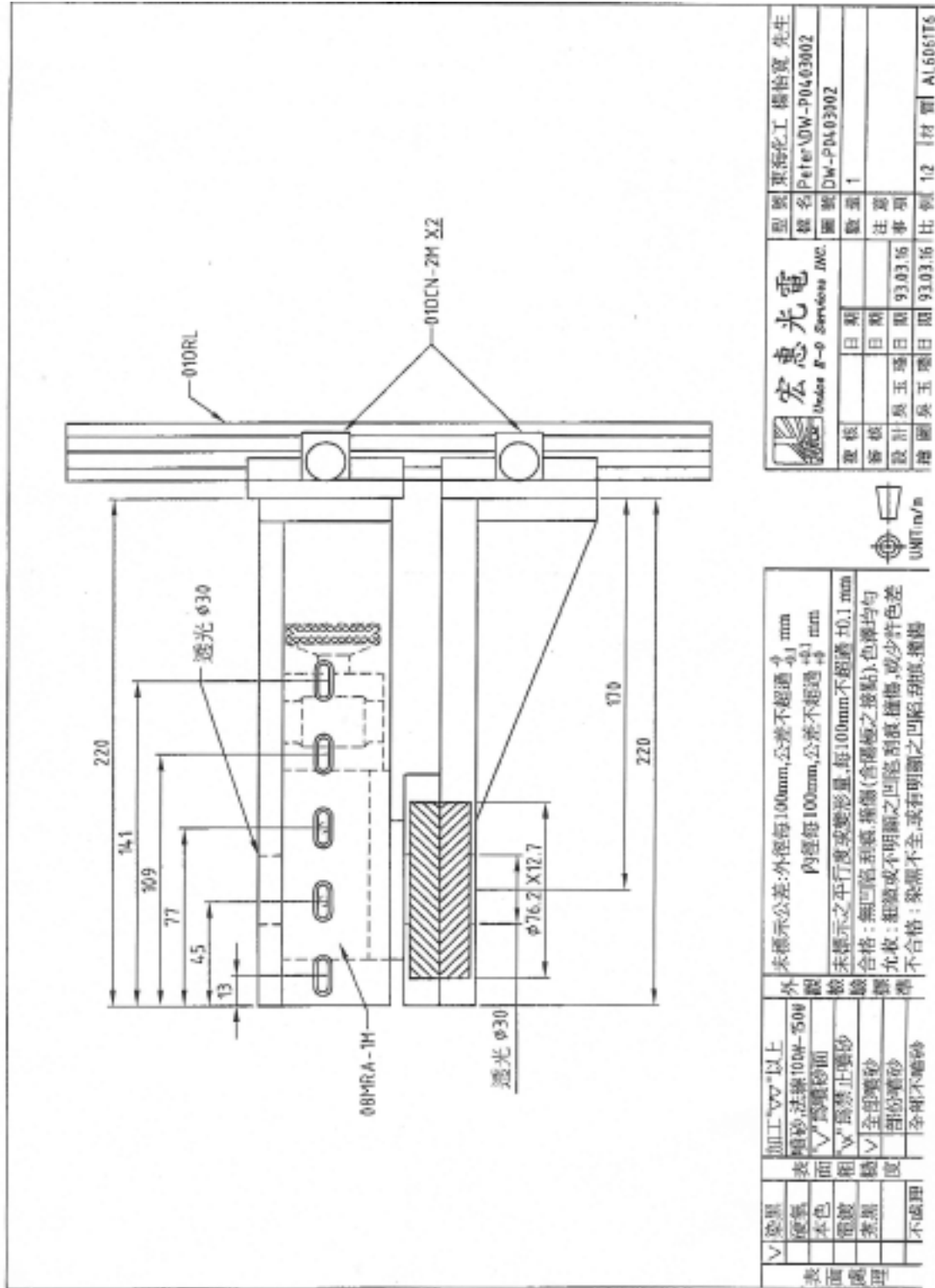


圖 3.1(b) 剪切裝置設計剖面圖

東海化工 楊怡寬 先生	
型號	Peter\DW-P04\03002
圖號	DW-P04\03002
數量	1
日期	
審核	
設計	吳玉璋 日期 93.03.16
繪圖	吳玉璋 日期 93.03.16
比例	1:12
材質	AL 6061T6

宏惠光電	
Hades E-p Semicond Inc.	
日期	
日期	
日期	
日期	

外觀	未標示公差: 外径每100mm, 公差不得超過 +0.1 mm 內徑每100mm, 公差不得超過 -0.1 mm
檢驗	未標示之平行度或變形量, 每100mm 不得超過 ±0.1 mm
標準	合格: 無凹痕, 刮痕, 擦傷 (含極細之接點), 色澤均勻 允差: 粗糙或不明顯之凹痕, 刮痕, 擦傷, 或少許色差 不合格: 發黑不全, 或有明顯之凹痕, 刮痕, 擦傷

加工	▽▽▽以上
表面	粗糙度 法標 100μ-50μ
箱	▽ 為噴砂面
輪	▽ 為禁止噴砂
度	▽ 全埋噴砂
	部份噴砂
	全埋不噴砂

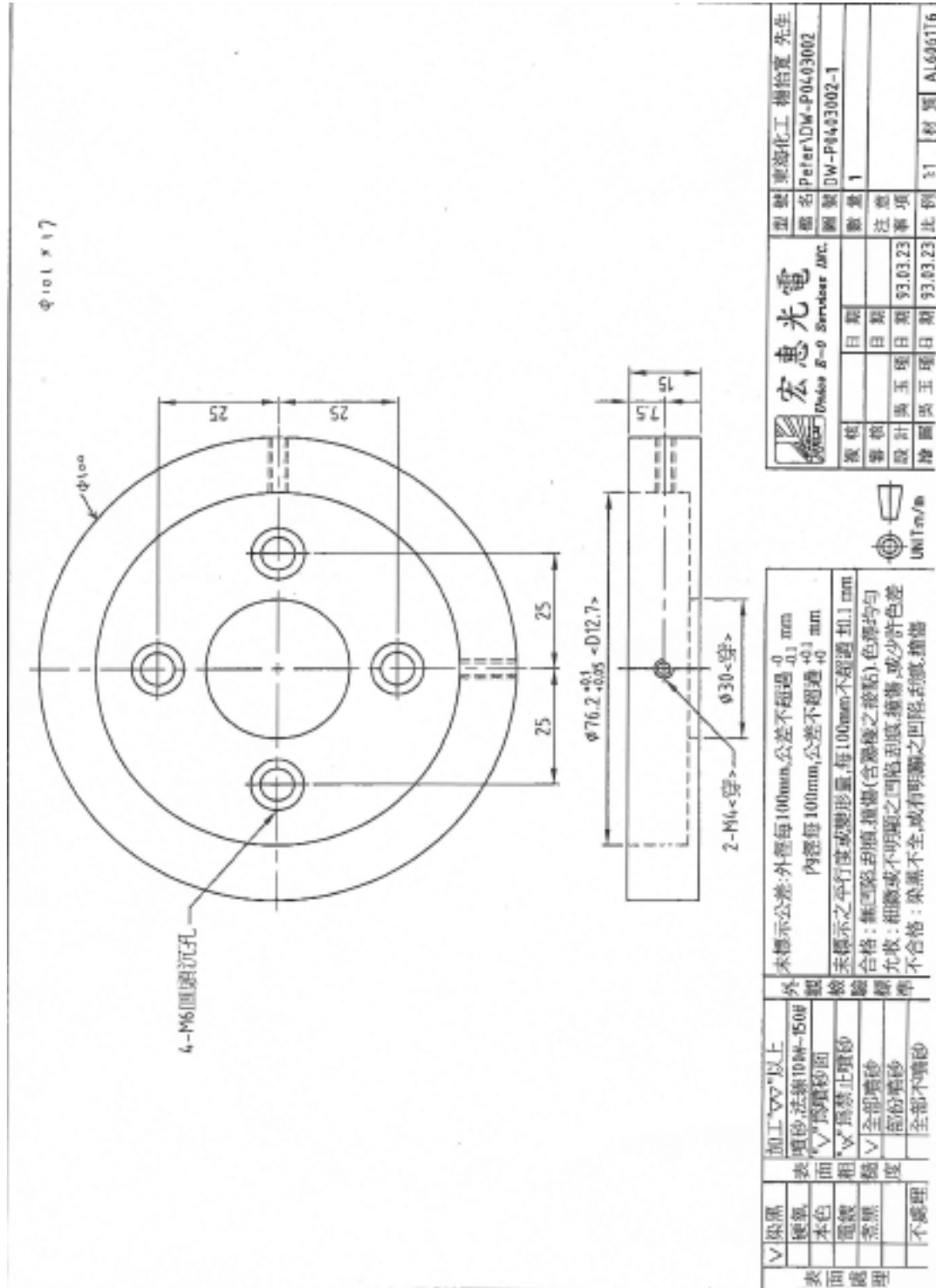


圖 3.1(c) 剪切裝置設計俯視圖

### 3-3 實驗方法

#### 3-3.1 PBA 製備

PBA 由實驗室以自由基聚合反應而成，反應步驟如下

1. 減壓蒸餾純化 Butyl Acrylate(BA)。
2. 取甲苯 80g，BPO 0.12g 混合將 BPO 溶解，倒入反應槽。
3. 取 BA 99g 加入反應槽中。
4. 開始加熱攪拌。
5. 取甲苯 80g，BA 207g，BPO 0.49g 混合攪伴均勻使 BPO 完全溶解備用。
6. 當反應槽中開始反應並有蒸發回流現象時(約在 110 °C)，滴入步驟 5 所準備的藥品。並分配在 2.5hr 內滴完。
7. 以 5g 甲苯溶解 BPO0.12g，在步驟 6 結束時加入反應槽。  
保持溫度持續反應 2hr
8. 加入甲苯 80g 稀釋產物，攪拌均勻後取出產物。
9. 以甲醇析出產物，
10. 去除溶劑

### 3-3.2 PBA 與 ChOC 介面張力的測量

我們用懸浮液滴的方法來測量 PBA 與 ChOC 的介面張力。懸浮液滴法的示意圖如圖 3.2。取一石英容器裝盛 PBA 約八分滿，滴入一滴 ChOC。將此容器置於經水平校正的溫控室中。設定恆溫 28°C，靜置 3hr 待液滴平衡後開始取相。所取圖像如圖 3.3 並以 Optimas 將圖 3.3 轉換為座標。平移座標軸以圖形左右對稱點為原點。將這些座標數據以 Bashforth-Adams equation 的方法分析後可得  $\sigma = 5.7736 \text{ mN/m}$  分析方法與原理將節錄於附錄 1 中。

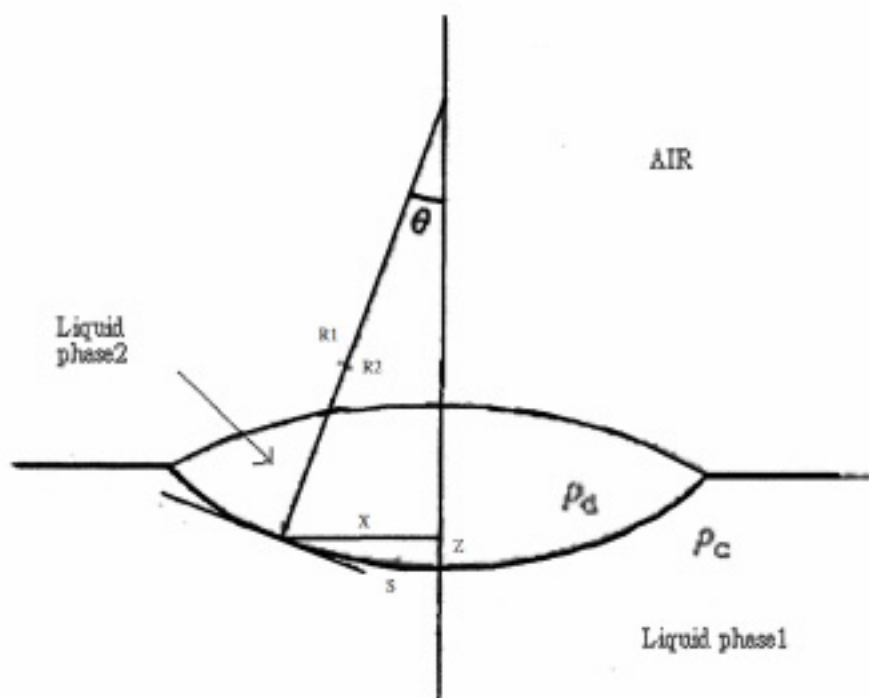


圖 3.2 懸浮液滴法的示意圖



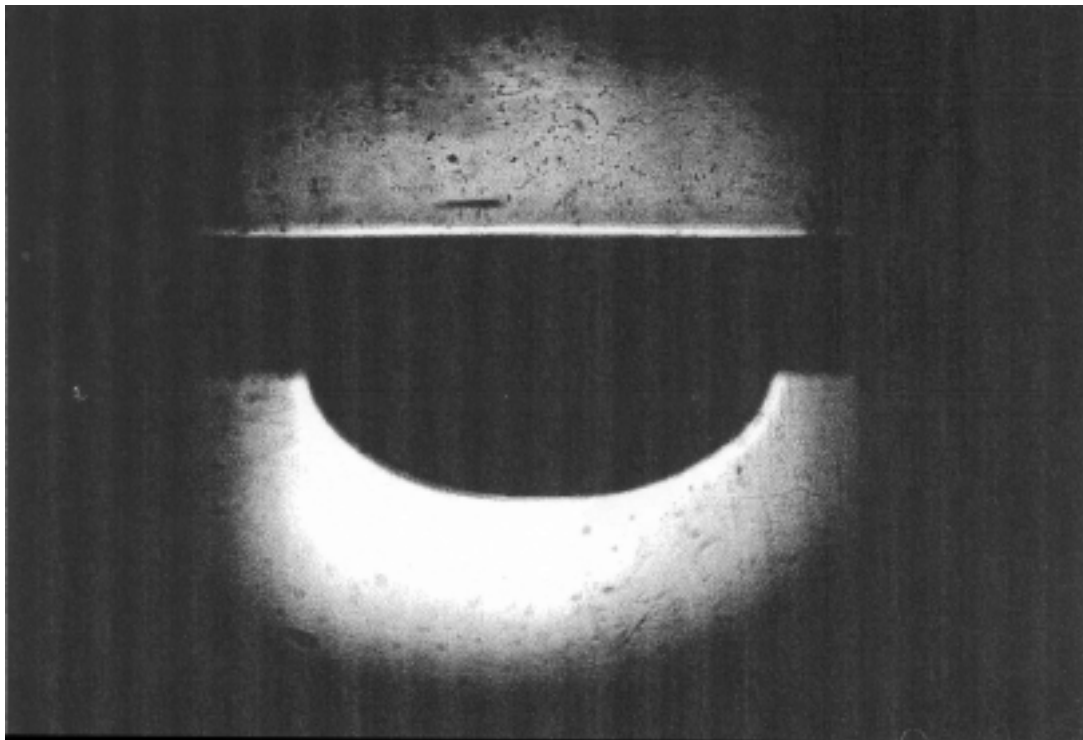


圖 3.3 PBA 與 ChOC 的懸浮液滴圖

### 3-3.3 靜態粒徑分析

由於液-液懸浮液系統的液滴大小是一重要參數，為了掌握實驗時間與實驗條件，所以我們對液滴在靜態時的粒徑做觀察。方法如下

1. 將 ChOC=10%、20%、30%、70%、80%、90% 各體積分率不同的樣品以恆溫水浴下定速攪拌製備。
2. 將樣品於偏光顯微鏡下觀察，並定時以 CCD 攝影取像。取像時間分別為 1hr、2hr、3hr、4hr、5hr、24hr、48hr、72hr、96hr。每次取圖 3 張。在過程中樣品以 25°C 水浴保存。
3. 將所取圖像以 optimas6.51 做分析，得不同時間之粒徑大小。
4. 將相同樣品再次以恆溫水浴下定速攪拌製備。
5. 相同與步驟 2 再次進行分析，得再製備樣品不同時間之粒徑大小。
6. 將上述所得數據繪製成圖，決定粒徑控制時間與大小。

### 3-3.4 懸浮液的穩態流變測試

本實驗將對所有樣品在 RDA II 流變儀上的分析條件與環境做統一。測試夾具上板使用 50mm 的圓錐，圓錐角度為  $0.0201(\text{rad})$ ，下板使用 50mm 的平板。所有試驗在  $28^{\circ}\text{C}$  下進行，溫度誤差在  $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$  內。

在進行穩態流變之前須先對各樣品作暫態測試以決定樣品所需的穩態時間。暫態實驗條件與實驗方法如下。

1. 於控制程式中的測試方式選擇 Transient state。
2. 使用測試時間區段分別為 40 秒與 40 分鐘，各區段取數據 400 點。
3. 對剪速率  $0.01\text{s}^{-1}$ 、 $0.1\text{s}^{-1}$ 、 $1\text{s}^{-1}$ 、 $10\text{s}^{-1}$ ，分別做測試
4. 每次測試都重新更換樣品。

進行穩態流變的實驗時，我們固定上板並以固定轉速轉動下板提供一定剪速率。此時置於兩板間的樣品會有一固定方向的剪應變，在經過由暫態實驗所得的穩態時間後，對樣品所產生的剪應力與力矩作測量。

在穩態的速率掃描實驗中，我們施予樣品的是一漸增的剪速率。樣品在受剪切達穩態後分別計錄下其所響應的剪應力與力矩。如此一來，藉由剪速率的遞增我們可得到樣品的剪切率對黏度的曲線。穩態速率掃描的實驗方法與條件如下。

1. 於控制程式中的測試方式選擇 steady state rate sweep。
2. 視各樣品所測得不同的穩態時間與力矩設定測試時間與所使用感測器。

3. 剪速率變化由  $0.01\text{s}^{-1}\sim 100\text{s}^{-1}$ 。
4. 為在對數圖上做圖，每隔 10 倍剪速率取 10 個數據點。
5. 同一樣品在粒徑控制的時間之內進行 3 次測試，將所得數據平均得剪切率對黏度的曲線。
6. 所有的測試將再粒徑控制的時間內完成，若超過時間必須再次攪拌製備



### 3-3.5 懸浮液滴在流場下的顯微觀察

為了能觀察在流場下的液滴行為，我們設計了一以步進馬達帶動的剪切裝置。此裝置是以平行板的幾何形式對樣品施加剪切，並以光學玻璃作為上下板。實驗方式如下

1. 將數位顯微鏡與剪切裝置連線至電腦
2. 將剪切裝置的上下板在光學軌道上調至貼合，測量載台即光學玻璃間的距離
3. 將顯微鏡定位，定位方式是利用電腦繪出等距同心圓，將同心圓與光學玻璃貼合，置於顯微鏡下觀察即可得顯微鏡觀察位置與圓心距離
4. 將樣品置入兩板間並再次測量載台距離，如此可得兩板間的距離
5. 利用兩板間隔、觀察點與距離圓心的距離換算出步進馬達轉速與剪切率的關係。以此設定馬達轉速
6. 設定馬達並使其開始運轉，當上板以固定速度轉動直至樣品達穩態後啟動顯微攝影機擷取影像觀察剪切場下液滴的行為

## 第四章 結果與討論

### 4-1 液滴粒徑的控制與分佈結構

為了能在本研究中對實驗的條件與懸浮液的性質做進一步的控制，並取得實驗的時間，我們將不同比率的懸浮液在相同的條件(溫度、轉速)下混合製備，再以偏光顯微鏡觀察懸浮液滴的大小與分散隨時間改變的情況。在粒徑的分析上，我們區分為三個區域來討論。

1. [PBA]=10%、15%、20%、30% 等以液晶為連續相的組成。
2. [PBA]=40%、50%、60% 的雙連續相區。
3. [PBA]=90%、85%、80%、70% 等以 PBA 為連續相的組成。

首先要討論的是[PBA]=10%、15%、20%、30%以液晶為連續相的樣品所做的粒徑分析，範例照片請見圖 4.1(a)~(d)。經由粒徑分析的結果我們可得到粒徑大小與時間的關係圖(圖 4.2)。圖中我們可發現隨著 PBA 含量的上升，液滴粒徑初期的增加速率也隨著上升。在剛攪拌混合好的時候由於攪拌的轉速極高且溫度都控制在一定條件，所以 PBA 含量在此製備條件下對液滴初始粒徑的影響不大。但較高含量的組成在此時相對的會有較多的液滴，也因此製備完成開始靜置時液滴間碰撞形成較大液滴的頻率自然也較高。

在經過一段液滴粒徑快速增加的時期後液滴的發展進

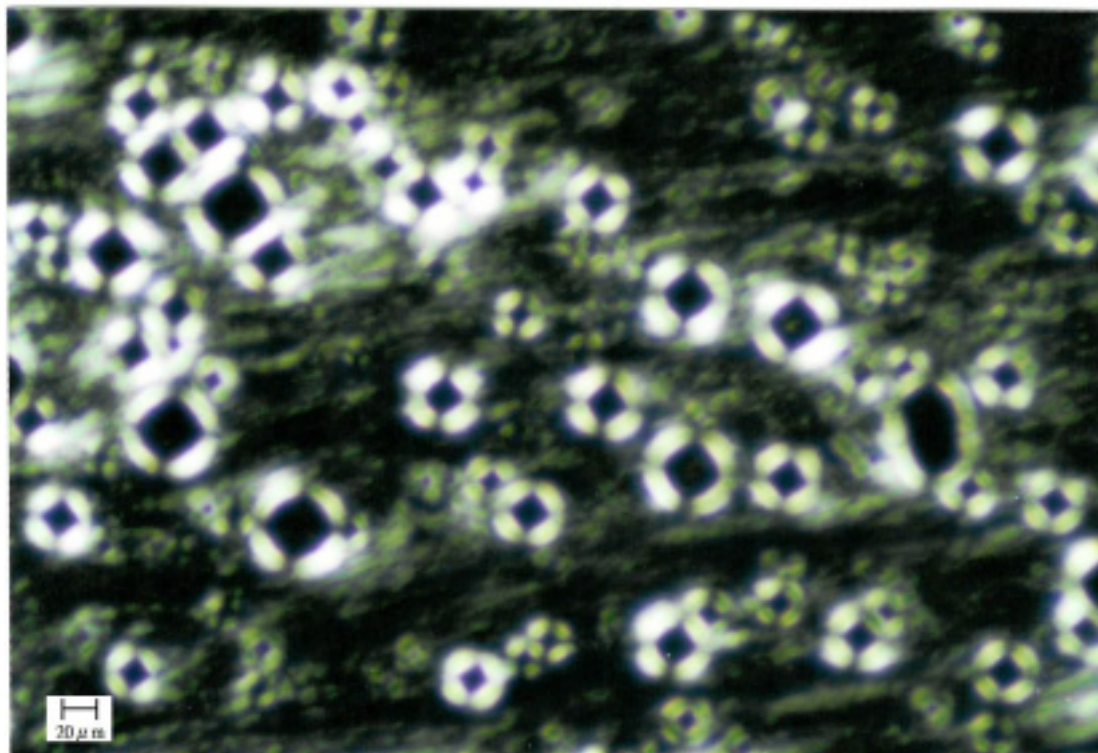


圖 4.1(a) PBA=10% 在第一個小時後的液滴分佈

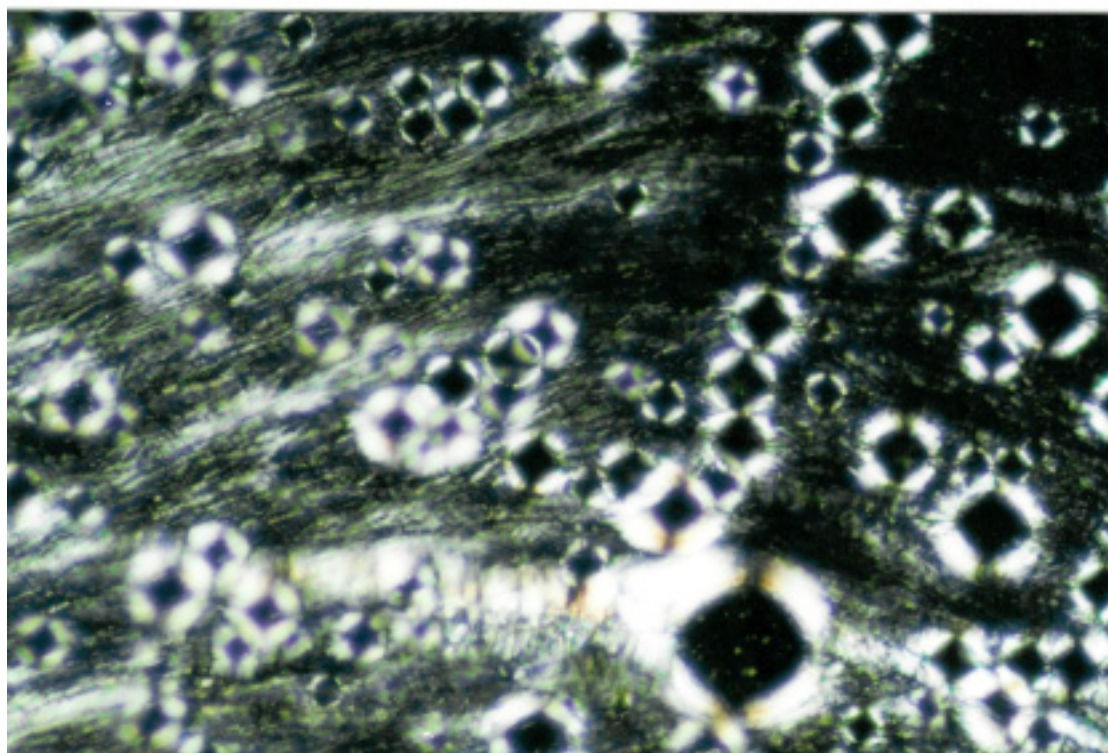


圖 4.1(b) PBA=10% 在第八個小時後的液滴分佈

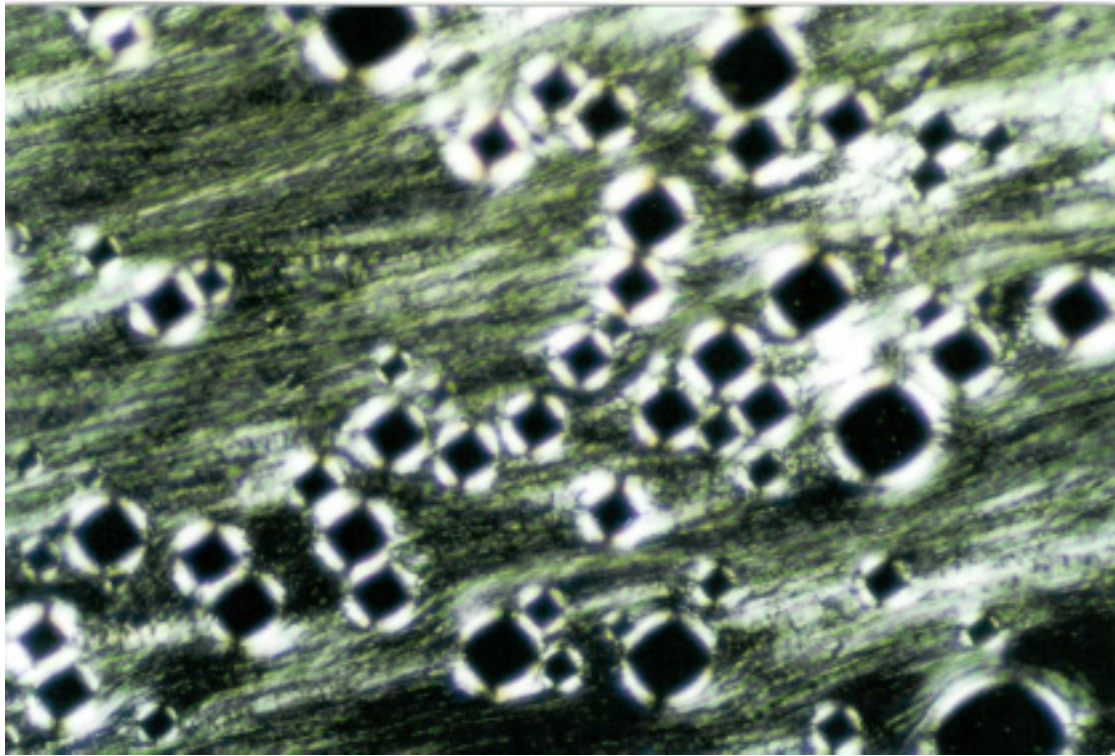


圖 4.1(c) PBA=10% 在第二十四個小時後的液滴分佈

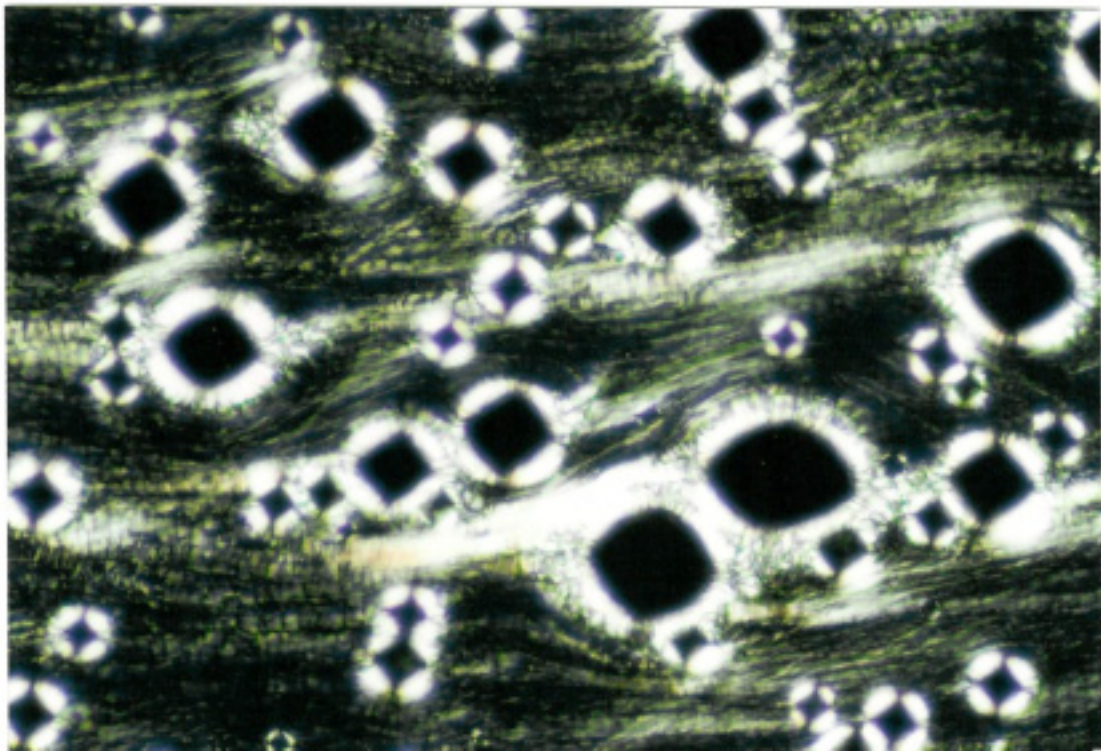


圖 4.1(d) PBA=10% 在第七十二個小時後的液滴分佈



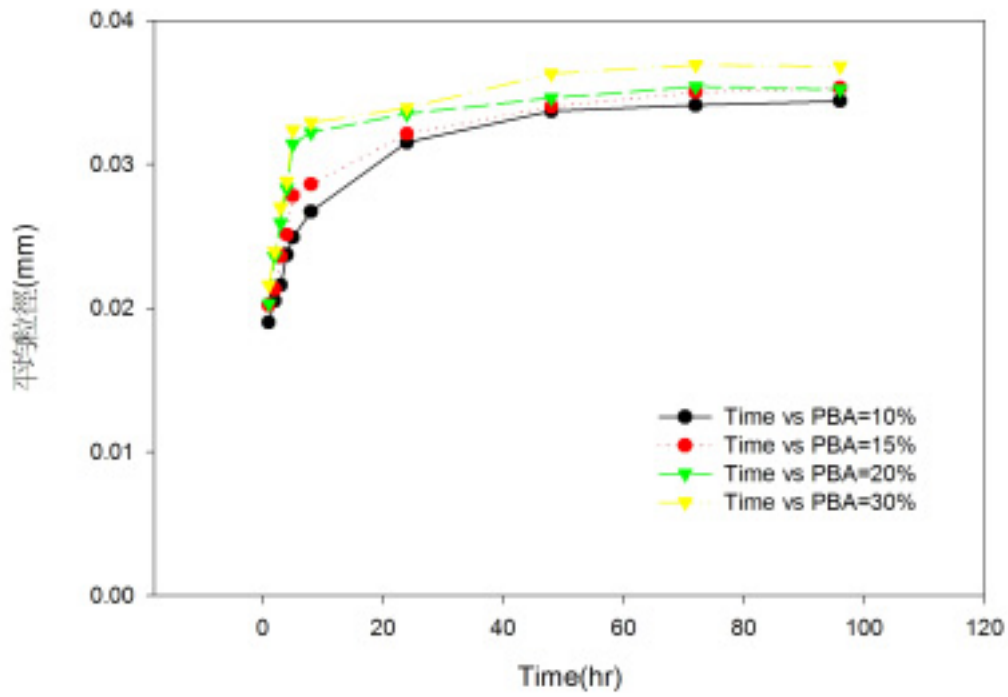


圖 4.2 液滴粒徑與時間的關係圖(液晶為連續相的組成)

入一較緩和的階段，在 24 小時到 96 小時的過程中液滴粒徑的增加速率遠不及前面 24 小時的增長。我們也可以說在 24 小時後液滴粒徑的發展趨於穩定，為了維持樣品待測流變性質的一致性在後續的實驗中我們也將以此做為流變待測樣品製備的依據，以液晶為連續相的組成樣品將在製備後的 24 小時到 72 小時之間進行各種流變測試。

我們在液晶為連續相的組成區域中發現一件有趣的事，那就是液晶會在 PBA 的顆粒表面形成密集且有序排列的包覆。在偏光顯微鏡下 PBA 的顆粒周圍都有明顯的一圈光環並且有十字黑線，這表示液晶在懸浮顆粒表面會採取切線或法線方向有序配向的情況，在其他的液晶懸浮液研究中也有相同的發現[19]。這種現象主要來自於懸浮液滴表面對液晶導向的錨定力量。

對於[PBA]=70%、80%、85%、90%的組成，我們用一樣的方法進行粒徑分析的步驟。在偏光顯微鏡下我們可以輕易的區分液晶的顆粒，見圖 4.3(a~d)。在經過粒徑分析後我們在圖 4.4 可以發現懸浮液滴粒徑成長也是在 24 小時後趨於和緩。同樣的為了維持樣品的一致性在後續的實驗中我們也將以此做為樣品製備的依據。在以 PBA 為連續相的組成中，前八個小時液滴的成長具有較高的懸浮濃度會較快凝集成大顆粒的情形。這樣的情況和液晶為連續相的組成是相同的。

在以往的觀察中我們知道 ChOC 是屬於膽固醇型液晶在偏光顯微鏡下結晶具有指紋狀的組織[12]。可是當 ChOC 懸浮在 PBA 中時是以液滴的型態存在，當液滴夠小時液晶

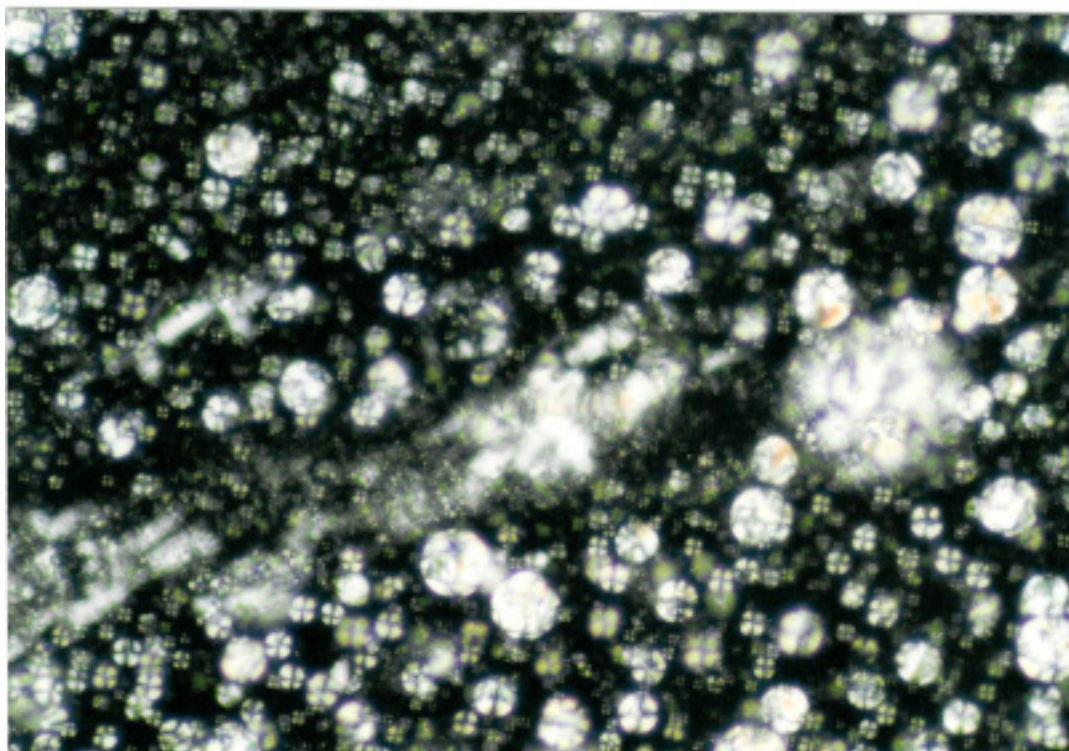


圖 4.3(a) PBA=80% 在第一個小時後的液滴分佈

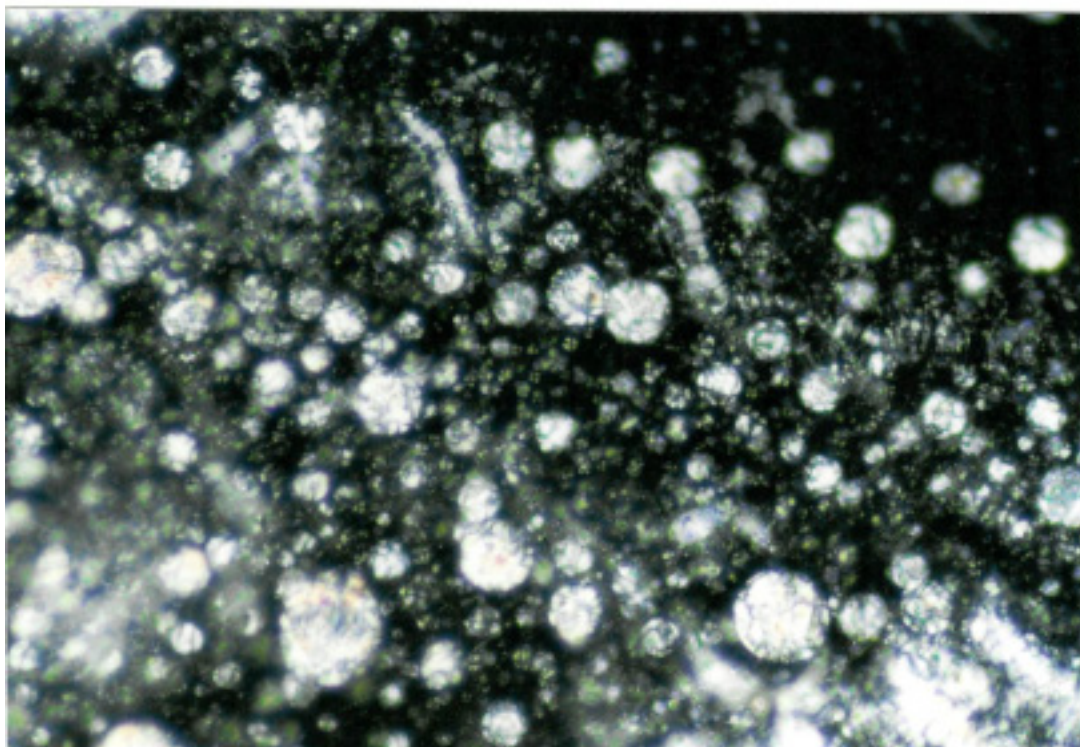


圖 4.3(b) PBA=80% 在第八個小時後的液滴分佈

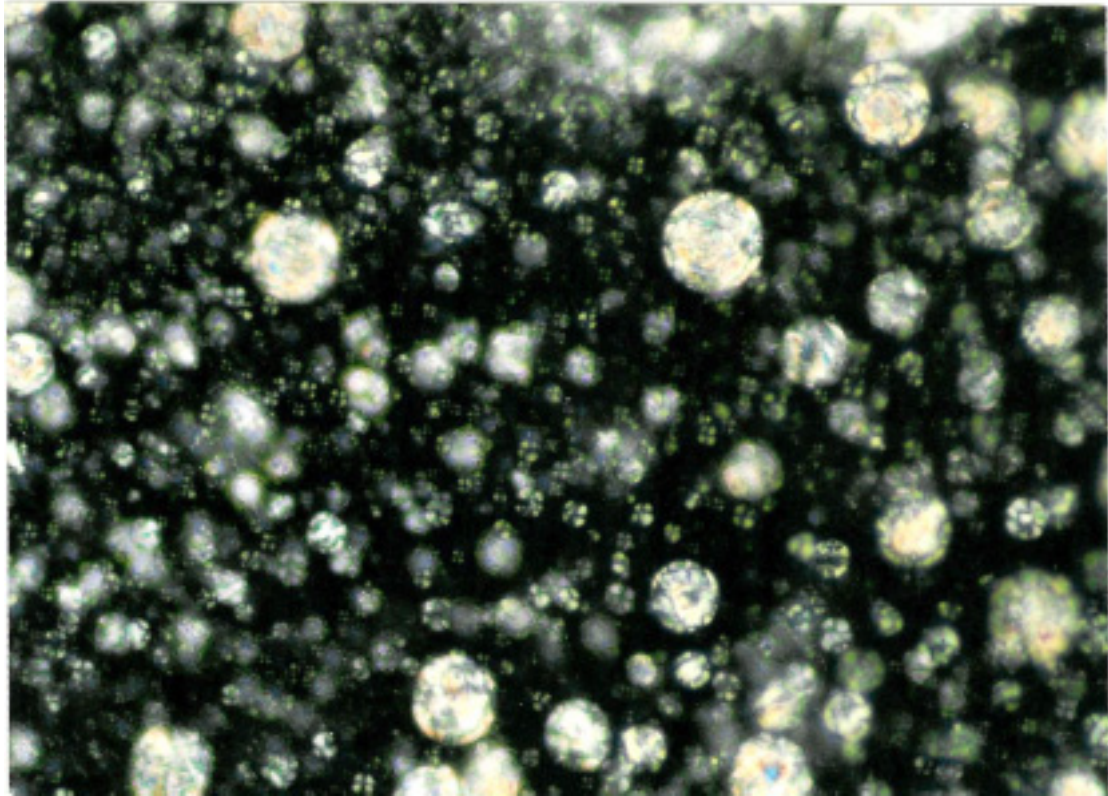


圖 4.3(c) PBA=80% 在第二十四個小時後的液滴分佈

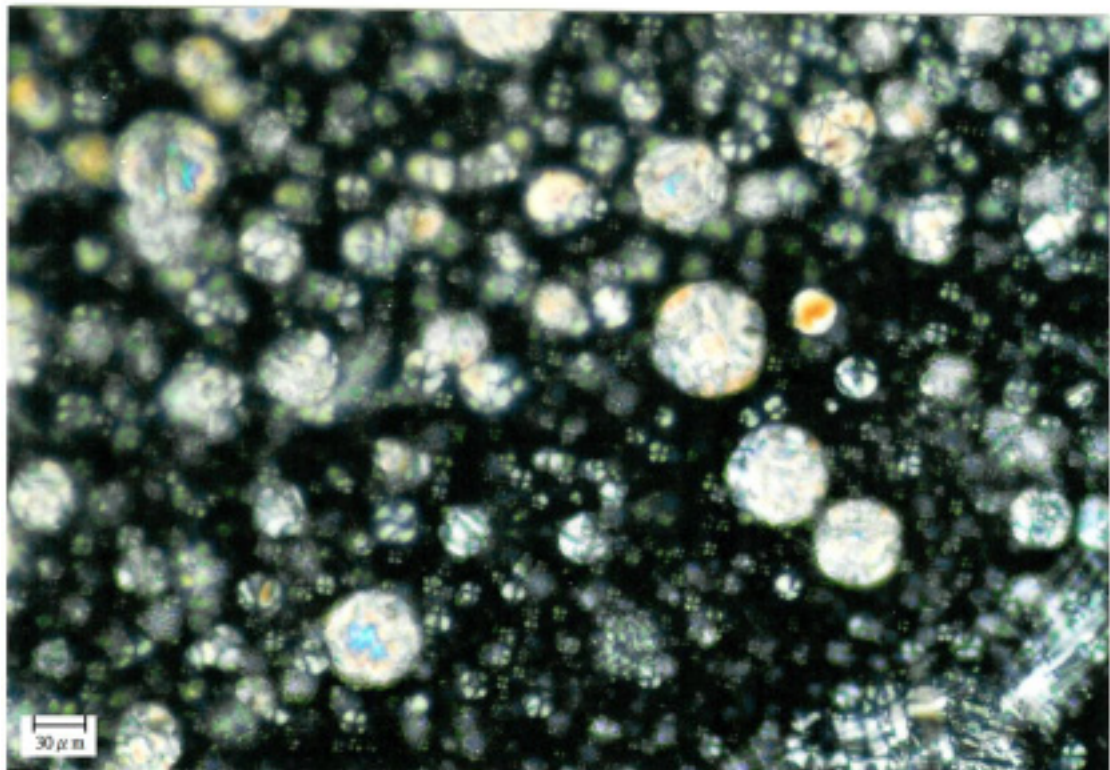


圖 4.3(d) PBA=80% 在第七十二個小時後的液滴分佈

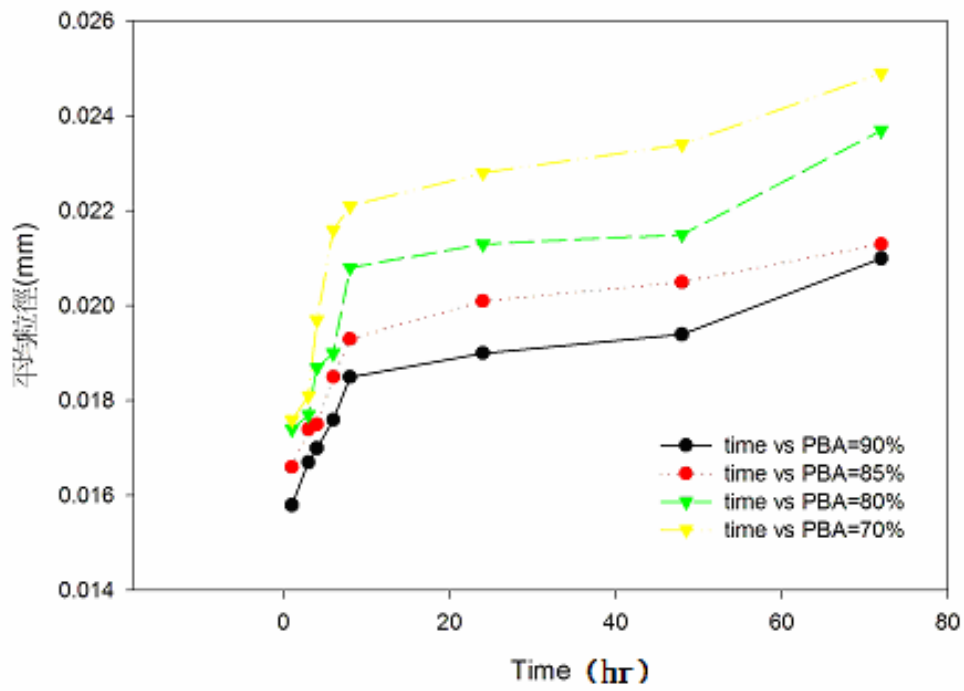


圖 4.4 液滴粒徑與時間的關係圖(PBA 為連續相的組成)

的導向分佈會是完整無缺陷。在圖 4.3 中我們可以明顯的發現，較小的液滴出現了 Malta cross，這是導向結構分佈完整沒有缺陷的明顯特徵。由於還有與 PBA 接觸面間的做用，在這較小的液滴中或許已不再是以膽固醇液晶的型態存在，若需證明則需要藉由更進一步的去觀察小液滴的內部結構。

在液-液懸浮液的研究中一直存在一個極複雜的區域，那就是雙連續相組成的存在。同樣的在本實驗中我們將 [PBA]=40%~60% 的組成樣品置於偏光顯微鏡下，我們可以清楚的看見兩個不同連續相的區域。以 [PBA]=50% 為例，圖 4-5(a)與 4-5(b)兩張相片是在同一個時間同一個樣品所取得的。由於雙連續相複雜多變不易分析且情況複雜許多，所以我們將只對觀察到的情況與特徵做簡單的敘述。在雙連續相中，兩連續相間有交互作用及各別連續相對穩態黏度均會有不同的貢獻。所以至今對於雙連續相的行為我們所知並不多。在此同時我們也好奇的是在受到剪切力的作用後，會不會有連續相的反轉發生。若有，又對穩態的流變行為有何影響。這些我們將在後面的實驗結果中討論。

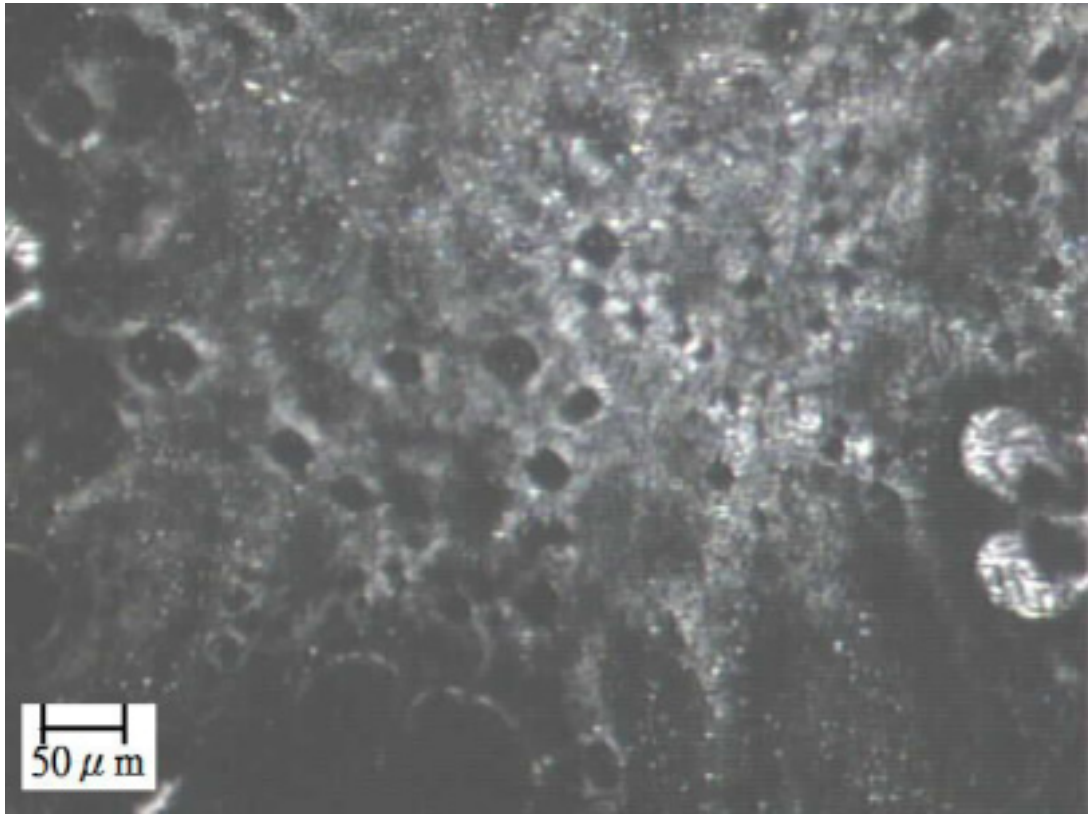


圖 4.5(a) [PBA]=50%以 ChOC 為連續相的區域

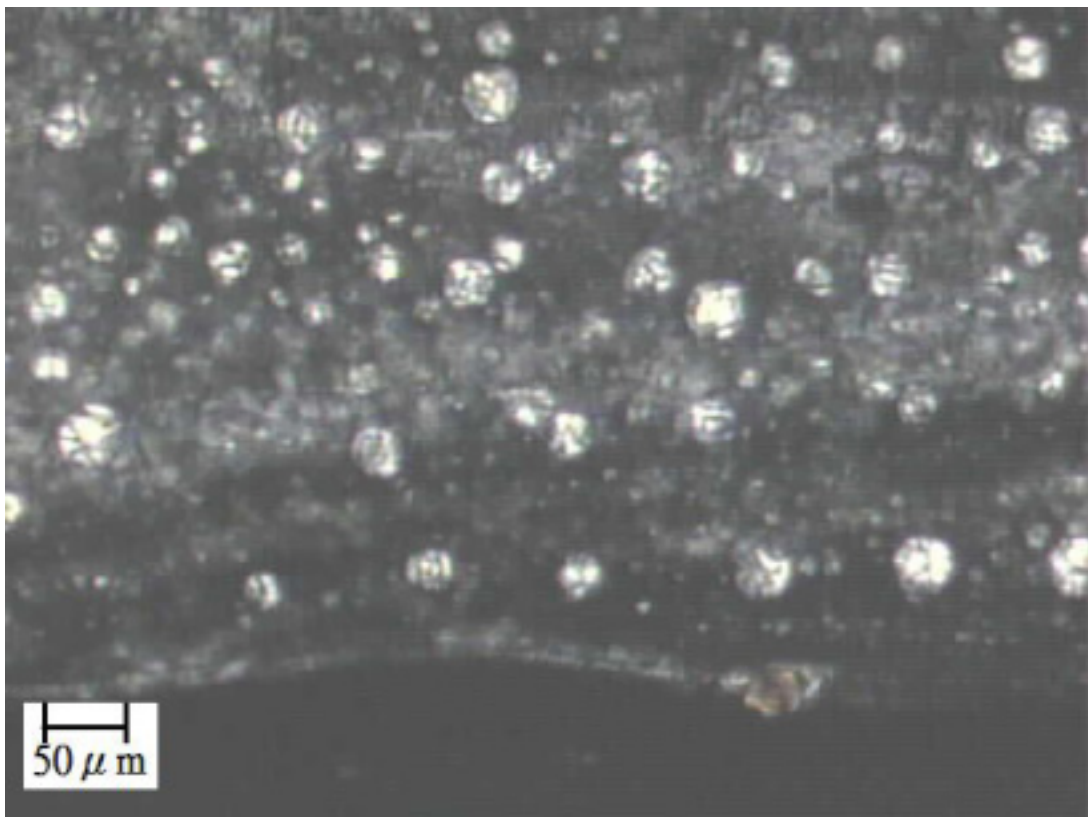


圖 4.5(b) [PBA]=50%以 PBA 為連續相的區域

## 4-2 PBA 與 ChOC 懸浮液的穩態流變行為

在穩態的實驗中我們將分成三部份來討論，分別為  $[PBA] = 0\% - 30\%$ 、 $[PBA] = 40\% - 60\%$ 、 $[PBA] = 70\% - 100\%$ 。分成這三部份主要的原因是在穩態的流變行為中我們發現穩態流變行為有三種型態。這三種型態我們恰好可以上述的組成來區分。除此之外我們將以目前發展出的懸浮液理論來對照實驗值，並以各理論的特性來看 PBA 與 ChOC 懸浮液有何特殊之處。

### 4-2.1 $[PBA] = 0\% - 30\%$ 組成的穩態黏度

在這個組成區域下的穩態流變行為歸納在圖 4.6。我們可以明顯的發現，對這部份組成的懸浮液而言，在一明顯的切稀後緊接著的是黏度持平的牛頓區，這樣的情況甚至在 PBA 含量 5% 時就出現。牛頓區的產生似乎隨著 PBA 含量的上升有提前發生的情形。在純料的實驗中我們已經知道，PBA 於剪切率範圍 ( $0.01s^{-1} - 10s^{-1}$ ) 內是一接近牛頓流體的高分子液體。但在 PBA 含量較低的組成下，懸浮液的牛頓行為相信並不全是由 PBA 所造成。在後面的實驗中將由懸浮液滴的型態學方向來探討這樣的行為。

在這裡我們特別去注意到了純 ChOC 的黏度曲線。在我們預期中，由於 PBA 具有較高的黏度，所以預期了混合物的黏度會大於純 ChOC。可是在這裡我們卻發現一直到了剪切率約到  $6s^{-1}$  之後 ChOC 的黏度才漸漸低於混合物。這種情況的發生在混合懸浮液是較少見的情況，而可能的



原因我們認為有兩個。首先我們推測是要破壞液晶結構時額外所需的力量。我們知道當膽固醇型液晶在兩板間未受剪切時會有 Grandjean 結構的存在，此時螺旋軸垂直於平行板。當開始剪切後，由於需要去破壞液晶的結構，使螺旋軸倒下其傾倒程度隨剪切率的上升而增加，最後會平行於平行板[1]。所以其切稀行為應是此結構與流動抗衡的緣故。在混合物之中液晶的結構將不如純 ChOC 來的完整，PBA 液滴的存在會讓液晶螺旋軸結構的連續性降低。而且在 PBA 的液滴表面我們知道會有液晶分子的有序排列，這樣的情況也會影響到液晶結構的完整性。以致於當兩板內的 ChOC 分子軸受到剪切後較易倒下順服於流場才發生懸浮液黏度低於純料的情形。

但是單就一般材料在流變上所觀察到的情況是有序的物质其黏度會較無序的物质黏度低。我們所觀察到的情況在混合物懸浮液上稱為黏度的負偏差。我們將不同剪切率時黏度與 PBA 含量的關係圖整理在圖 4.7。在圖中可看出在液晶含量較多的部分有明顯的負偏差，而且當剪切率增加時整個負偏差的行為更加完整。有關負偏差的原因 L. A Utracki 說明到是由於內部層間的滑動所造成[32]。當剪切率越大時滑動的情況會越嚴重。所以我們也觀察到隨剪切率的增加負偏差的情況越明顯。

在文獻回顧中有提到膽固醇液晶的穩態黏度行為是由兩段切稀區夾著一段牛頓區的型態呈現。在我們的實驗中並沒有如此明顯的轉折，但還是有切稀斜率改變的情況發生。結構的改變或許並不如文獻中明顯但還是存在。

#### 4-2.2 [PBA] = 40% - 60%組成的穩態黏度

在這個組成區域有一個困擾人的問題，那就是對粒徑的掌控。我們將實驗的製備條件統一以求能有更好的實驗一致性。由於 40% - 60%的組成中兩物質都屬高濃度呈現雙連續相，無法追蹤液滴粒徑隨時間的演變。所以一但製備好將立即進行一組實驗，用過即重新製備。以避免液滴凝集造成的粒徑較大的變化。

在這組成區域我們發現一些較為特殊的現象。在圖 4.8 中所繪 [PBA] = 50% 的曲線有一不常見的現象，當剪切率在  $1\text{s}^{-1}$ — $6\text{s}^{-1}$  的區間發生了剪切稠的現象。這在流變學上是較為少見的情況，其黏度增加的量約在  $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$  左右。關於切稠的發生原因說法各異，在液—固懸浮液中有一說法是認為是顆粒在達到一定的剪切率時會有垂直於流動方向的移動。當顆粒產生垂直的移動時需要克服其他顆粒間的阻礙[29]，以致於會有黏度增長的情況發生。另一種解釋的方向為液滴秩序的破裂與重組。切稠區被認為是隨著切稀所引起的分層而來[30]。在分層中的液滴排列是不穩定的，一但剪切率足夠時便會使層狀結構破裂，破裂後液滴會在 3 維方向呈現不規則的排列，如此一來會增加懸浮液的黏度。我們已經知道當液—液懸浮液在液滴顆粒小到無法再產生破裂和變形時可視為固體顆粒。但在 [PBA] = 50%、剪切率在  $1\text{s}^{-1}$ — $6\text{s}^{-1}$  的條件下，液滴的發展是否已小到不再產生破裂和變形是需要進一步的確定。

液體懸浮顆粒相較於固體有一特殊的情況，那就是在

流場中當液滴發生轉動與碰撞時會將伸展與壓縮的能量累積在液滴界面。這樣即時累積的能量會使界面與內部流動的變化產生遲滯，如此一來會增加液滴流動時的擾動與能量分佈[33]。這是液 - 液懸浮液產生切稠的另一個可能原因。

在剪切率較大時我們發現  $[PBA] = 10\% - 40\%$  也出現了切稠的現象，發生的區域約在  $30s^{-1} - 100s^{-1}$ 。由於發生的剪切率較大，所以我們無法斷定發生的原因與 PBA 濃度為 50% 在較低剪切率時的切稠情況是否相同。但在實驗中確實是有甩料的情況被觀察到，所以在切稠區之後急速的切稀確定與甩料的發生有關。至於切稠的情況我們由兩個方向來探討。一是二次流的發生[25]，二是懸浮液滴型態的改變造成流動的阻力增加。在文獻[25]中提供了以雷諾數  $M$  的對照來驗證二次流是否有發生。

$$M = \frac{\Omega \rho a^2}{\eta} \quad (4.1)$$

再此為轉動的角速度、 $\eta$  為整體黏度、 $\rho$  為平均密度，一般在無二次流發生的情況下雷諾數都是維持在很低的值。經由我們代入實驗的數值做一估算，此參數的範圍約在  $10^{-16} - 10^{-11}$ ，由於其雷諾數極低。所以我們將暫時排除這一區段的剪切稠的發生原因是由二次流的產生所致。另外是否為液滴型態的改變所引起，將在後面的影像實驗的部份中加以分析討論。

#### 4-2.3 $[PBA] = 70\% - 100\%$ 組成的穩態黏度

在這部份的組成區域內我們首先注意到，純的 PBA 在較低的剪切率時是一牛頓流體。一直到剪切率到  $10 \text{ s}^{-1}$  時黏度才會明顯的下降。我們在實驗中已確定了會有甩料的情況發生，但是對於如此高黏度的 PBA 在  $10 \text{ s}^{-1}$  就發生甩料似乎並不合理。在圖 4.9(b)我們注意到了正向應力的變化後發現直到  $25 \text{ s}^{-1}$  後正向應力急速的下降，推測在此時才是甩料開始發生的時機。所以 PBA 的剪切稀行為是在  $10 \text{ s}^{-1} - 25 \text{ s}^{-1}$  的剪切範圍內應是黏彈性改變，而至於  $25 \text{ s}^{-1}$  及更高的剪切率時應是甩料所形成的。

在  $[\text{PBA}] = 90\%$  時由圖 4.9(a)可看到除了黏度稍稍低於純的 PBA 外，行為上與純的 PBA 並無不同。而文獻中 95% PBA 含量的曲線更是幾乎重疊純 PBA 的曲線。這可能是液滴的數量較少，在連續相中並沒有發生太多的作用。也因此液晶少量的加入對 PBA 的穩態黏度並無太大的影響。

在  $[\text{PBA}] = 80\%$  與  $70\%$  的部份我們發現隨著剪切率的增加，黏度的發展是呈現階段性切稀的情況。整個切稀的曲線是由兩個較緩和的切稀行為中間夾著一個較急速的切稀行為。懸浮於 PBA 中的 ChOC 液滴由於黏度比的關係較易變形，而剪切流動中液滴的變形會導致切稀性的產生[28]是已知的情況。所以切稀的產生與液滴的變形或破裂有關，但是在不同的切稀行為轉換時有些事情是我們感興趣的，在後面的實驗中我們將針對液滴型態的發展來探討切稀速率不同的發生原因。

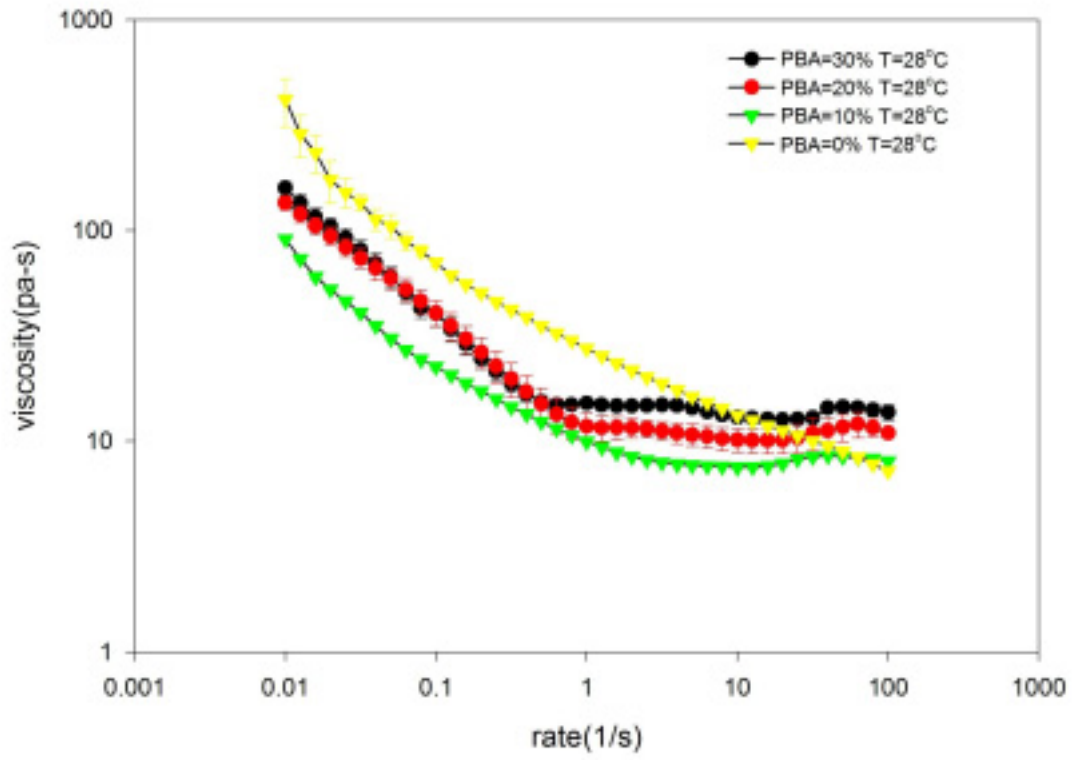


圖 4.6 [PBA] = 0%-30% 剪切率與黏度曲線。

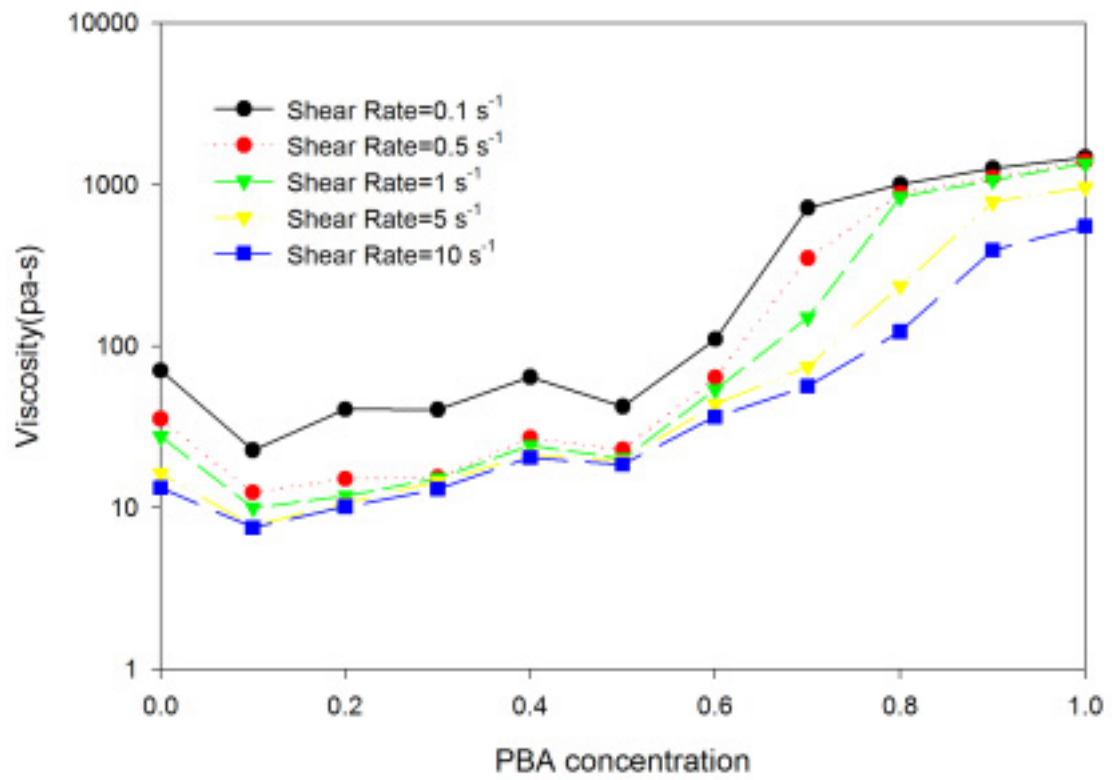


圖 4.7 不同剪切率下 PBA 含量與黏度關係圖

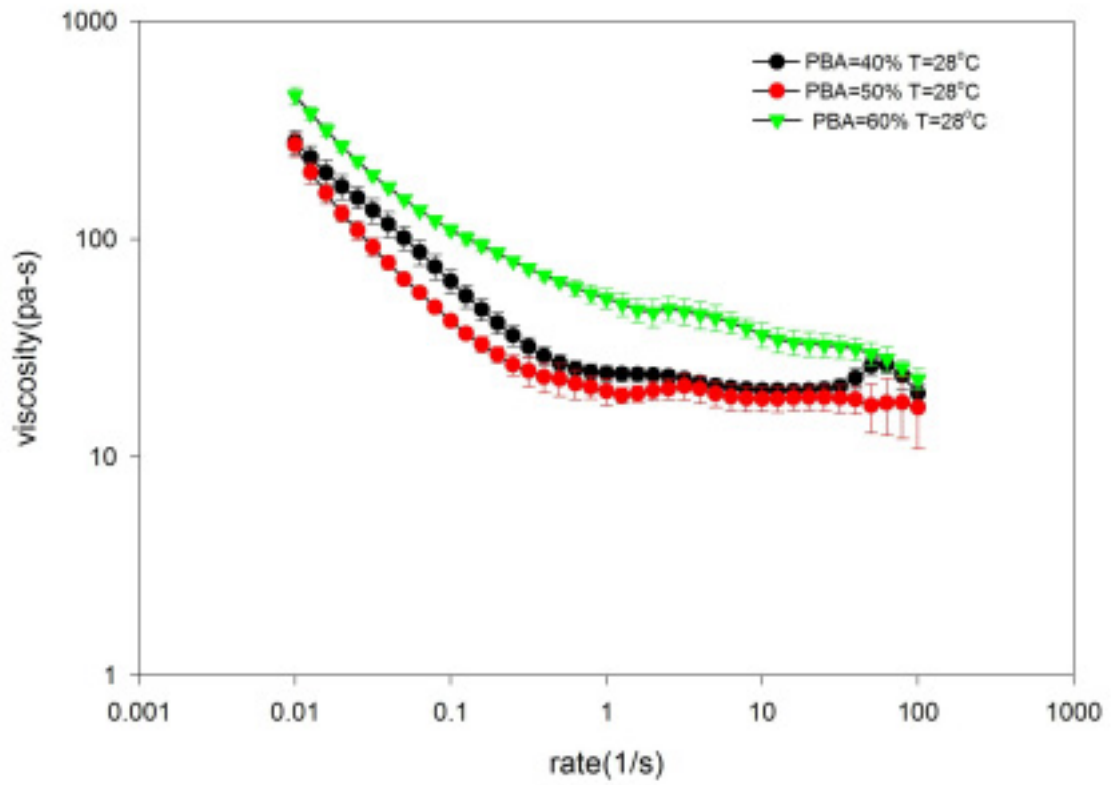


圖 4.8 [PBA] = 40% -60% 剪切率與黏度曲線

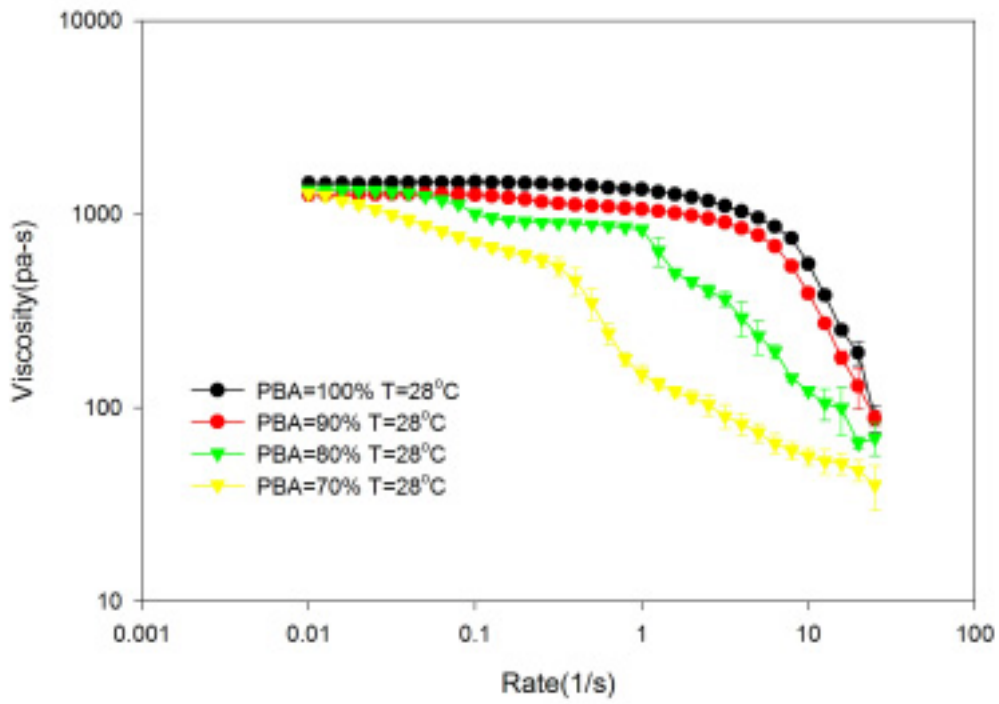


圖 4.9(a) [PBA] = 70%-100% 剪切率與黏度曲線

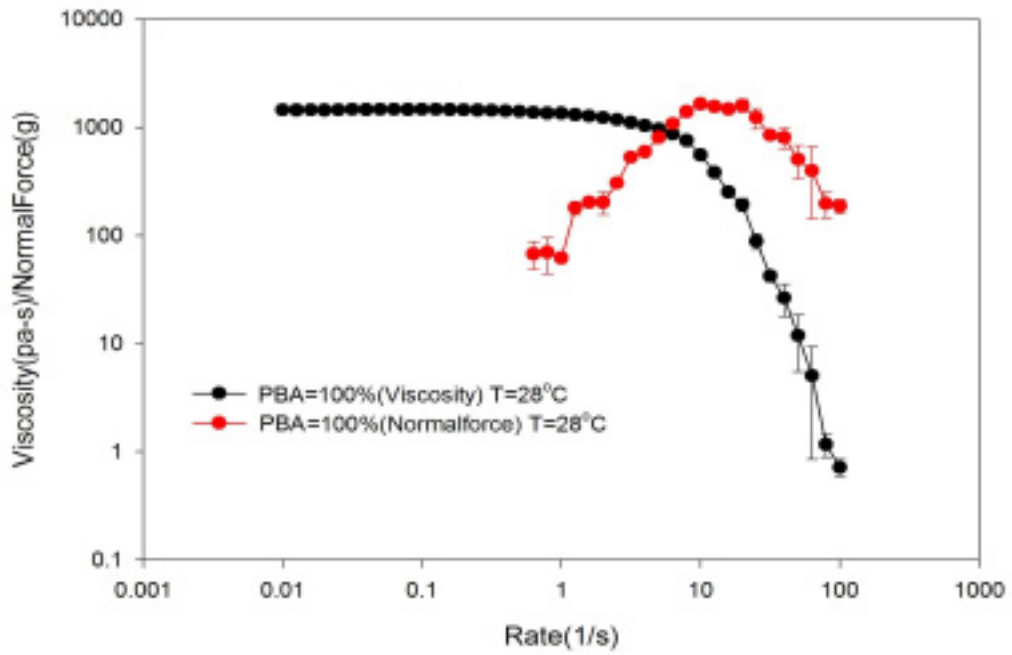


圖 4.9(b) [PBA] = 100% 黏度曲線與正向應力對照圖



### 4-3 PBA 與黏度標準液(PDMS)混合的穩態流變行為

為了能藉由對照的方式來看出含液晶的液-液懸浮液與一般等向液體的液-液懸浮液有何不同，並試著找出液晶結構在懸浮液中是否有特殊作用。我們以黏度的標準液做為對照，其成份為聚甲基矽氧烷(PDMS)，以同樣的方法取 PBA 與 PDMS 混合不同比例測量其流變性質。並將其行為與 PBA/ChOC 系統做比對。

在這部份的實驗我們一樣將組成分成 3 部份

1. [PBA]=10%、20%、30% 等以標準液為連續相的組成。
2. [PBA]=40%、50%、60% 的雙連續相區。
3. [PBA]=90%、80%、70% 等以 PBA 為連續相的組成。

#### 4-3.1 [PBA] = 0% - 30%組成的穩態黏度

由圖 4.10 我們直接觀察到黏度標準液為一牛頓流體，黏度約在  $11.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。而我們加入的 PBA 有增加其黏度的效果。由於 PBA 與 PDMS 都是牛頓流體，所以我們無法像 PBA/ChOC 系統一樣一眼看出 PBA 的加入在 10% 對於穩態行為就有明顯的作用。

有別於純液晶的黏度在低滴剪切率時會大於懸浮液，純 PDMS 的黏度是小於懸浮液的。在 PBA 與 PDMS 的系統我們排除了懸浮液滴的加入會使黏度下降的可能。前一節中我們提到低剪切率時 ChOC 黏度會高於懸浮液是由於兩板間液晶結構的說法，而 PBA 與黏度標準液的系統則間接的支持了我們的說法。

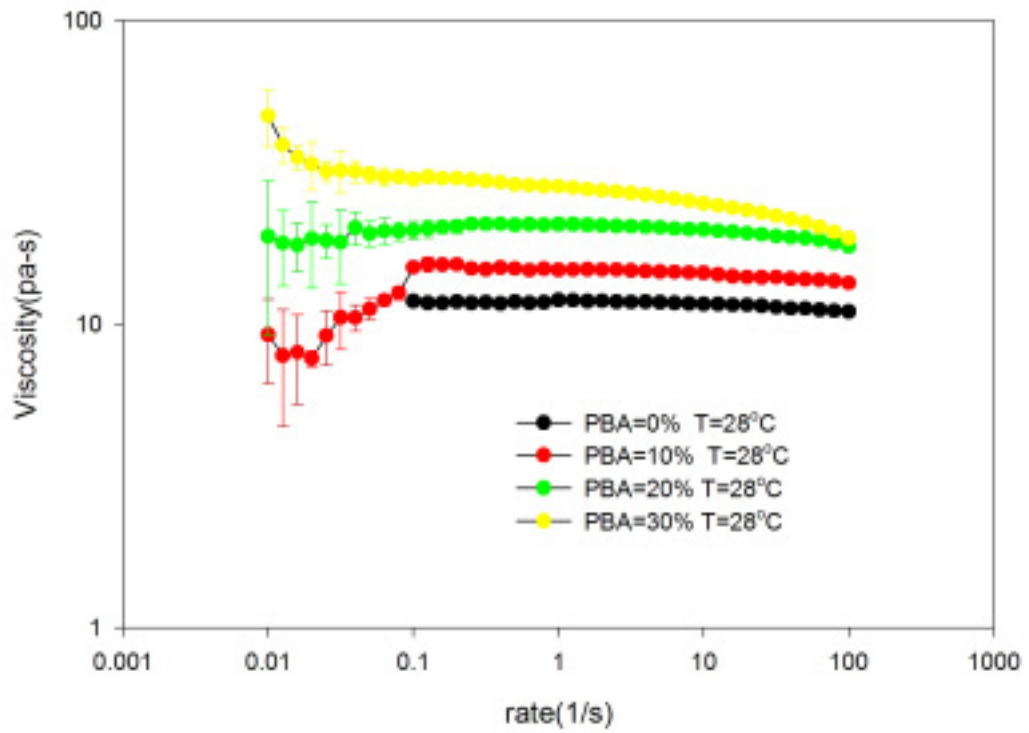


圖 4.10 PBA/PDMS 系統的穩態黏度行為  
 [PBA] = 0%—30%

#### 4-3.2 [PBA] = 40% - 60%組成的穩態黏度

在這組成區域最值得我們注意的是[PBA] = 50%、60%在高剪切率時出現了剪切稠的現象。同樣的情況在PBA/ChOC系統也有發現。其原因我們在影像分析時再針對PBA/ChOC系統做討論。

在雙連續相的組成部份我們看到圖 4.11 其穩態行為主要分為兩種。PBA=50%、60%是切稀後接著一段幾乎持平的曲線，PBA=40%是切稀但有斜率變化的曲線。我們將PBA/ChOC與PBA/PDMS在雙連續相區濃度的曲線稍加比較可以發現兩系統的穩態黏度曲線趨勢相似。兩個系統除了都是雙連續相的液-液懸浮液外，兩系統的黏度比、介面張力等影響參數並不相同。所以會有相似的曲線是很有趣的現象。而且影響雙連續相行為的因素多且複雜，所以目前我們對於這樣的現象沒有一個確切的說法來說明這樣的情況。但是對於這樣的情形我們認為並非巧合，懸浮液滴的大小分佈、變形、破裂對穩態黏度曲線存在一定程度的影響。

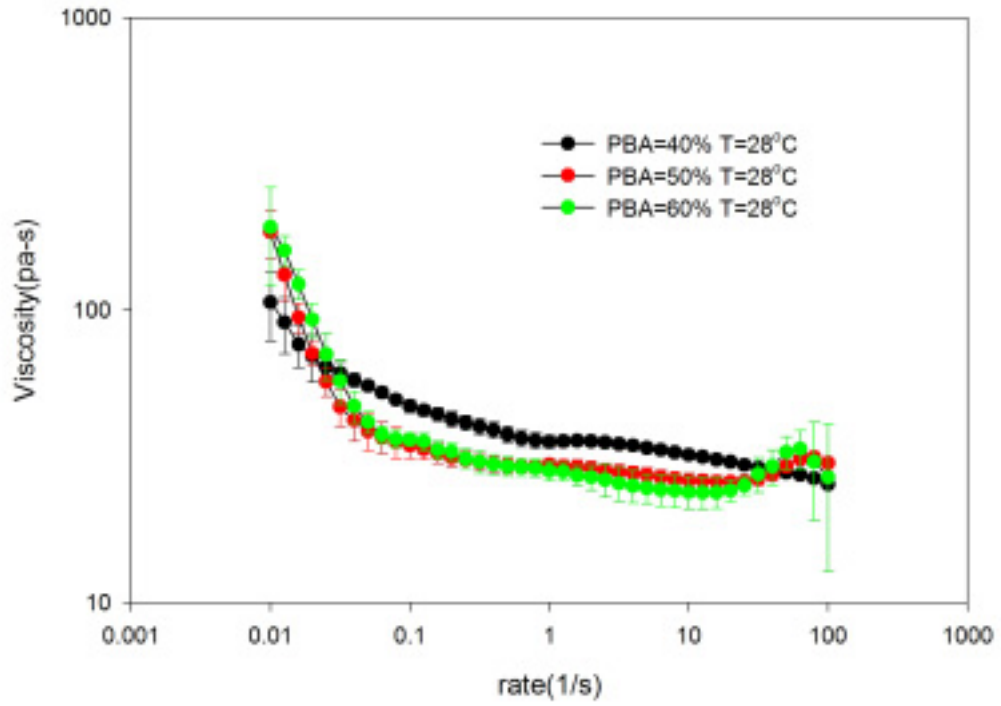


圖 4.11 PBA 與 PDMS 系統的穩態黏度行為  
[PBA] = 40%—60%

### 4-3.3 [PBA] = 70% - 100%組成的穩態黏度

在這部份的組成是以標準液液滴懸浮在 PBA 之中，由圖 4.12 看出在標準液僅含 10%時就對整個穩態行為有很大的影響，在 PBA/ChOC 系統 10%懸浮相含量的組成並沒有這樣的情況。我們再比較到 20%懸浮相組成的穩態行為，我們發現 PBA/標準液系統的切稀行為在較低的剪切率就開始發生，也就是說在較低的剪切率時液滴就開始變形。我們認為這可能是由於 PDMS 黏度比起 ChOC 低了許多，懸浮液滴的形狀在高黏度的 PBA 中容易產生變化的關係。

由圖 4.12 我們發現在 PBA=70%—90%與 PBA/ChOC 系統一樣，黏度與剪切率的曲線主要是呈現階段性切稀但切稀程度的變化有些不同。同樣的，我們知道懸浮液的切稀性發生的原因中液滴型態的改變是重要的因素，但切稀程度變化的原因相當耐人尋味，值得加以探討。

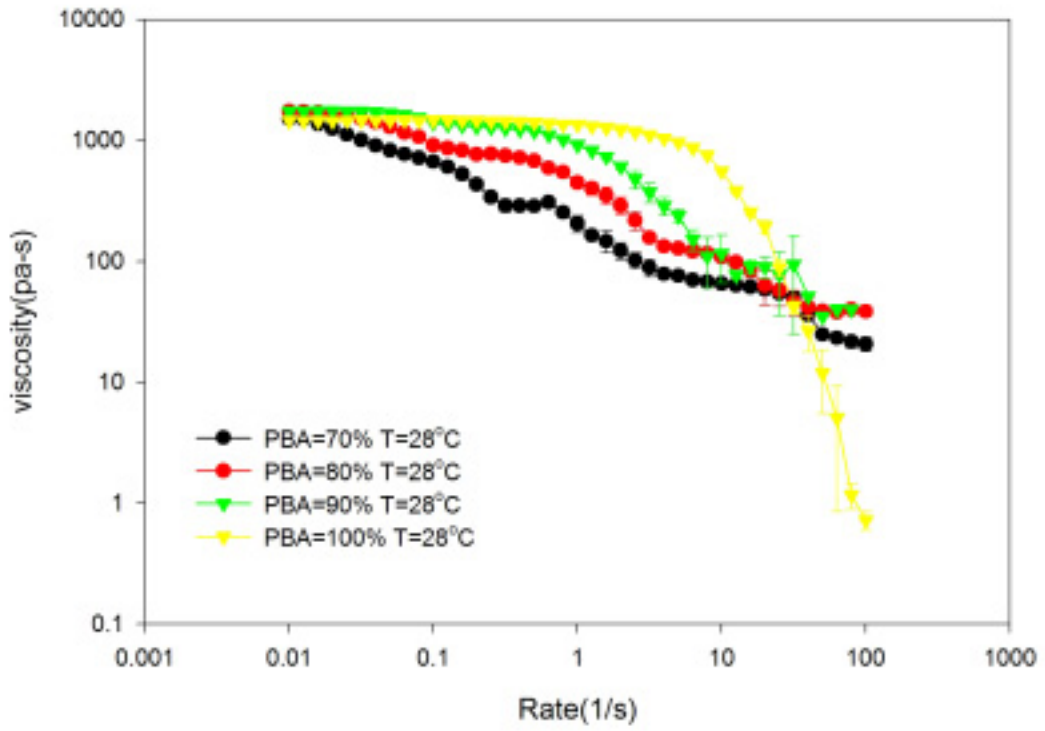


圖 4.12 PBA 與 PDMS 系統的穩態黏度行為  
 [PBA] = 70%—100%

#### 4-3.4 PBA/ChOC 系統升溫後的流變行為

我們在 PBA 與 PDMS 的系統中發現了在雙連續相與 PBA 為連續相的組成其穩態行為與 PBA/ChOC 系統很相似。由於 PDMS 為一等向性液體，為了能加以對照我們將 PBA/ChOC 系統升溫到 50 脫離液晶相溫度範圍。當 ChOC 為等向性液體時可視為一牛頓流體，這從圖 4.13 可以看出。我們在 50 下測試 [PBA] = 0% - 50% 的流變行為，對照 PBA 懸浮在牛頓流體中的穩態流變行為。

在圖 4.13 我們發現到，在 PBA 含量較低時和 PBA/PDMS 系統是同樣的維持了牛頓流體的穩態行為，除了黏度較低外並沒有太大的不同。而在 [PBA] = 40% 與 50% 時也出現了切稀後在  $1\text{s}^{-1}$  -  $10\text{s}^{-1}$  有輕微的切稠的行為，在我們的 3 組實驗中都出現了這樣的情況。

在對照了三組流變數據後我們做出一個結論，在相同以 PBA 為懸浮相的情況下流變行為主要會受到連續相的控制。三組實驗的穩態行為分別在不同 PBA 濃度開始脫離連續相的控制，其中 PBA/ChOC 系統在 10% 懸浮相含量、高剪切率時就看出穩態行為與純 ChOC 不同。計算三組實驗的 PBA 黏度與連續相黏度的比值後，我們發現較低的黏度比會在較低的 PBA 濃度就開始對穩態行為發生影響。這可能是因為在較低黏度的連續相中 PBA 液滴不易產生變化，需要較高的濃度產生液滴間的交互作用或較高的剪切率產生變形才會發生影響。

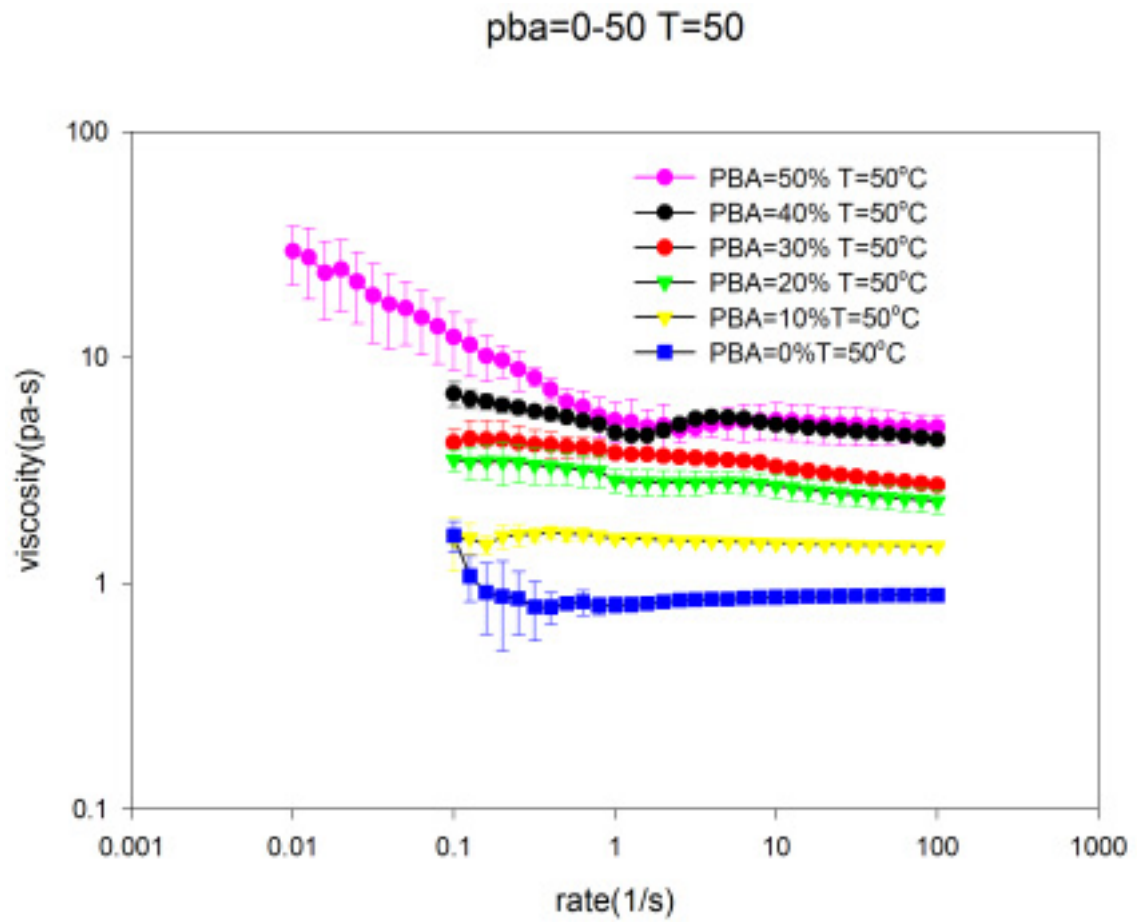


圖 4.13 PBA/ChOC 系統在 50 時 穩態黏度與剪切率關係圖 [PBA] = 0% - 50%



#### 4-4 PBA/ChOC 系統懸浮液的理論值

在這裡我們將選用數個較具代表性的懸浮液理論來驗證我們實驗的數值。並就各個理論的特性來看液-液懸浮液系統的特質。理論方面並不排除簡單的固-液懸浮液理論。因為在懸浮相低組成之懸浮液中細小的懸浮液滴可以被視為固體顆粒。

##### 4-4.1 Einstein-Batchelor 理論

由於 Einstein-Batchelor 的理論是以固-液懸浮液為基礎發展而來，所以我們在對照到液-液懸浮液的系統時，將會把焦點放在懸浮相組成較少的部份。在進行對照前我們可以看到式 2.11，其所預測的懸浮液理論黏度主要受連續相的黏度控制。所以所預測的黏度都會大於連續相的黏度，這點在 PBA/ChOC 系統的數據上來看似乎已有些差距。但是在 PBA/PDMS 系統中以 PDMS 為連續相的部份似乎較吻合，其中最大的差別應是在於液滴的變形。我們以剪切率為  $0.01\text{s}^{-1}$  時的毛細管數來對 [PBA] = 90% 與 [PBA] = 10% 的組成做一個確認。

$$\text{PBA 為連續相： } Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\alpha} = \frac{1446.1 \times 0.96 \times 10^{-5} \times 0.01}{5.7736 \times 10^{-3}} = 0.02$$

$$\text{ChOC 為連續相： } Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\alpha} = \frac{416.8 \times 1.23 \times 10^{-5} \times 0.01}{5.7736 \times 10^{-3}} = 0.011$$

當  $Ca \ll 1$  時液滴可視為不變形的固體顆粒，我們將實驗數

值代入 Rallison 理論來看 PBA 為連續相的系統，要視為沒有變形其  $Ca$  值要低於 0.001 才可做此假設[13]。而 ChOC 的系統則要低於 0.008。以這兩個系統來看是無法做這樣的假設。所以在我們的系統中，液滴將不會只是球形液滴，變形液滴是存在的。

在圖 4.14 我們將 Einstein-Batchelor 的理論值與實驗數值做一個比對。整個理論的趨勢都是隨連續相的黏度曲線變化，如此看來，唯有在低懸浮相含量時，Einstein 的理論對於 PBA/ChOC 懸浮液的預測在趨勢上可做參考。倒是在 PBA/PDMS 系統中我們發現以 PDMS 為連續相的組成黏度與 Einstein 的理論相當吻合。但是我們注意到了在高濃度、高剪切率時 Einstein-Batchelor 理論與實驗結果在趨勢上似乎不再吻合，見圖 4.15。

#### 4-4.2 Taylor 理論

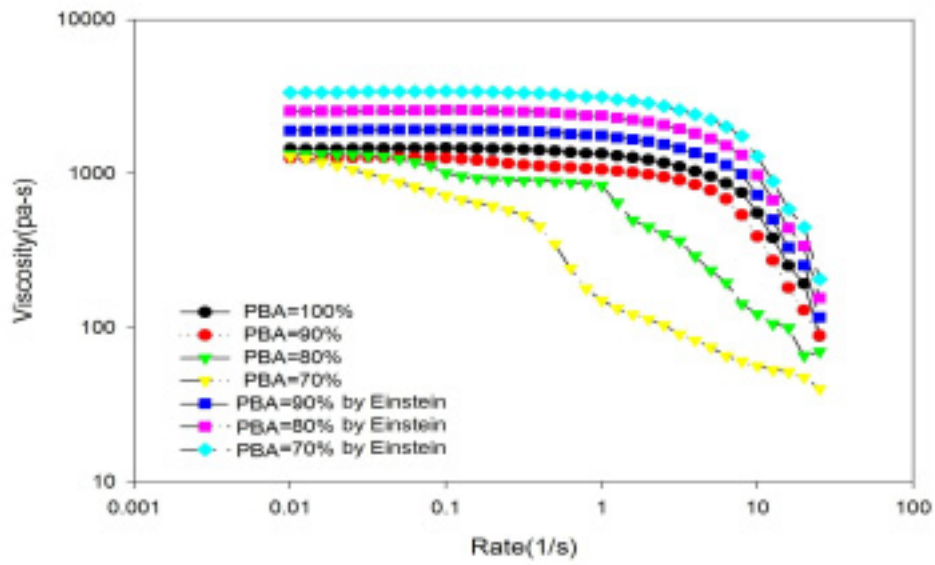
Taylor 的理論也是以固—液懸浮液為主發展而來，但在式 2.12 中有一兩相黏度比的參數  $K$ 。由於此參數的引入，理論值將不再只受制於連續相的黏度與組成兩參數。但是在圖 4.16 我們發現即使 Taylor 有導入內部流動的概念，其所預測的理論值依然無法跳脫連續相的控制。

Einstein 與 Taylor 的理論在應用時都有一些限制條件。其中最重要的兩點是低濃度懸浮相以及牛頓流體的連續相。對照到 PBA/ChOC 的系統中，的確是只有在低濃度的組成時理論與實驗值的趨勢是相符的。可是我們關心的卻是液態懸浮相在受剪切時變形、破裂、流動、凝集所造

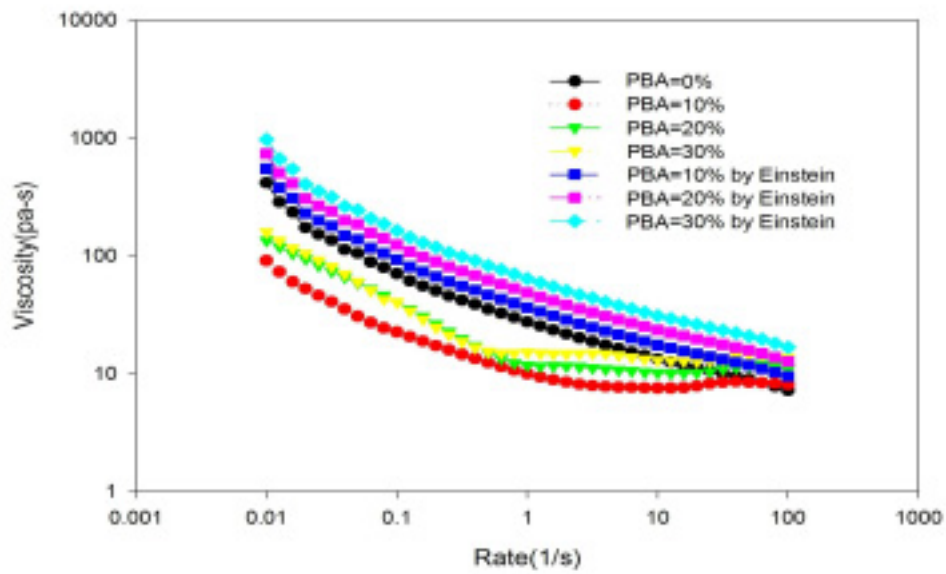
成的影響。很明顯的懸浮液的組成對上述行為的作用扮演了決定性的角色。隨著組成的上升這些作用的影響開始顯著，也使得穩態黏度的曲線有脫離連續相掌控的趨勢。

再來我們看到 PBA/PDMS 系統與理論的條件較符合以牛頓流體為連續相、低懸浮濃度的部份，見圖 4.17。理論對於黏度的預測與 Einstein 理論一樣有不錯的效果。有趣的是由於 Taylor 引進了黏度比的參數，使的懸浮相 PBA 在高剪切率時的切稀效應被引入黏度的預測模式中。所以 Taylor 的預測值在高剪切率都會有輕微切稀的情況發生，而實驗值在 20%、30% 高剪切率時也有輕微切稀的情況。所以在這裡我們也無法確定這高剪切率時切稀的情況是由於懸浮形態改變所造成亦或是 PBA 本身的切稀性所造成。

概觀 Einstein 與 Taylor 的理論對於條件限制內的趨勢預測是準確的。但是也因為條件的限制使的應用的範圍被侷限住，應用在 PBA/ChOC 的系統並不足用。



(a)



(b)

圖 4.14 Einstein-Batchelor 理論值與實驗值的黏度對照圖

(a) PBA = 90%—70% (b) PBA = 30%—10%

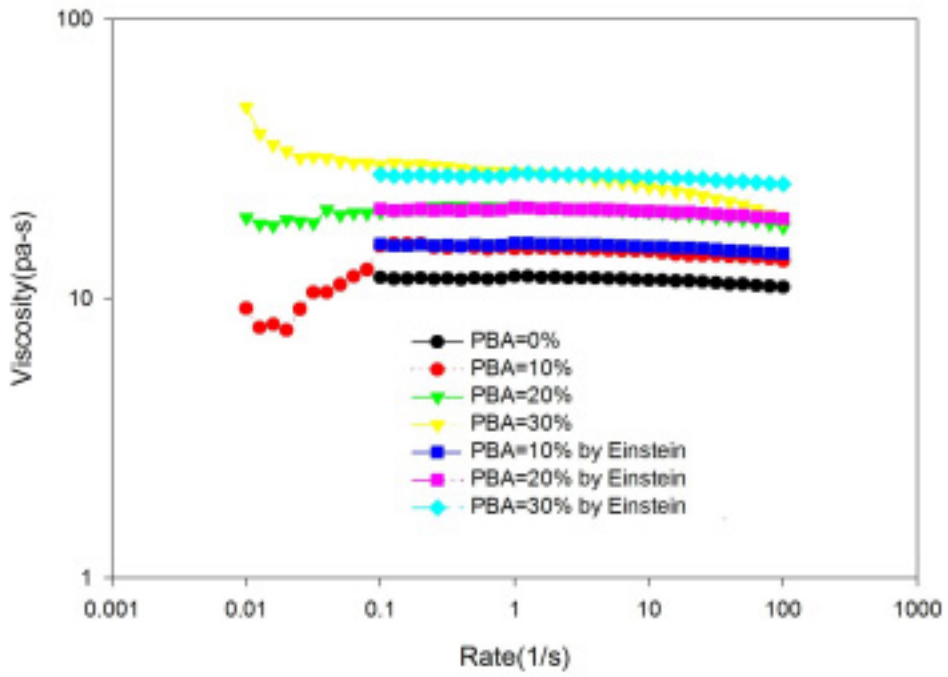
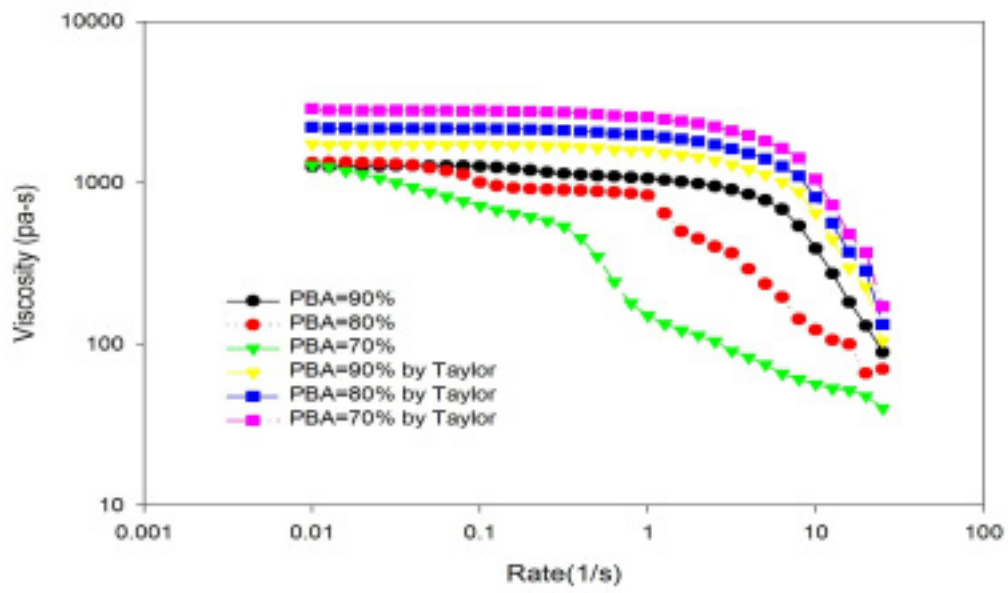
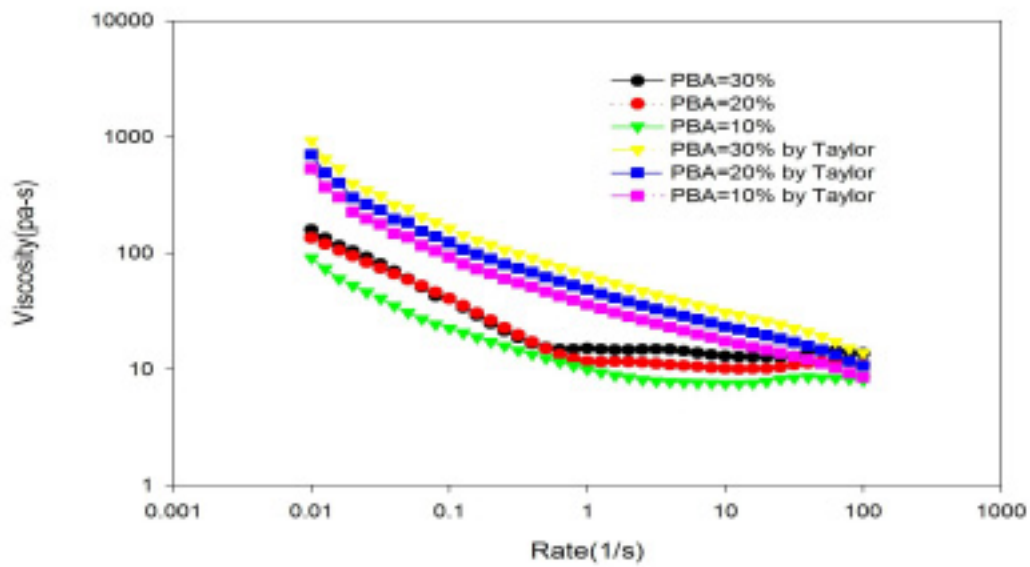


圖 4.15 PBA/PDMS Einstein-Batchelor 理論值與實驗值的黏度對照圖



(a)



(b)

圖 4.16 Taylor 理論值與實驗值的黏度對照圖

(a) PBA = 90%—70% (b) PBA = 30%—10%

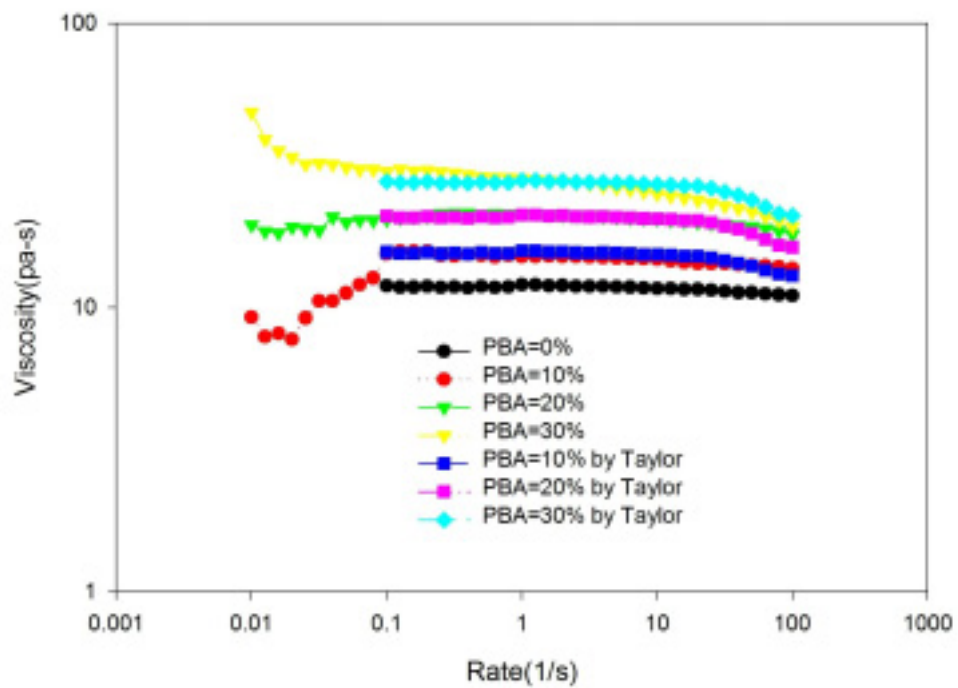


圖 4.17 PBA/PDMS Taylor 理論值與實驗值的黏度對照圖

#### 4-4.3 Oldroyd 理論

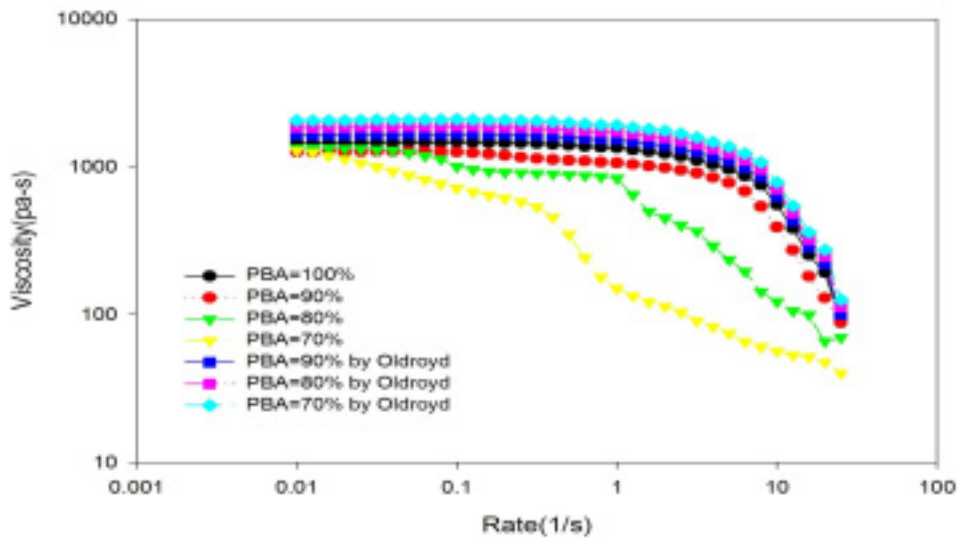
從 Oldroyd 開始將理論的適用範圍推到了中低濃度。在式 2.14、2.15、2.16 中我們看到出現了零剪切黏度比  $k$ 。這個參數我們將以穩態黏度的外插值來得到。在我們所收集的理論中，Oldroyd 是唯一需要零剪切黏度這個參數的理論。我們將理論所導結果呈現在圖 4.18，由圖中我們發現對於 PBA/ChOC 系統其預測結果是在低組成時有較好的效果。Oldroyd 的理論的發展雖說是以中高濃度的液—液懸浮液為目標，但在我們 PBA/ChOC 的系統中並沒有見到理想的預測效果。

#### 4-4.4 Choi 與 Schowalter 理論

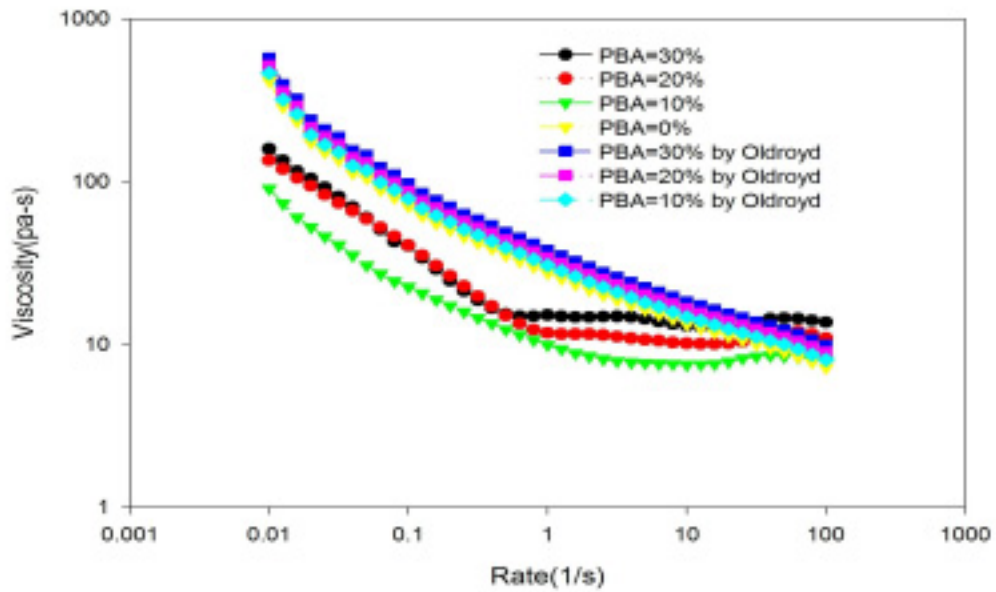
C-S 理論是我們所收集的理論中最複雜的。但是在式 2.17 中我們就可以看出，其所導的式子並沒有脫離由 Einstein 的理論所發展而來的影子。我們將 C-S 所預測的結果展示在圖 4.19，結果和前面幾個理論並無太大的差別。

看了這些理論後很讓我們好奇的是，有些理論是針對液—液懸浮液發展而來，但是這些理論預測的結果似乎不能讓我們滿意。再來注意到這些理論所預測的黏度隨剪切率發展的趨勢。我們發現到在低組成、低剪切率下理論所預測的趨勢與實驗趨勢較為符合但預測黏度則會高估許多。在文獻回顧中曾提到液體顆粒會以三種機制來適應外加的流場。分別是內部流動、變形、破裂。在低剪切率時我們可以假設沒有破裂的發生，此時液—液懸浮液與固—





(a)



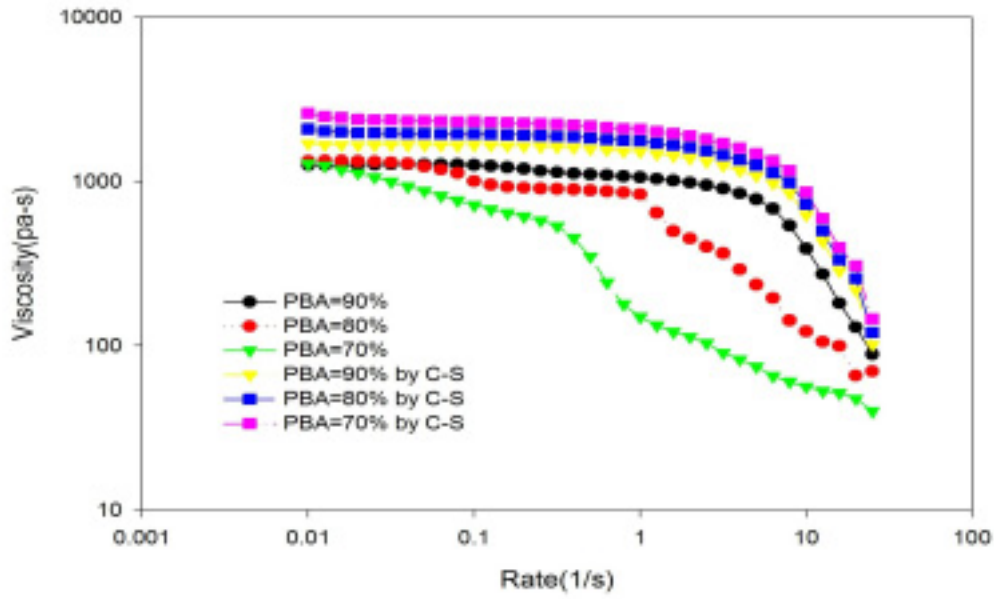
(b)

圖 4.18 Oldroyd 理論值與實驗值的黏度對照圖

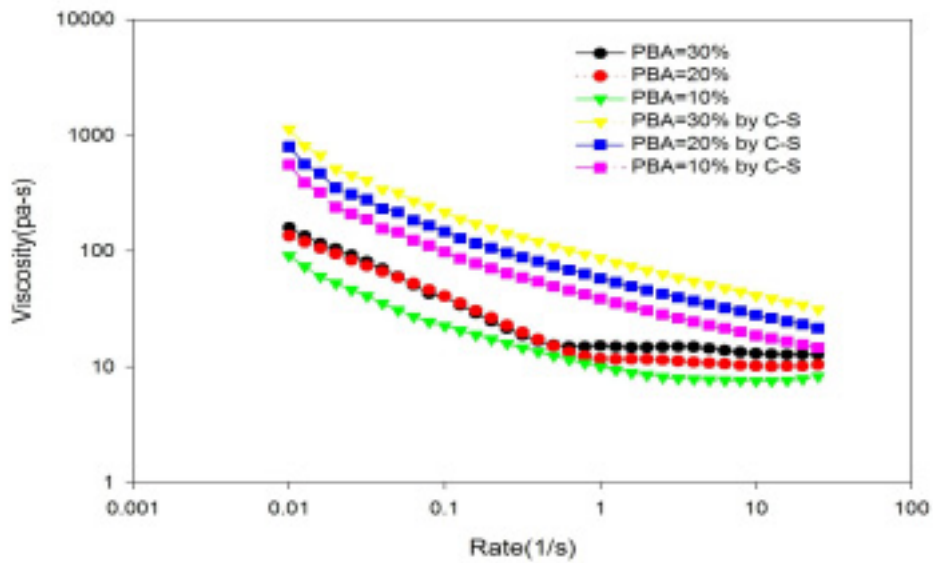
(a) PBA = 90%—70% (b) PBA = 30%—10%

液懸浮液最大的差別會是液滴的變形。而且我們看到這些理論的發展背景並沒有考慮太多液滴變形的條件。所以我們認為在低剪切率時黏度上理論與實驗的誤差可能是由液滴的變形所造成。

隨著剪切率的上升，液滴開始會有纖維化變形甚至破裂的情況發生。在此時黏度隨剪切率發展的趨勢已非理論所能預期。前面提到在低濃度、低剪切率下理論的預測與實驗趨勢會較接近。也就是說在這樣的條件下，樣品的穩態行為與純連續相較為接近。但是隨組成的增加，粒徑、顆粒數量也隨著增加。這些效應讓較高組成的穩態行為與純連續相有明顯的不同。而且濃度越高的樣品和純連續相的行為差異會在較低的剪切率就開始發生。



(a)



(b)

圖 4.19 Choi 與 Schowalter 理論值與實驗值的黏度對照圖

(a) PBA = 90%—70% (b) PBA = 30%—10%

## 4-5 PBA/ChOC 系統懸浮液的流動影像分析

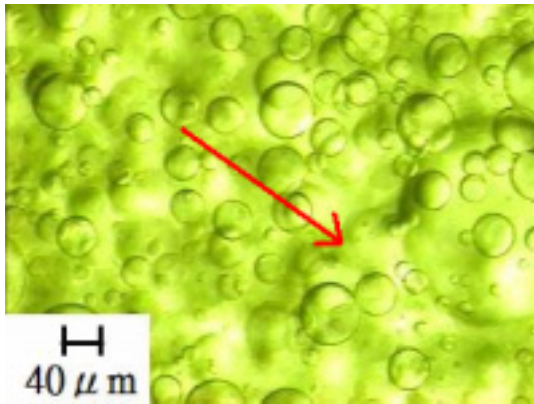
在這部份的實驗我們將對剪切中的樣品做直接的光學觀察。尤其在不同的剪切率下液滴所發生的變化更是我們的焦點所在。將液滴發生特殊變化的剪切率與流變儀所得的穩態黏度行為做比對是必然的工作。目的在於希望能將流變儀上所發現的特殊穩態行為找到一個真實的註解。尤其目前在含液晶成份的液-液懸浮液上的流變研究還不算多，我們希望在這方面能有所進展。

### 4-5.1 ChOC 為連續相的影像分析

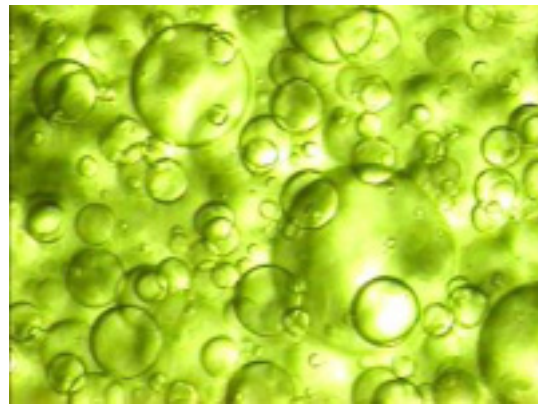
在以 ChOC 為連續相的組成中，為了能有較好的影像效果我們以  $[PBA] = 20\%$  為主要分析的對象。由於受限於步進馬達啟動所需的最低轉速，我們剪切率會從  $0.5 \text{ s}^{-1}$  開始做起。在記錄成影片後我們將擷取其中的畫面來呈現在論文中。

圖 4.20 是我們在各個不同剪切率下所攝  $[PBA] = 20\%$  的圖片。其中我們擷取了剪切達到穩態時間以後的畫面。由流變儀上的實驗我們知道 PBA 的黏度高於 ChOC 許多，所以在以 ChOC 為連續相的懸浮液中，PBA 的液滴會不易變形、破裂。這點在  $[PBA] = 20\%$  各個不同剪切率下的圖片中可以清楚的發現，畫面中並沒有太多變形的液滴。

我們將不同剪切率下的液滴粒徑列在表 4.1，並將液滴粒徑和流變儀所得數據做一比對分析。當剪切率在  $0.5 \text{ s}^{-1}$  到  $1 \text{ s}^{-1}$  之間， $[PBA] = 20\%$  的組成其穩態黏度是呈現剪



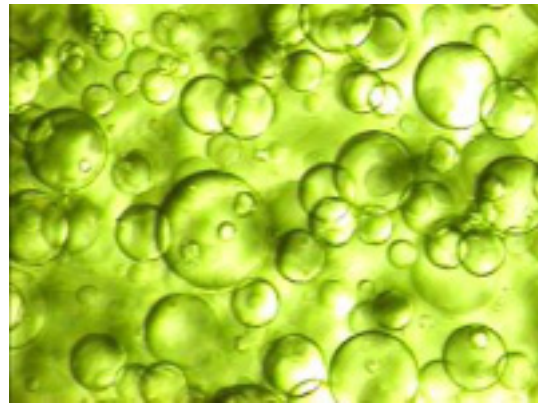
(a)  $SR = 0.5 \text{ s}^{-1}$



(b)  $SR = 0.75 \text{ s}^{-1}$



(c)  $SR = 1 \text{ s}^{-1}$



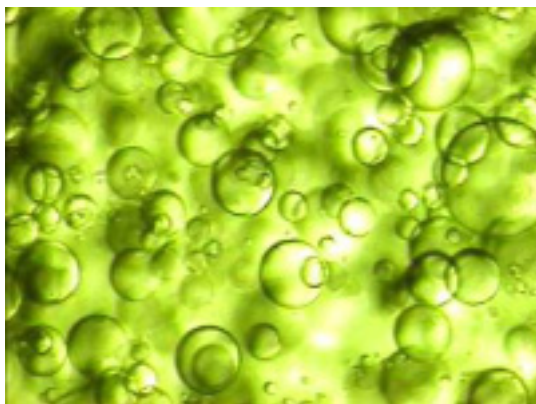
(d)  $SR = 2 \text{ s}^{-1}$



(e)  $SR = 3 \text{ s}^{-1}$



(f)  $SR = 4 \text{ s}^{-1}$



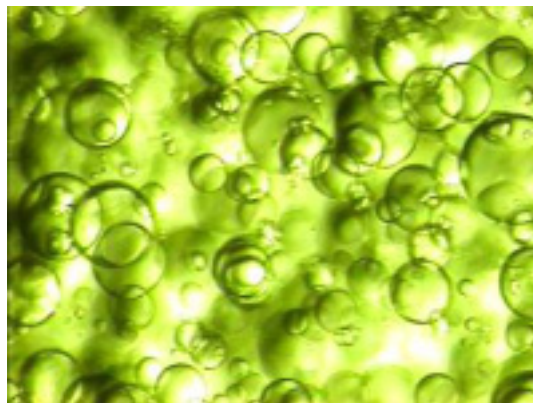
(g)  $SR = 5 \text{ s}^{-1}$



(h)  $SR = 6 \text{ s}^{-1}$



(i)  $SR = 7 \text{ s}^{-1}$



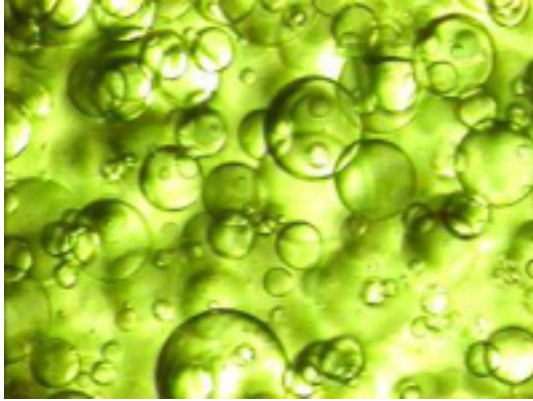
(j)  $SR = 8 \text{ s}^{-1}$



(k)  $SR = 9 \text{ s}^{-1}$



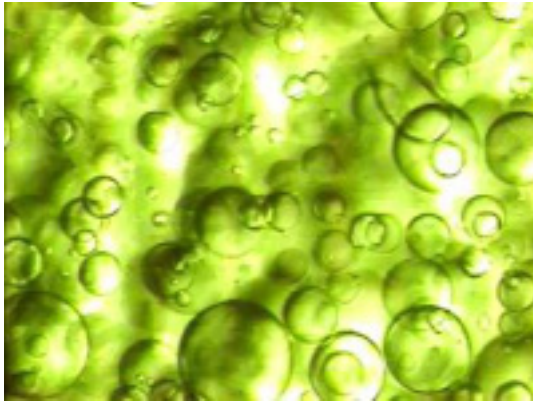
(l)  $SR = 10 \text{ s}^{-1}$



(m)  $SR = 15 \text{ s}^{-1}$



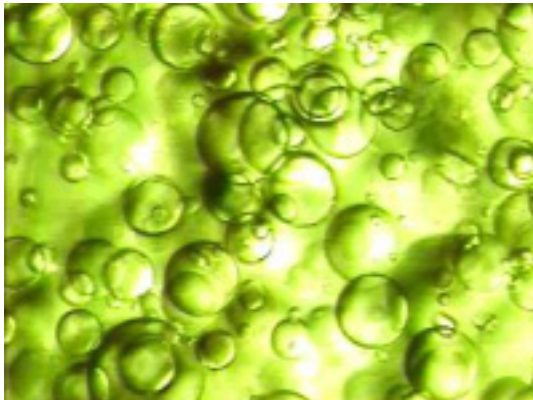
(n)  $SR = 20 \text{ s}^{-1}$



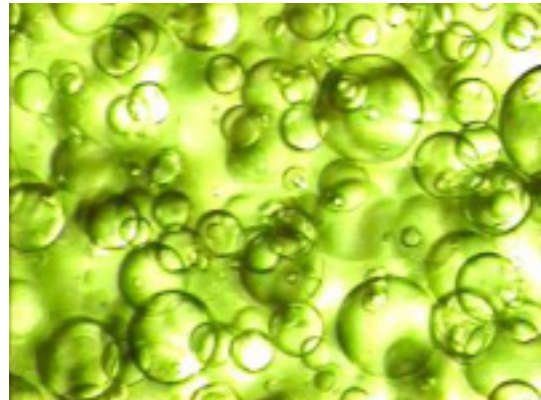
(o)  $SR = 25 \text{ s}^{-1}$



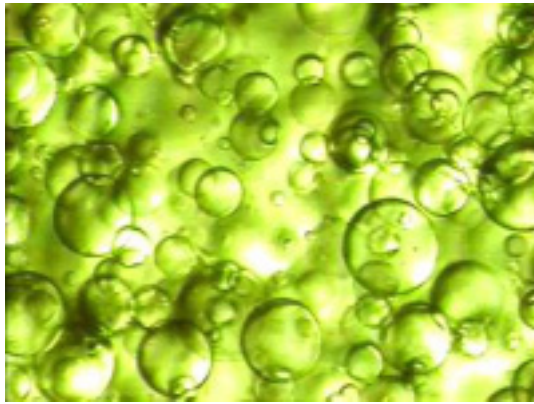
(p)  $SR = 30 \text{ s}^{-1}$



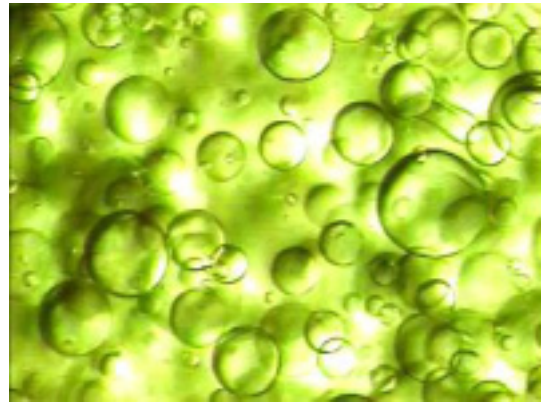
(q)  $SR = 35 \text{ s}^{-1}$



(s)  $SR = 40 \text{ s}^{-1}$



(t)  $SR = 50 \text{ s}^{-1}$



(u)  $SR = 60 \text{ s}^{-1}$

圖 4.20 [PBA] = 20% 在不同剪切率下的圖片

SR 代表剪切率。a 圖之箭頭為剪切方向。

在 p 圖中我們發現到液滴凝集的情況



表 4.1 [PBA] = 20% 平均液滴粒徑與剪切率

rate( $s^{-1}$ )	平均粒徑 $\mu m$
0.5	35.50729
0.75	52.09518
1	57.5961
2	62.5922
3	61.4216
4	65.8486
5	67.5344
6	67.7911
7	67.7236
8	67.9218
9	70.0526
10	75.2199
15	72.64715
20	77.63427
25	77.66975
30	81.2435
35	77.6835
40	79.56809
50	77.54757
60	75.03516

切稀的行為。但是它的平均粒徑卻是由  $35.5 \mu\text{m}$  增加到了  $57.5 \mu\text{m}$ 。也就是說在這個剪切稀的區間有液滴聚集並合併的發生，較低的剪切率無法使液滴有明顯的破裂或變形。此時液滴僅剩靠內部流動來適應外加的流場，由於在此剪切範圍內 PBA 的黏度遠大於 ChOC，所以 PBA 液滴不易有太大的變形，在流動的過程中型態上有可能發生的改變便是碰撞而產生聚集乃至合併。這是我們對液滴粒徑的增加較合理的解釋。而由於液滴粒徑的增加以及液滴數量的減少，使得整體流動時液滴碰撞推擠的情況降低，也因此使整體流動的阻力下降呈現剪切稀的情況。

再來我們看到剪切率在  $1 \text{ s}^{-1}$  到  $30 \text{ s}^{-1}$  的區間。在此區穩態黏度是呈現牛頓流體的行為。對照到粒徑的發展是呈現微幅的增加。有趣的是在剪切率在  $1 \text{ s}^{-1}$  到  $10 \text{ s}^{-1}$  之間，穩態黏度持平而液滴粒徑也是幾乎沒有變化。我們相信這段區間正是圖 2.5 中的靜滯區 (dead zone)。液滴的分佈不因剪切而改變。

最後是剪切率  $30 \text{ s}^{-1}$  到  $60 \text{ s}^{-1}$  的區間。穩態黏度在這裡發生了不常見的剪切稠現象，切稠的程度大約在  $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。此時液滴的粒徑是慢慢的變小，在此區域我們也可發現較明顯的變形液滴。表示此時的剪切率已經足以使液滴變形甚而破裂。在懸浮液的理論中對於剪切稠的發生有一說法是由於顆粒在流動時與其他顆粒發生推擠，顆粒需要額外的力量去克服前面的顆粒的阻力好繼續流動。由這概念我們推論，在同樣的組成下液滴變小代表了液滴數量的增

加。我們已知固定體積時，液滴數量會與液滴半徑成三次方反比。將剪切率分別為  $30 \text{ s}^{-1}$  與  $60 \text{ s}^{-1}$  的液滴粒徑來做計算後我們發現液滴粒徑由  $81.2 \mu\text{m}$  減小到  $75.0 \mu\text{m}$  時液滴的數量增加了 1.27 倍。較多的顆粒也就會有較多的推擠的機會，如此一來流動阻力上升，黏度也隨著上升。而此時 ChOC 單純扮演連續相的角色。

#### 4-5.2 PBA 為連續相的影像分析

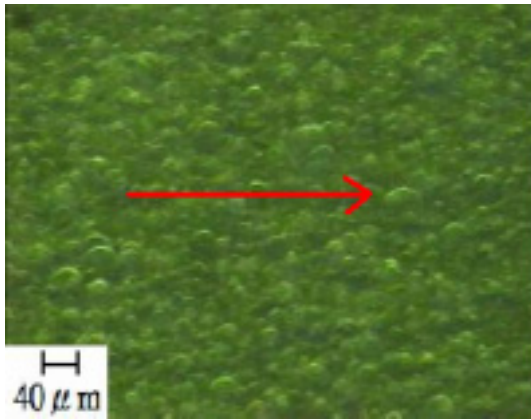
在 PBA 為連續相的分析中，我們發現到影像的對比效果較差。而且 ChOC 黏度不如 PBA，液滴在製備過程形成的液滴會較 PBA 為懸浮相時的液滴小許多。所以畫面效果會較紊亂。

在檢視了 PBA = 70% 的錄影畫面後我們提出幾個特點。首先液滴分散的較均勻且較小，而當剪切率在  $0.5 \text{ s}^{-1}$  時液滴並沒有太大的改變。隨剪切率漸漸增加到  $1 \text{ s}^{-1}$  到  $3 \text{ s}^{-1}$ ，液滴漸漸有變形的情況發生。一但剪切率到達  $4 \text{ s}^{-1}$  時出現了長條狀的變形，由於長條狀液滴互相重疊，畫面更顯模糊。在長條狀的變形後我們繼續增加剪切率，但所看到的畫面似乎沒有太大的不同。一直到剪切率超過  $12.5 \text{ s}^{-1}$  我們再度看到液滴出現，不過液滴已有變小的情況。我們相信在這過程中有液滴破裂的發生。

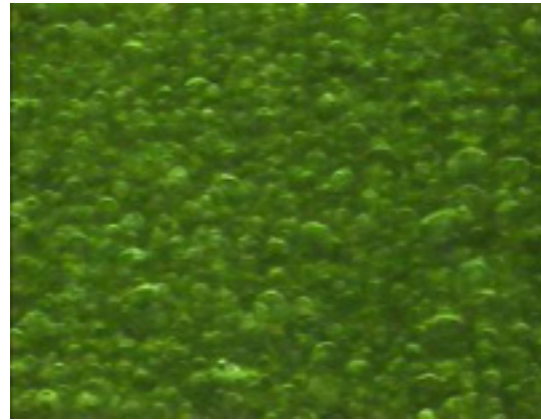
我們看到流變儀上所得的穩態黏度曲線，PBA = 70% 的曲線是由兩段較緩和的切稀夾著一段較劇烈的切稀所形成。很可惜的是我們所能做的剪切範圍無法到達第一段的緩和切稀的部份。而在較劇烈切稀的部份，剪切率是由 0.3

$s^{-1}$  到  $1 s^{-1}$ 。在這區間剛好是我們觀察到液滴由沒有變形到開始變形的區間。我們知道液滴變形會使整體懸浮液的穩態行為發生剪切稀的情況，但有鑒於 ChOC 為連續相的系統，我們推測在這較劇烈的剪切稀範圍也有可能發生液滴聚集及合併使液滴粒徑變大情況的發生。

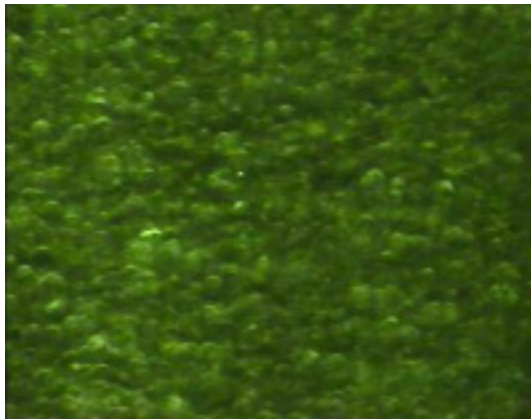
在剪切率逐漸增加後，穩態黏度曲線會變成較緩和的剪切稀。在 ChOC 為連續相的組成我們發現的情況是液滴破裂變小會使穩態黏度有剪切稠的發生。但是在 PBA 為連續相的系統中卻沒有這樣的情況。文獻中曾提及液滴會以內部流動、破裂、變形來適應外加的流場。在 PBA 為連續相的組成中最特別的就是長條狀變形的持續存在了。在前面我們發現當液滴變小時流動阻力會增加，但是在這裡我們認為當液滴破裂變小但黏度能維持穩定的剪切稀，液滴的長條狀變形抵銷了流動時的阻力會是可能的因素。因液滴的變形會使懸浮液發生切稀的行為是已確定的情形。



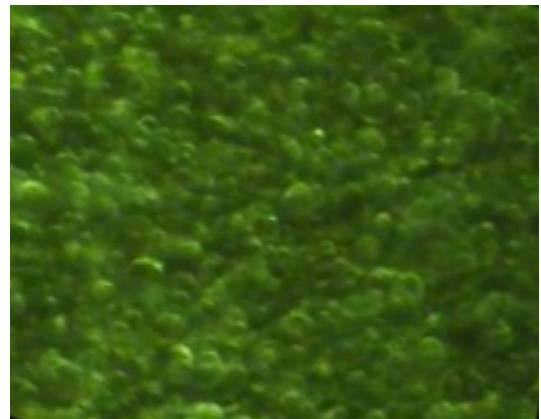
(a)  $SR = 0.5 \text{ s}^{-1}$



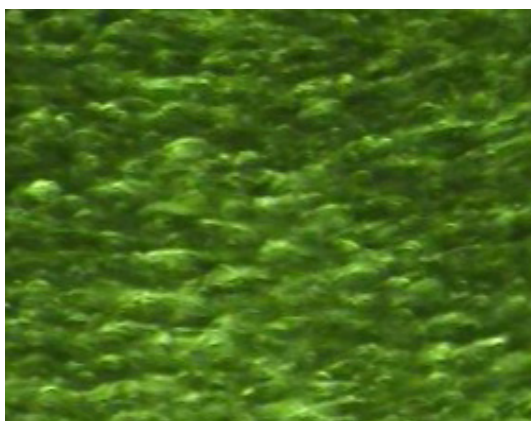
(b)  $SR = 1 \text{ s}^{-1}$



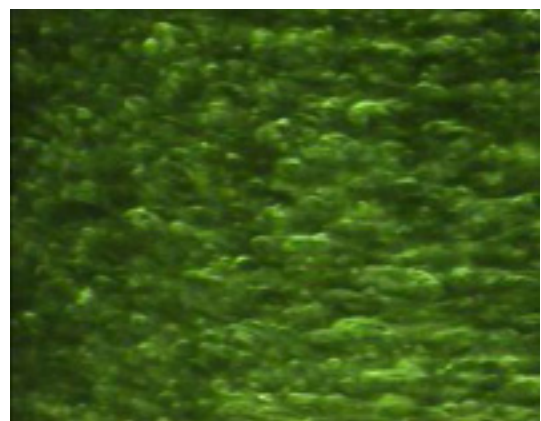
(c)  $SR = 2 \text{ s}^{-1}$



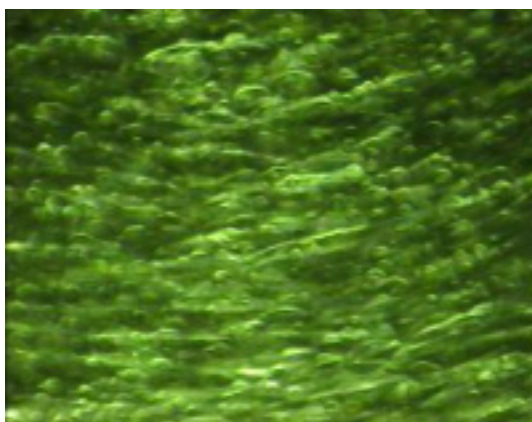
(d)  $SR = 3 \text{ s}^{-1}$



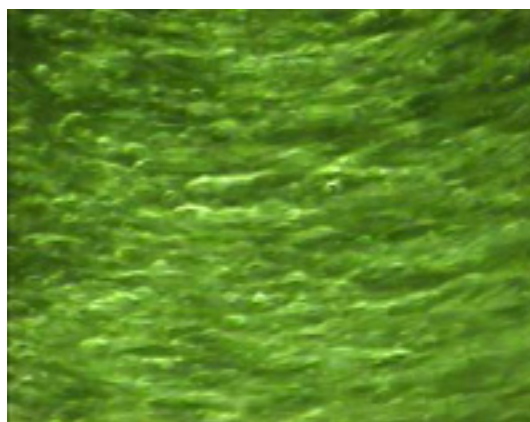
(e)  $SR = 4 \text{ s}^{-1}$



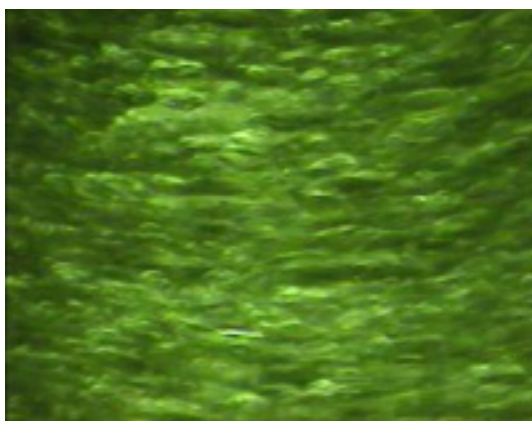
(f)  $SR = 5 \text{ s}^{-1}$



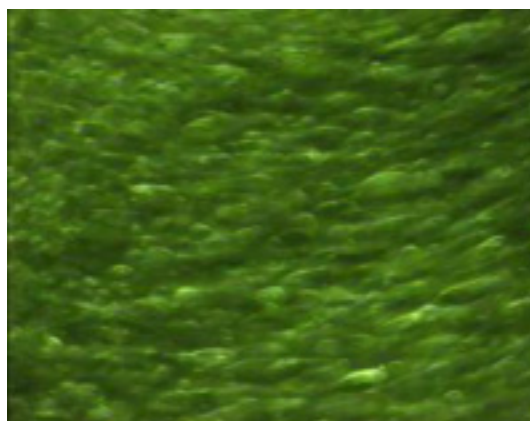
(g)  $SR = 6 \text{ s}^{-1}$



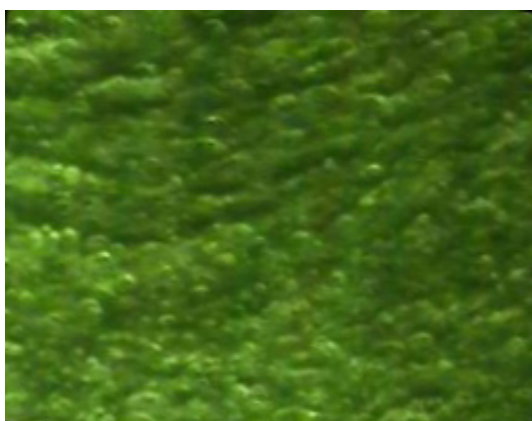
(h)  $SR = 7 \text{ s}^{-1}$



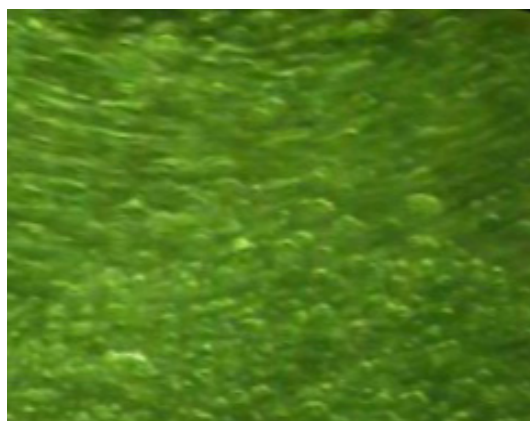
(i)  $SR = 8 \text{ s}^{-1}$



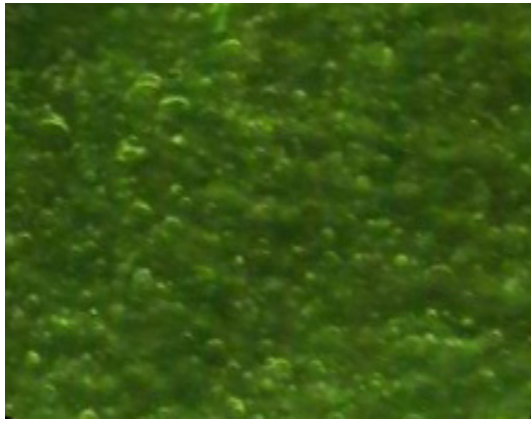
(j)  $SR = 9 \text{ s}^{-1}$



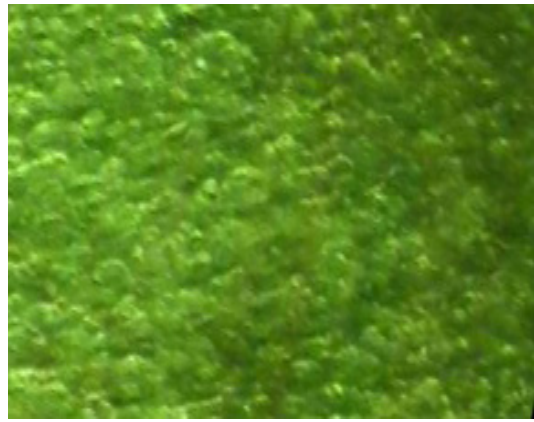
(k)  $SR = 10 \text{ s}^{-1}$



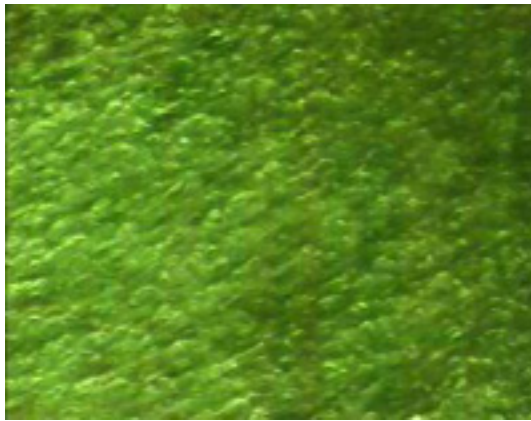
(l)  $SR = 12.5 \text{ s}^{-1}$



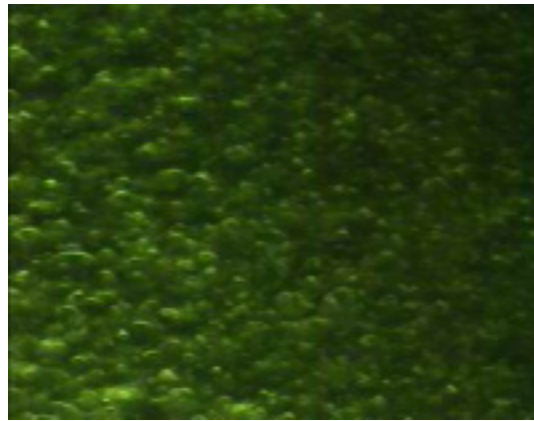
(m)  $SR = 15 \text{ s}^{-1}$



(n)  $SR = 20 \text{ s}^{-1}$



(o)  $SR = 25 \text{ s}^{-1}$



(p)  $SR = 30 \text{ s}^{-1}$

圖 4.21 [PBA] = 70% 在不同剪切率下的圖片

SR 代表剪切率。圖 a 箭頭為剪切方向。

### 4-5.3 雙連續相區域的影像分析

在液-液懸浮液的研究中，雙連續相一直是最複雜的部份。不同於單一連續相的組成，在雙連續相的組成中不同連續相的區域對於穩態黏度會有不同的影響。這也是我們放在最後討論的原因。對於雙連續相的影像分析我們選定  $[PBA] = 50\%$  為我們分析的對象。如同前兩部份的分析，我們將剪切時所擷取的畫面列在圖 4.22。

我們發現在  $[PBA] = 50\%$  的剪切圖片中，液滴分佈很不均勻。如此的液滴型態來自於高濃度所造成的高凝集速率，而且我們不排除大液滴內有小液滴的存在。由流變儀的數據我們知道當剪切率在  $0.5 \text{ s}^{-1}$ — $1 \text{ s}^{-1}$  的區間穩態黏度是呈現剪切稀的情況。但是當我們對照到所擷取的畫面時卻發現在這剪切率範圍內，液滴的型態與分佈並沒有太大的不同。但有一點是值得注意的，那就是過大的液滴在如此低剪切率的情況下也會產生變形。液滴在此是以內部流動與變形來適應外加的流場，對於剪切稀的情況多少會有貢獻。

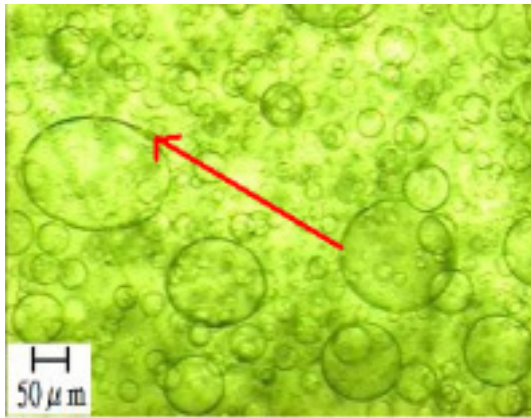
在來我們看到剪切率  $1 \text{ s}^{-1}$  到  $3 \text{ s}^{-1}$  發生切稠的部份。在這部份的影像中我們發現原來較大的液滴明顯的變少，液滴的分佈主要變成中小型的液滴。讓人注意的是過了切稠再度切稀的部份，也就是剪切率到  $3 \text{ s}^{-1}$  以上之後液滴再度出現較大且不均勻的分佈型態。而且此時也有較大的液滴出現被拉長的變形。所以在此區段發生的切稠我們不可以單純的以液-固懸浮液的行為來解釋。除了液滴型態的改



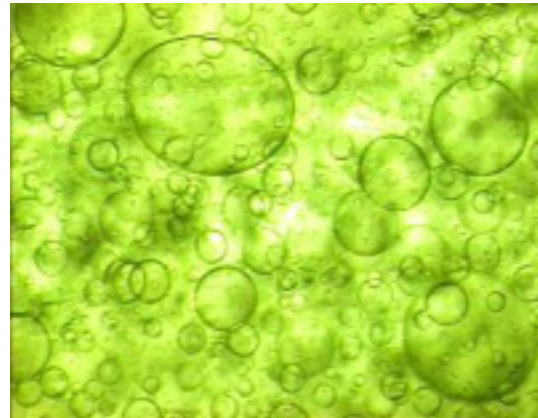
變外，我們認為在剪切稠的區間甚至有可能有相反轉的情況發生。這是在雙連續相組成才有的現象。

在雙連續相的懸浮液中會有不同連續相的區域同時存在，但是因為兩成份黏性與彈性的不同，一旦受到剪切會使得不同連續相的區域發生不同比例的液滴凝集、液滴破裂與液滴流動的情況。如此一來會使連續相的分佈與測量前的狀態不同。這樣的情況或許只有局部區域發生，但是在流變觀察上卻能造成一定的影響。目前我們這部份的推測還沒找到直接的證明方法，因為目前對於相反轉的情況若要觀察需要較大部份區域的放大觀察。

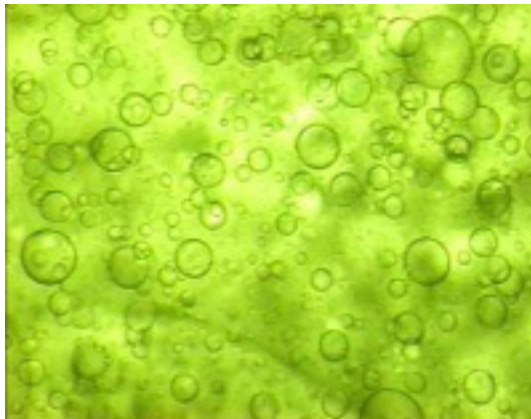
在雙連續相的區域中我們還發現了一個不同於單一連續相的情況。在雙連續相中有較大的液滴，這些液滴在受剪切時不但容易產生變形，還會因為在平行板中受非均一的剪切力作用而有旋轉的情況發生。這樣的情況在流變行為上會有何作用我們還無法證實，但這樣的情況確實是存在的。而且在擷取的影像上看來，會發生旋轉的液滴大小有一定範圍。過大時會被拉成長條狀，過小時則無法產生變形。這是在雙連續相中有趣的現象。



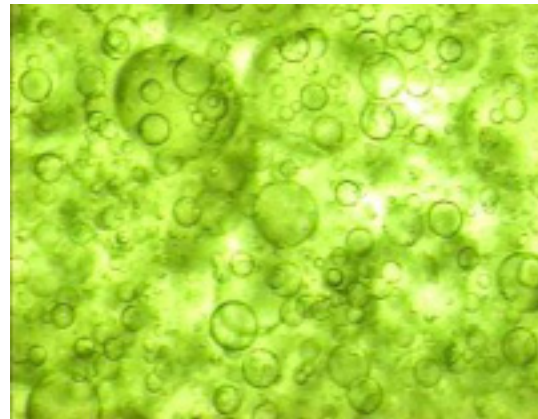
(a)  $SR = 0.5 \text{ s}^{-1}$



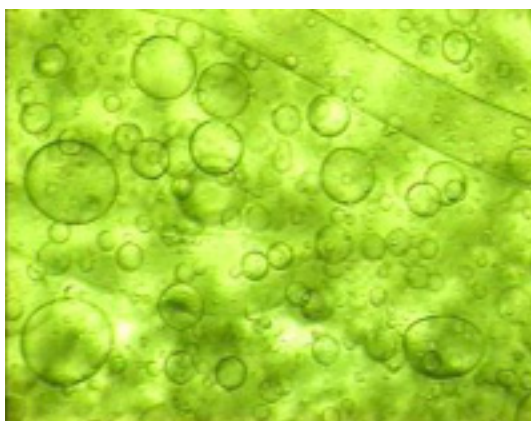
(b)  $SR = 1 \text{ s}^{-1}$



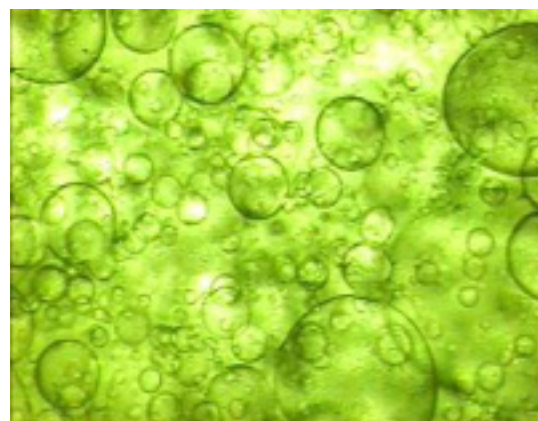
(c)  $SR = 2 \text{ s}^{-1}$



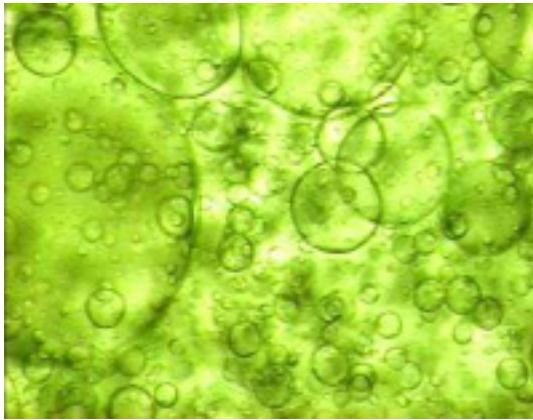
(d)  $SR = 3 \text{ s}^{-1}$



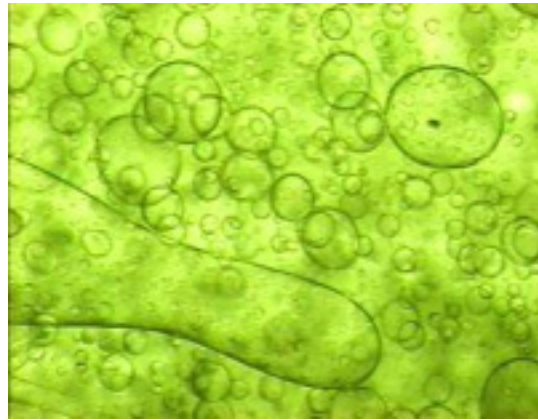
(e)  $SR = 4 \text{ s}^{-1}$



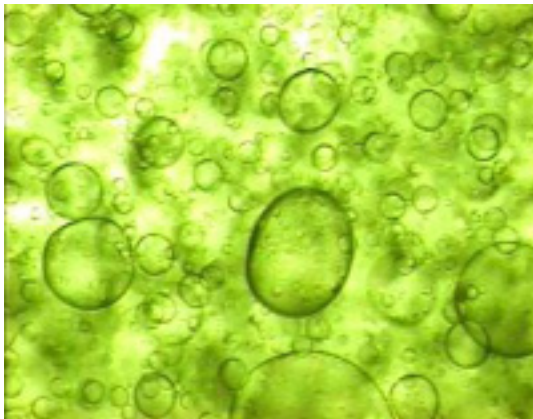
(f)  $SR = 5 \text{ s}^{-1}$



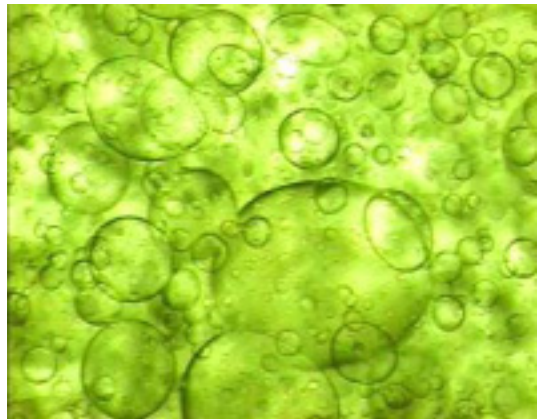
(g)  $SR = 6 \text{ s}^{-1}$



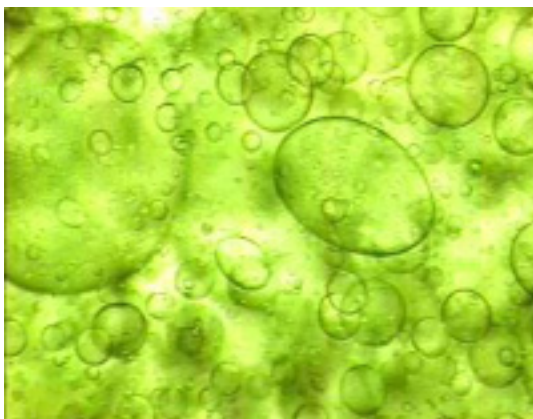
(h)  $SR = 7 \text{ s}^{-1}$



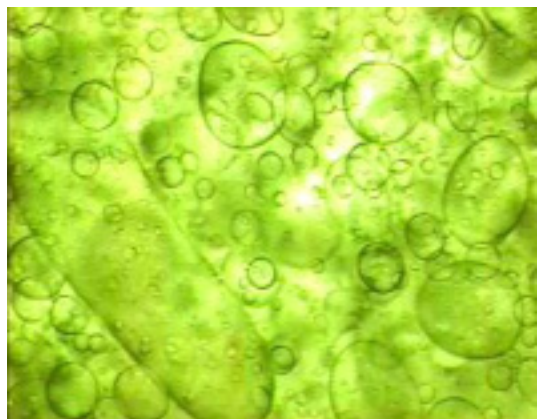
(i)  $SR = 8 \text{ s}^{-1}$



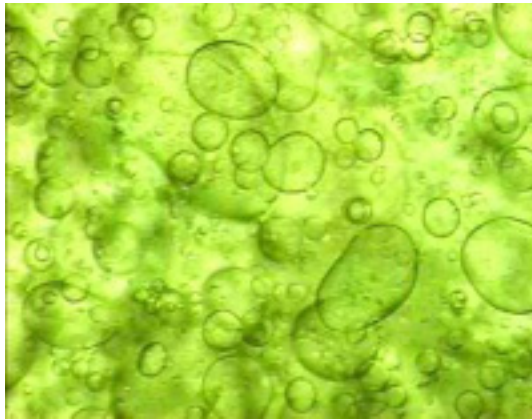
(j)  $SR = 9 \text{ s}^{-1}$



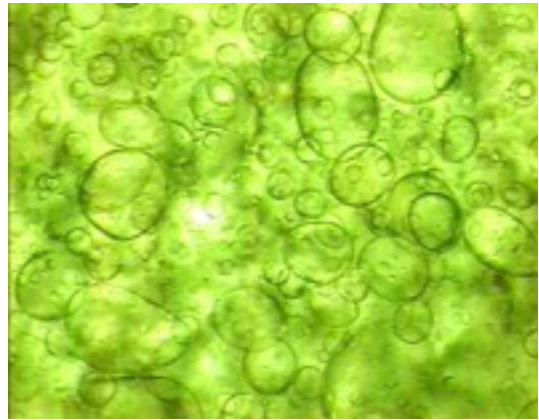
(k)  $SR = 10 \text{ s}^{-1}$



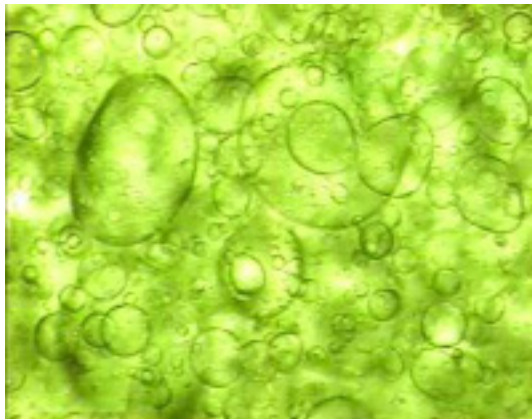
(l)  $SR = 12.5 \text{ s}^{-1}$



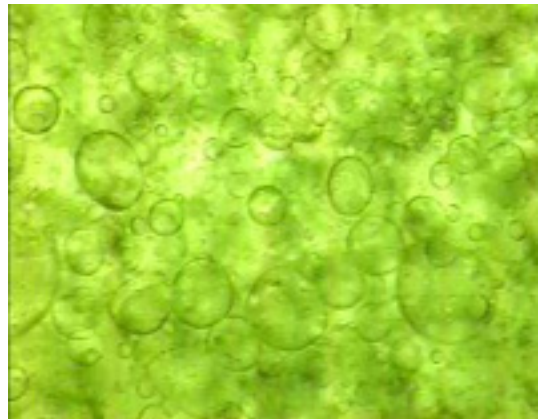
(m)  $SR = 15 \text{ s}^{-1}$



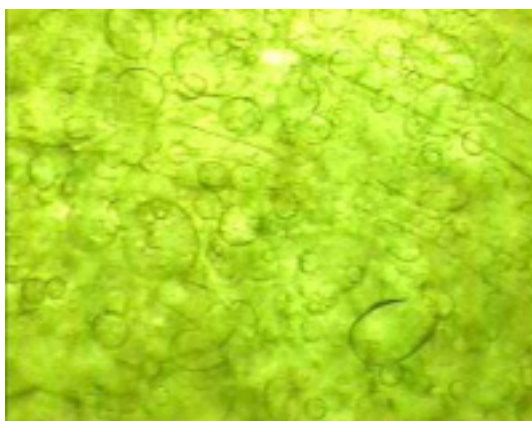
(n)  $SR = 17.5 \text{ s}^{-1}$



(o)  $SR = 20 \text{ s}^{-1}$



(p)  $SR = 25 \text{ s}^{-1}$



(q)  $SR = 30 \text{ s}^{-1}$



(s)  $40 \text{ s}^{-1}$

圖 4.22 [PBA] = 50% 在不同剪切率下的圖片

SR 代表剪切率。圖 a 箭頭為剪切方向

## 第五章 結論與建議

### 5-1 結論

本研究主要探討了聚丁基丙烯酸酯(PBA)與膽固醇液晶(ChOC)混合懸浮液的穩態流變行為，並以 PBA/標準液的懸浮系統為對照，最後輔以剪切時的影像分析。將流變儀上所得的穩態行為行為與影像分析所得的特徵做一對照分析。在此將實驗結果做一總結並建議日後研究的方向。

- 一、在以 ChOC 為連續相的組成中，經由影像分析我們發現穩態行為與液滴的粒徑會有一定程度的關係。這部份的組成因為 PBA 的懸浮液滴不易破裂、變形所以分析時單純由液滴粒徑來看。隨著剪切率由小到大，液滴的變化由凝集到不變再到破裂。穩態黏度也由切稀到持平再到切稠。
- 二、以 PBA/ChOC、PBA/標準液、PBA/等向 ChOC 三個系統的穩態行為互為對照，我們發現較高的黏度比會使懸浮液在較低的組成或較低的剪切率就脫離連續相的控制。
- 三、在以 PBA 為連續相的組成中，由於 ChOC 液滴較易變形，我們無法在影像分析時做粒徑大小上的分析。但在這部份的影像分析中我們看見變形扮演較重要且明顯的行為。其中液滴的長條狀變形是其特色。

- 四、在我們的實驗中發現，理論值的預測對於低黏度的牛頓流體中懸浮高黏度的 PBA 有較好的預測效果。而液晶相的存在使穩態行為更為複雜，已非目前的理論所能預測。
- 五、在雙連續相的部份，液滴的分佈極不均勻。而且其穩態行為中的剪切稠也是很特殊的行為。除了液滴型態外，我們還認為可能有相反轉的發生。
- 六、在雙連續相的組成中的液滴有許多特殊的行為。液滴的旋轉、大液滴的變形、條狀的液滴，這都是讓雙連續相流變行為更複雜的原因。
- 七、在液 - 液懸浮液中液滴的行為會是左右其穩態流變行為的關鍵。我們觀察到的機制主要與文獻中所述相同有凝集、變形、破裂、液滴流動。

## 5-2 建議

在 PBA/ChOC 的懸浮系統中，光學上的觀察我們了解了液滴行為的作用。但是對於液晶結構的影響卻還未加以探討，除了用不同的液晶進行研究外還可試著用動態 light scattering 去分析液晶的結構是否有改變。剪切的作用會使液晶的結構發生變動在純液晶中是確定的行為，但在懸浮液時很少被討論到。是我們可以發展的方向。

另外也可以在實驗中探討溫度的轉變。在溫度的轉變時伴隨著液晶相的轉移，如此液晶結構對流變行為的影響也可得到一簡單的論證。但是不可忽略的是在液晶相的轉移時同時黏度的改變也是相當重要的影響因素。

在雙連續相中我們發現一些較有趣的液滴行為，這些行為的影響相當讓人好奇。可以試著以追蹤液滴的方式看看液滴的變化。並討論這些作用對穩態流變行為的影響。

## 參考文獻

1. J. M. Pochan, P. F. Erhardt, *Physical Review Letters*, **27**. 12(1971)
2. J. M. Pochan, P. F. Erhardt, *The Journal of Chemical Physics*, **57**. 9(1972)
3. 楊怡寬, 液晶材料講義
4. 鄭學晶, 李忠明, 陽鳴波, *中國塑料*, **13**. 2 (1999)
5. J. Huitric, P. Mederic, *Polymer* , **39**. 20 (1998)
6. I. Vinckier, M. Minale, J. Mewis, *Colloids and Surfaces*, **150**. (1999)
7. Peter Van Puyvelde, Sachin Velankar, Paula Moldenaers, *Colloid and Interface Science*, **6**. (2001)
8. Wei Yu, Mosto Bousmina, *Journal of Rheology*, **7**. (2002)
9. Lazkano JM, Pena JJ, Munoz ME, *Journal of Rheology*, **46**. 4 (2002)
10. I. Vinckier, P. Moldenaers, J. Mewis, *Journal of Rheology*, **41**. 3 (1997)
11. M. Minale, P. Moldenaers, J. Mewis, *Journal of Rheology*,



43. 3 (1999)
12. 賴威遠, 東海大學碩士論文, 1999
  13. Jai A. Pathak, Melissa C. Davis, *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **255**. (2002)
  14. Leon Levitt, Christopher W. Macosko, *Polymer Engineering and Science*, **36**. 12 (1996)
  15. Y. Z. Meng, S. C. Tjong, *Polymer*, **39**. 1 (1998)
  16. Lee HS, Denn MM, *Journal of Rheology*, **43**. 6 (1999)
  17. V. J. Anderson, E. M. Terentjev, *The European Physical Journal E*, 4. (2001)
  18. V. J. Anderson, E. M. Terentjev, S. P. Meeker, J. Crain *The European Physical Journal E*, 4. (2001)
  19. Peter G. Petrov, Eugene M. Terentjev, *Formation of Cellular Solid in Liquid Crystal Colloids*, **17**. 10 (2001)
  20. S. P. Meeker, W. C. K. Poon, J. Crain E. M. Terentjev, *Physical Review E*, **61**. 6 (2000)
  21. Daniel A. Higgins, *Advanced Materials*, **12**. 4 (2000)
  22. Pierluigi Magagnini, *et al.*, *Polymer Engineering and*

- Science*, **39**. 10 (1999)
23. I-Kuan Yang, Wei Yuan Lai, *Journal of Applied Polymer Science*, **92**. (2004)
  24. 劉士榮, “高分子流變學”, 滄海書局, 1999
  25. K. Walters, “Rheometry”, Chapman and Hall Ltd, 1975
  26. Christopher W. Macosko, “Rheology Principles Measurements and Applications”, Wiley-Vch, 1994
  27. H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, “An Introduction to Rheology”, Elsevier, 1989
  28. Rajindere Pal, *Chemical Engineering Journal*, **67**. 37 (1997)
  29. H. A. Barnes, *Journal of Rheology*, **33**. 2 (1989)
  30. R. L. Hoffman, *Journal of Rheology*, 42. 1 (1998)
  31. S. B. Bashforth and J. C. Adams, “An Attempt to Test the Theory of Capillary Action”, Cambridge University, 1892
  32. L. A. Utracki, *Journal of Rheology*, **35**. 8(1996)

33. Y. Otsubo, R. K. Prud'homme, *Rheologica Acta*,  
**33**, (1994)

附錄 A：

表面張力計算方式

節錄文獻 31. 之內容`

Determination of the interfacial tension is possible from the dimensions of the pendent interface of an axisymmetric liquid drop resting on a liquid substrate.

The principal radii of curvature are

$$R_1 = \frac{ds}{d\theta} \quad ; \quad R_2 = \frac{x}{\sin\theta}$$

Derivation of Bashforth-Adams equation :

$$P'_0 - P_0 = \sigma \frac{2}{b} \dots\dots\dots(1) \quad \sigma : \text{interfacial tension}$$

$$P'_1 - P_1 = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots\dots\dots(2) \quad b : \text{radius of curvature at the apex}$$

(2)-(1) :

$$(P'_1 - P'_0) - (P_1 - P_0) = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{b} \right)$$

$$-\rho'gz - (-\rho gz) = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{b} \right)$$

$$(\rho - \rho')gz = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{b} \right)$$

$$\Delta\rho gz + \frac{2\sigma}{b} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$\Delta\rho gz + \frac{2\sigma}{b} = \sigma \left( \frac{d\theta}{ds} + \frac{\sin\theta}{x} \right) \dots\dots\dots\text{Bashforth-Adams equation}$$

$$\frac{dx}{ds} = \cos\theta \quad , \quad \frac{dz}{ds} = \sin\theta \quad , \quad \frac{dz}{dx} = \tan\theta$$

$$\frac{d\theta}{dx} \frac{dx}{ds} = \frac{d\theta}{dx} \cos\theta = \frac{d \sin\theta}{dx}$$

$$\frac{d \sin\theta}{dx} + \frac{\sin\theta}{x} = \frac{2}{b} + \frac{\Delta\rho gz}{\sigma}$$

$$\text{令 } \sin\theta = \xi \quad , \quad \cos = \sqrt{1 - \xi^2} \quad , \quad \tan\theta = \frac{\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}}$$

$$\frac{d\xi}{dx} + \frac{\xi}{x} = \frac{2}{b} + \frac{\Delta\rho g z}{\sigma} \dots\dots\dots(3)$$

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} \dots\dots\dots(4)$$

對(3)微分 代入(4)

$$\frac{d^2\xi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\xi}{dx} - \frac{\xi}{x^2} - \frac{\Delta\rho g}{\sigma} \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} = 0$$

將上述方程式長度標準化：

$$x^* = \frac{x}{l} \quad , \quad dx^* = \frac{1}{l} dx$$

$$\frac{d^2\xi}{dx^{*2}} + \frac{1}{x^*} \frac{d\xi}{dx^*} - \frac{\xi}{x^{*2}} - \frac{\Delta\rho g l^2}{\sigma} \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} = 0$$

$$\because x=z=\theta=0 \quad \text{at} \quad s=0 \quad \therefore \text{at} \quad x=0 \quad \xi=0$$

所以當ξ很小時，上述方程式可近似為：

$$\frac{d^2\xi}{dx^{*2}} + \frac{1}{x^*} \frac{d\xi}{dx^*} - \frac{\xi}{x^{*2}} - \frac{\Delta\rho g l^2}{\sigma} \xi = 0 \quad \because \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} \cong \xi$$

$$\text{令 } \omega^2 = \frac{\Delta\rho g l^2}{\sigma}$$

$$x^{*2} \xi'' + x^* \xi' - \xi(1 + \omega^2 x^2) = 0 \dots\dots\dots \text{is a modified Bessel function}$$

則其解為： $\xi = A I_1(\omega x)$  所以選定邊界條件為

$$x=0 \quad , \quad \frac{d\xi}{dx} = \frac{1}{2} \omega A \quad ; \quad \omega \text{ 及 } A \text{ 為可調參數}$$

$$\text{令 } y_1 = \xi \quad y_2 = \frac{d\xi}{dx^*} \quad y_3 = z$$

將  $y_1, y_2, y_3$  對  $x^*$  微分

$$\frac{dy_1}{dx^*} = y_2 \dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{dy_2}{dx^*} = -\frac{1}{x^*}y_2 + \frac{y_1}{x^{*2}} + \frac{\Delta\rho g l^2}{\sigma}y_1 \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{dy_3}{dx^*} = \frac{y_1}{\sqrt{1-y_1^2}} \dots\dots\dots(7)$$

B. C.  $x^* = 0, y_1 = 0, y_2 = \frac{1}{2}\omega A, y_3 = 0$

利用 IMSL package 將(5)式 (6)式 (7)式解聯立，而用找最佳值之辦法取 $\omega^2$ ，使得實驗之 $Z$ 與數值解之 $Z$ 之誤差平方法為最小，而 $\omega^2 = \frac{\Delta\rho g l^2}{\sigma}$  所以我們可由此式計算出 $\sigma$ 的值。

## 附錄 B:

各組成黏度與剪切率、正向應力與剪切率關係圖



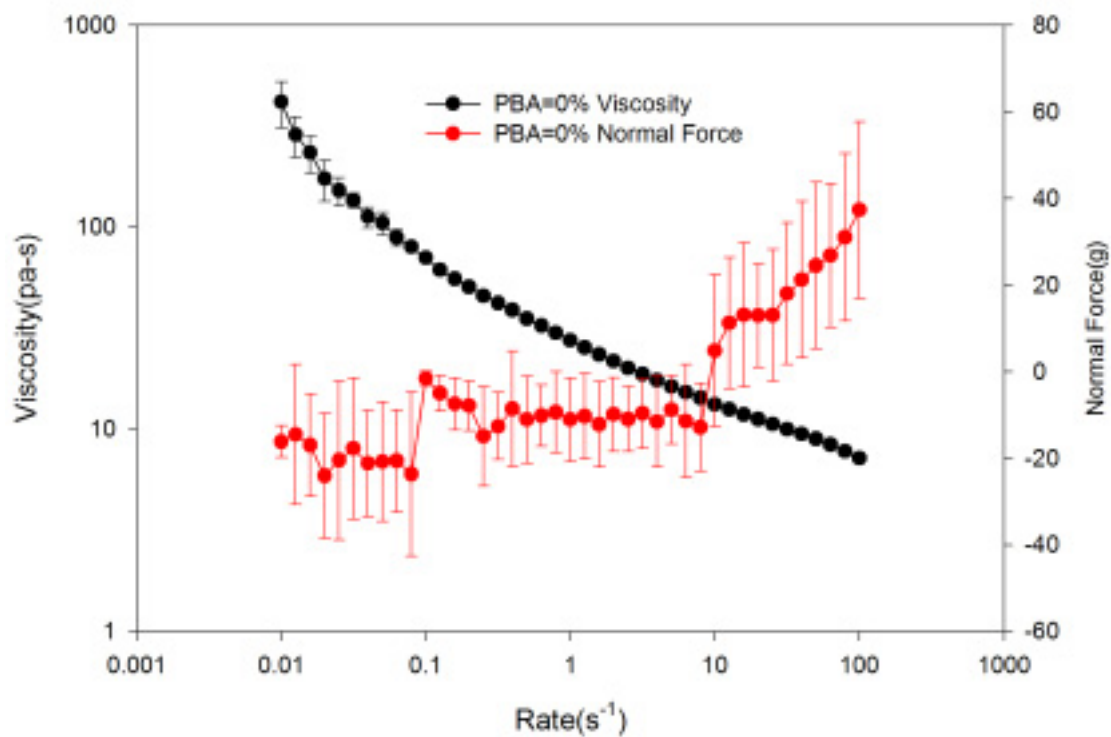


圖 B.1 PBA=0% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

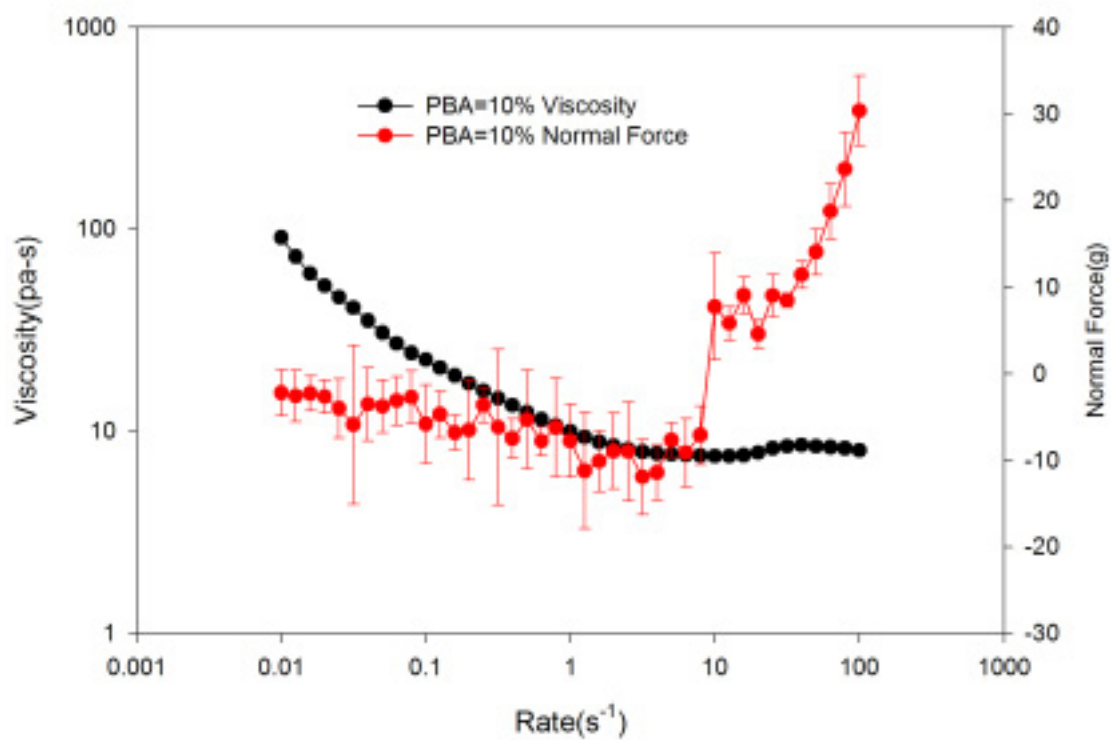


圖 B.2 PBA=10% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

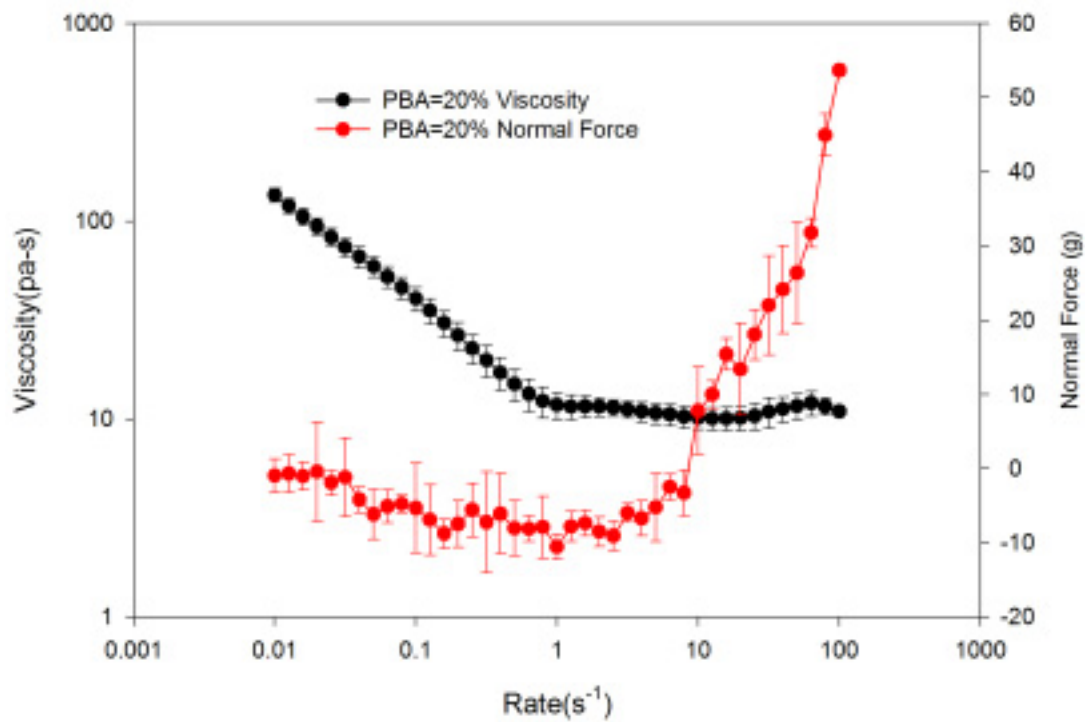


圖 B.3 PBA=20% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

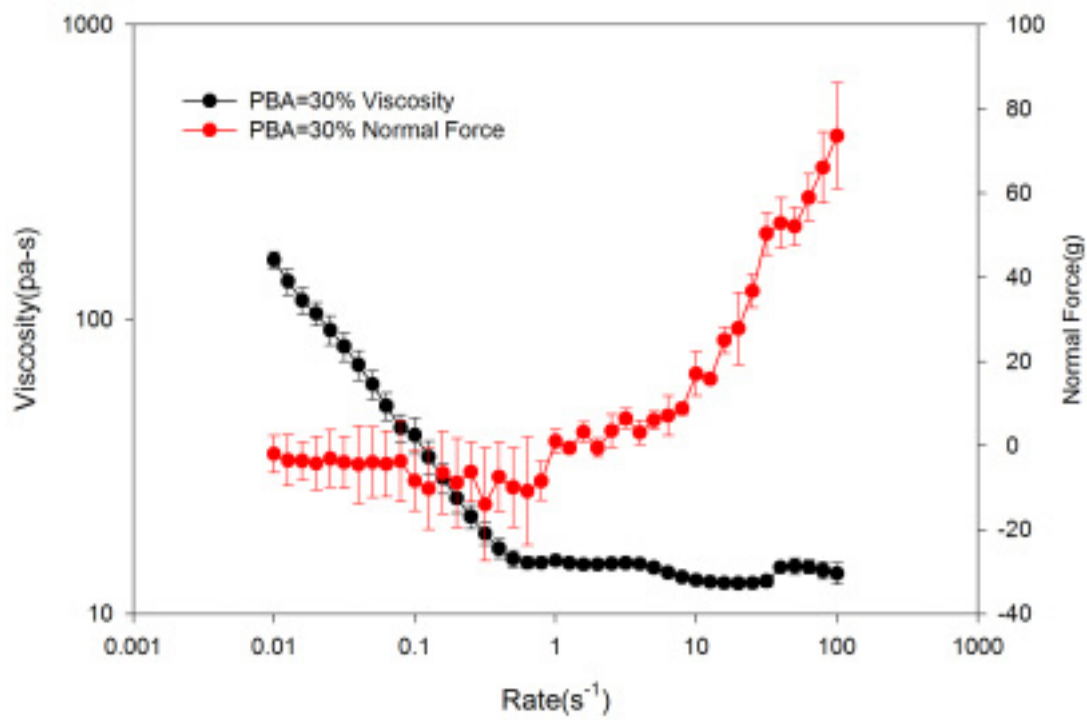


圖 B.4 PBA=30% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

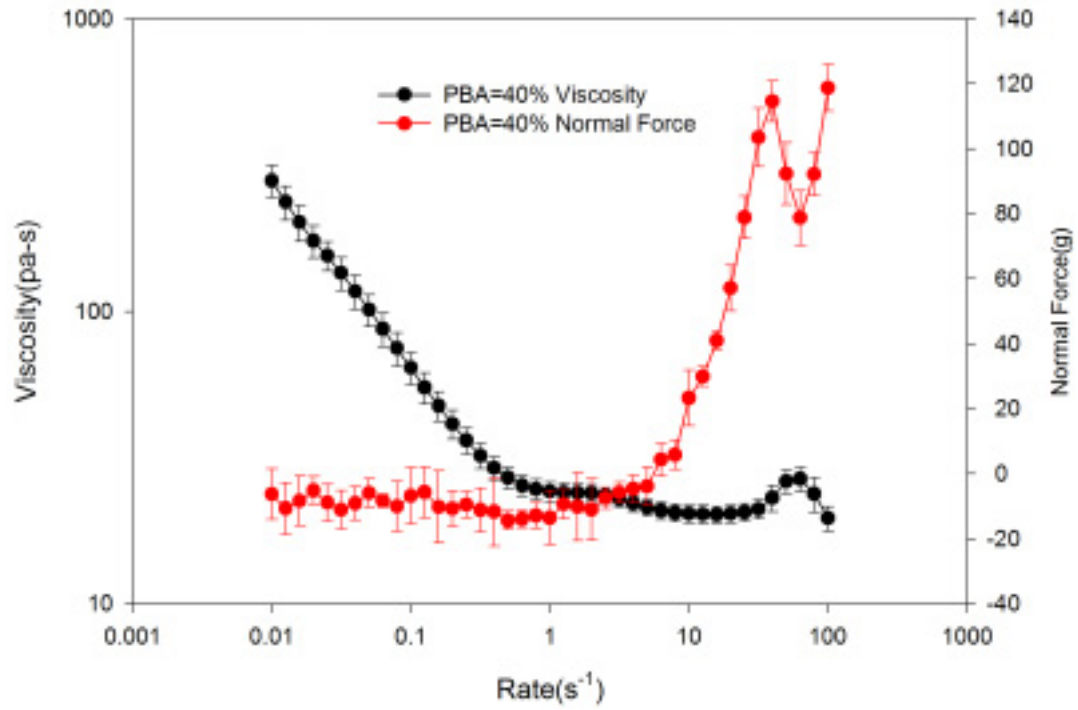


圖 B.5 PBA=40% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

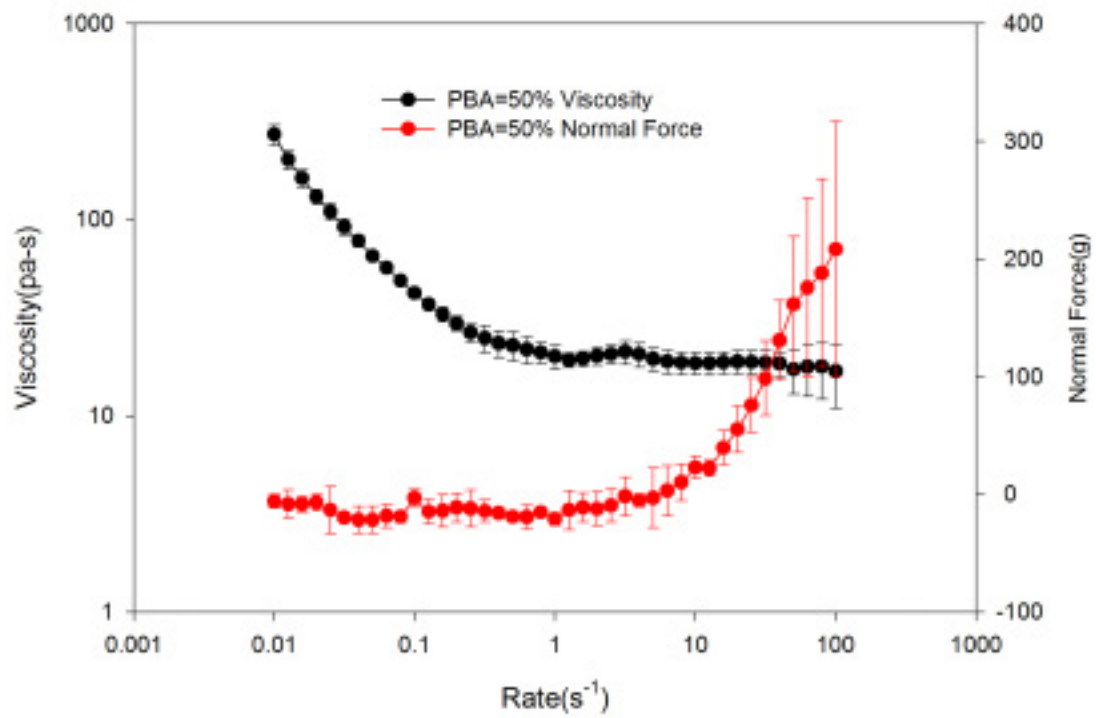


圖 B.6 PBA=50% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

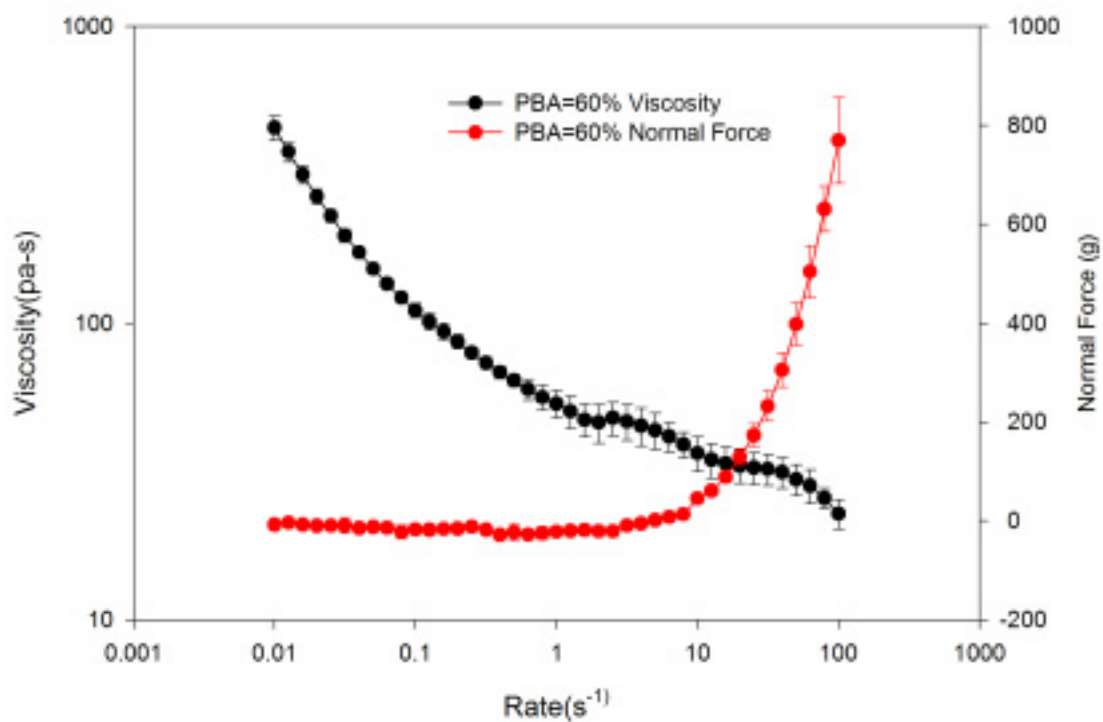


圖 B. 7 PBA=60% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

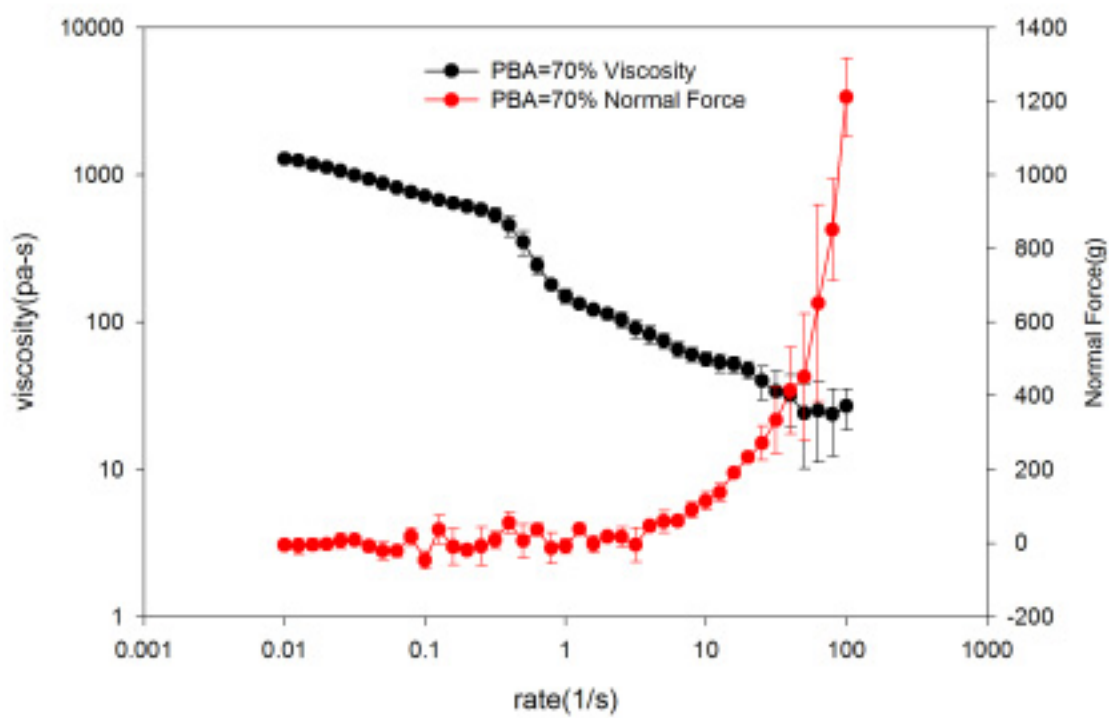


圖 B. 8 PBA=70% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

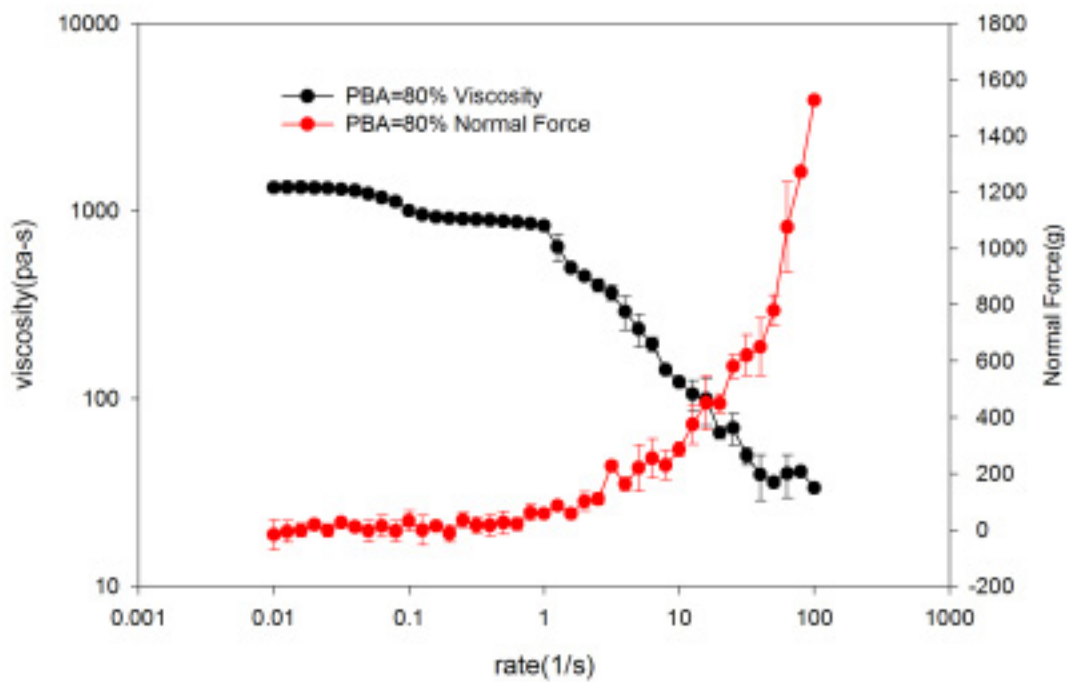


圖 B.9 PBA=80% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

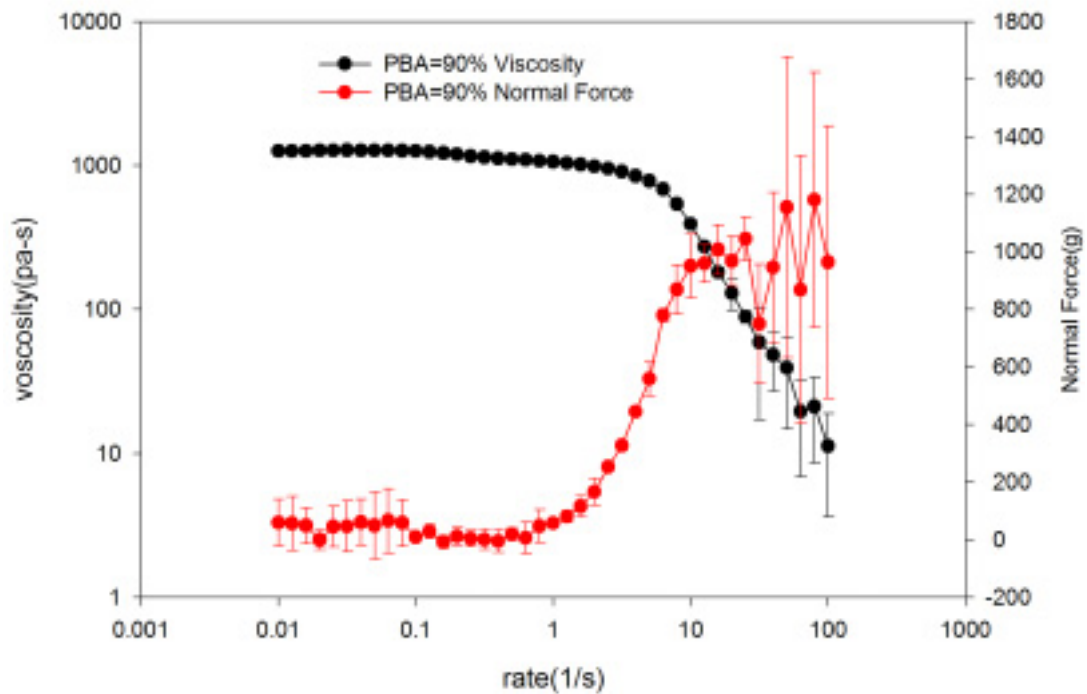


圖 B.10 PBA=90% 正向應力、黏度與剪切率關係圖

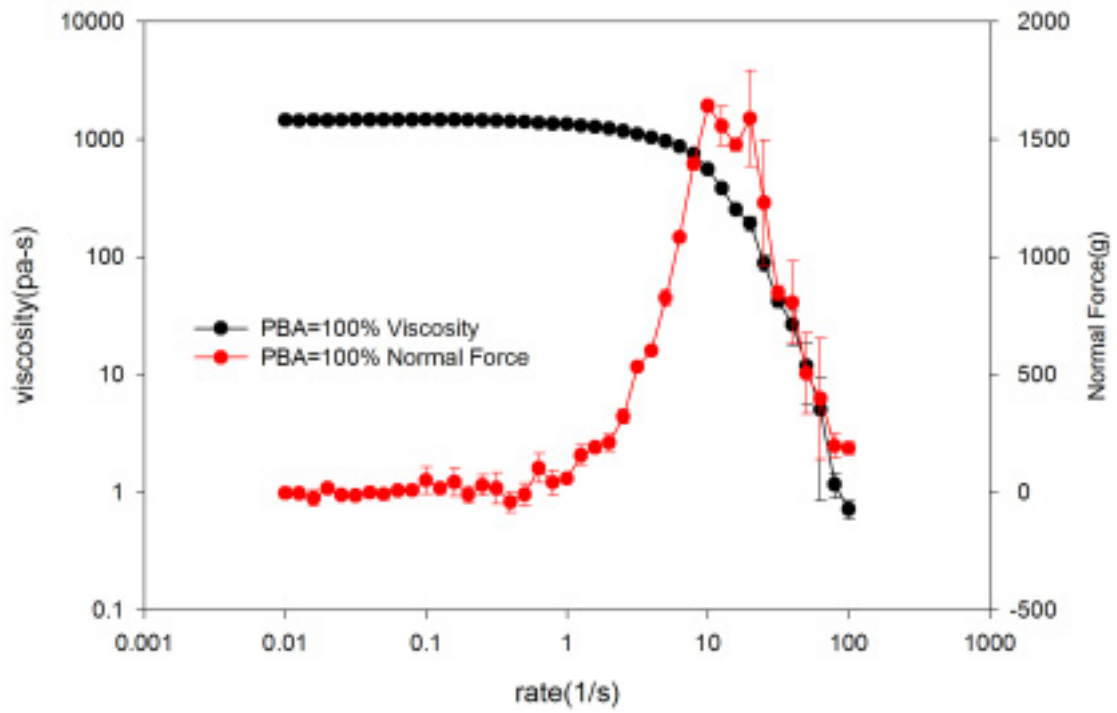


圖 B. 11 PBA=100% 正向應力、黏度與剪切率關係圖