

Reologia e viscosidade

deformações e escoamento de líquidos, pastas e sólidos não cristalinos

Os problemas práticos

massa de pão, pasta dental, sabões líquidos, massas cerâmicas, líquidos de perfuração requerem espessantes e agentes reológicos

idéias gerais:

fluido, escoamento, plasticidade, elasticidade, cisalhamento

as causas microscópicas:

associação intermolecular, interpartículas, entrelaçamento, redes

os comportamentos especiais:

(não) newtoniano, tixotrópico, pseudoplástico, reopéctico

os fatores microscópicos

- υ fatores da viscosidade
- υ forças intermoleculares: glicerina > água > heptano
- υ entrelaçamento de cadeias
 - solução 1% de poliestireno em tolueno
- υ interação entre partículas: látex em ausência de íons, soluções concentradas de tensoativos
- υ redes temporárias ou permanentes
- υ viscoelasticidade

Elasticidade

- Em um cubo sujeito a uma tensão de cisalhamento aplicada à face superior, enquanto a face inferior está fixada a uma superfície, o comportamento elástico é representado pela lei de Hooke:
- $\tau = G\gamma$, onde τ é a tensão de cisalhamento (força por unidade de área), G é o módulo elástico ou módulo de Young e γ é a deformação medida pelo deslocamento da face sujeita à tensão.
- Um sólido "mole" tem um módulo pequeno
 - (10^8N/m^2 ou J/m^3 , em sólidos covalentes)
- Um sólido "duro" tem um módulo grande
 - (10^{11}N/m^2 , em sólidos metálicos ou macromoleculares).
- Sob a deformação causada pela tensão, o sólido armazena energia livre, que pode ser recuperada: $w_{\text{el}} = \tau^2/2G$

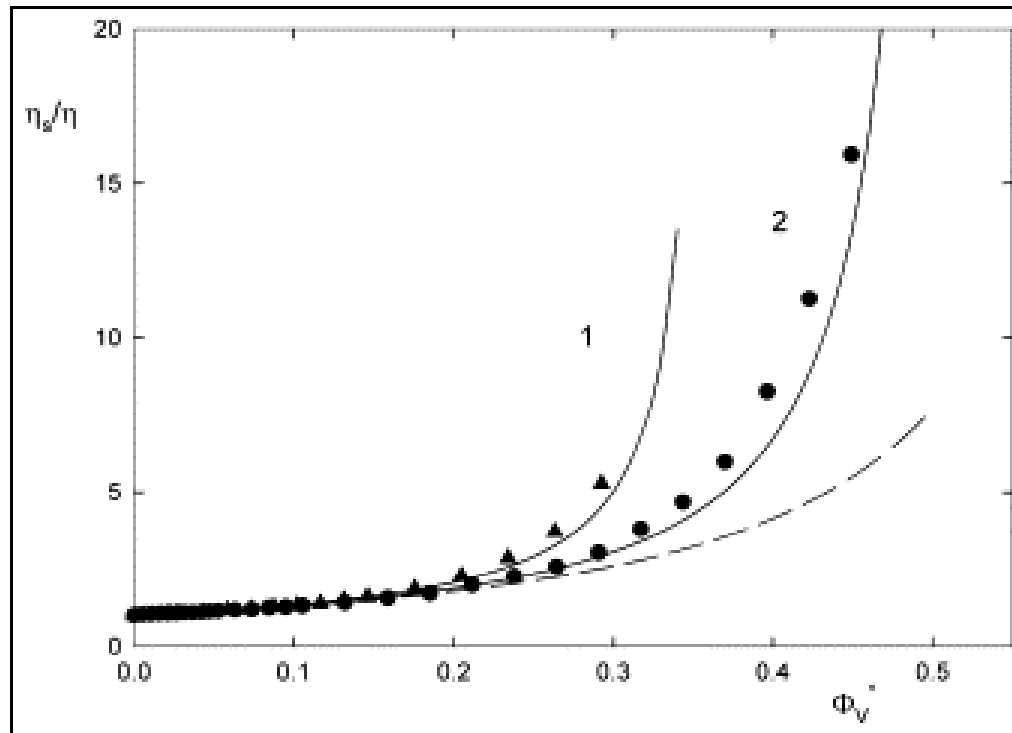
Elasticidade: energia e entropia

- u O modelo mais comum de comportamento elástico é uma mola em espiral.
 - A deformação da mola provoca o afastamento de átomos e cristais das suas posições de equilíbrio, o que requer energia mecânica mas não altera a entropia do sistema. Uma vez cessada a tensão sobre a mola, os átomos voltam à sua posição de equilíbrio, recuperando a forma e a energia originais da mola.
- u No caso da deformação de sólidos elastoméricos, as energias de interação entre as moléculas não são afetadas significativamente.
 - O que ocorre, sim, é o desenrolamento de moléculas, isto é, há uma redução da sua entropia e consequentemente um aumento da sua energia livre.
 - Quando se estica um elástico de borracha, a energia mecânica fornecida ao elástico provoca um aumento da energia livre do elástico, inteiramente devida ao termo $-TdS$. Uma vez cessada a tensão sobre o elástico, as macromoléculas se re-enrolam porque isso aumenta a sua entropia, e a sua energia livre diminui .

Viscosidade

- υ A viscosidade pode ser entendida de duas maneiras:
- υ i) é a relação entre a tensão de cisalhamento a que está sujeito um líquido, e a taxa de cisalhamento, $\tau = \eta \, d\gamma/dt$.
 - Força por unidade de área / gradiente de velocidade: M/(L.T)
- υ A viscosidade é constante, nos líquidos newtonianos, e o seu valor pode ser de 10^{-3} Pa.s (em água, metais fundidos) até valores nove ordens de grandeza superiores.
- υ ii) é uma medida da potência dissipada no escoamento do líquido:
 - υ $W_d = \tau \, d\gamma/dt = \eta \, (d\gamma/dt)^2$
- υ O modelo de comportamento viscoso é um pistão, ou êmbolo em um cilindro cheio de óleo. Neste caso, a viscosidade é a relação entre a força aplicada sobre o êmbolo e a sua velocidade de deslocamento linear.

Efeito eletroviscoso



Adamczyk, Zbigniew;
Jachimska, Barbara;
Kolasinska, Marta.

Structure of colloid silica
determined by viscosity
measurements.

Journal of Colloid and Interface
Science (2004), 273(2), 668-
674.

Fig. 8. The dependence of the relative viscosity η_s/η on the apparent volume fraction of silica $\Phi_v = w\rho_{\text{silica}}/\rho_f$ determined experimentally for the high concentration range. (▲) S1 in 0.02 M KCl, pH 10. (●) S2 in 0.05 M KCl, pH 10. The solid lines represent the theoretical results calculated from the Daugherty-Krieger model (Eq. (13)) for $\Phi_{mx}^* = 0.36$ (curve 1) and $\Phi_{mx}^* = 0.52$ (curve 2). The dashed line shows the theoretical results predicted for the hard particles, i.e., for $\Phi_{mx}^* = 0.76$.

Plasticidade

- υ O comportamento plástico é caracterizado por uma *tensão limite de cisalhamento* ou *limite de fluência*, seguida de uma região de escoamento. Schuchkin compara esta situação à dos coeficientes de atrito estático e dinâmico, em que o coeficiente de atrito estático é maior que o dinâmico.
- υ A energia dissipada no escoamento plástico é $W_d = \tau^* d\gamma/dt$, onde τ^* é a tensão limite de cisalhamento.
- υ A plasticidade é uma propriedade essencial para a obtenção de materiais, porque permite a sua conformação quando se utiliza tensões superiores ao limite de fluência, mas também garante a sua estabilidade de forma em tensões inferiores a esse limite.

Viscoelasticidade: gelatina

- υ Qualquer sólido ou líquido tem comportamento viscoelástico, mais ou menos nítido em alguma escala de tempo de perturbação ou de observação.
- υ Gelatina
 - Em temperaturas elevadas (50°C ou mais), a gelatina é uma solução de cadeias protéicas em água.
 - Na temperatura ambiente, as cadeias se entrelaçam parcialmente, formando uma rede tridimensional de cadeias protéicas encharcada com água, que impede o escoamento da gelatina fria: a água está ligada às cadeias de proteína, que estão todas ligadas entre si, de maneira que umas prendem as outras: há deformação elástica, mas não escoamento.
- υ O entrelaçamento das cadeias é mantido apenas por pontes de hidrogênio. Portanto, a associação de cadeias é cooperativa, mas lábil.
 - Cadeias podem desenrolar-se e re-enrolar-se, em uma escala de tempos muito mais curtos que seria observado se as ligações entre as cadeias fossem ligações carbônicas covalentes. Mantendo-se a gelatina sob tensão, por um tempo longo, ocorre a sua deformação permanente: a rede muda, e os seus nós passam a ser recombinados de uma maneira diferente da original.

Gel de poliacrilamida

- Nos géis de poliacrilamida , a rede é formada também por cadeias poliméricas hidrofílicas, mas estas estão conectadas por ligações covalentes.
 - Estes géis têm uma impressionante memória de forma. Por exemplo, podem ser secos (perdendo mais de 80% da sua massa) e depois re-hidratados, quando voltam à mesma forma anterior.
- Um gel de poliacrilamida parece mais perfeitamente elástico que um gel de gelatina.
 - Entretanto, também sofrerá deformação plástica, se for mantido sob tensão durante um período de tempo da mesma ordem de grandeza da meia-vida das ligações carbono-carbono que mantêm suas cadeias conectadas.

Volume livre, plasticidade

- u O conceito de volume livre é extremamente útil para compreender os fenômenos de viscosidade e plasticidade. A existência de volume livre em uma fase condensada é óbvia: em um dos sólidos mais simples que podemos conceber, o argônio sólido, temos esferas rígidas em contato, ordenadas. Portanto, há espaços vazios entre as esferas. Já no argônio líquido, as esferas não estão ordenadas, e o espaço total vazio é maior que no sólido, portanto sua densidade é menor.
- u A água é uma das poucas substâncias que tem uma densidade maior no estado líquido do que no estado sólido. Para compreender isto, observe a estrutura cristalina do gelo, e verifique qual é a sua relação com o arranjo das moléculas na água líquida.

u

Defeitos aumentam a mobilidade de átomos e moléculas

A proximidade da superfície
também aumenta a
mobilidade de átomos e
moléculas



1 μm

Superplasticidade

- Comportamento de partículas de dimensões nanométricas. As pequenas dimensões dessas partículas tem duas implicações:
 - partes apreciáveis de suas superfícies podem aproximar-se a distâncias muito pequenas, permitindo que as forças de Van der Waals e de dispersão atinjam valores significativo;
 - uma fração significativa do número de átomos na partícula se encontra na superfície, onde a difusão pode ocorrer independentemente do volume livre no interior do sólido. De fato, átomos da superfície sempre podem migrar, se tiverem energia suficiente para reduzir o número de contactos com seus vizinhos.
- Nanopartículas devem ser moldáveis por compressão, a frio.

Mobilidade e plasticidade

- Para que haja mobilidade no interior de um sólido, é necessário que o volume livre exceda um mínimo, de tal forma que átomos possam saltar de um ponto para outro, isto é, difundir. Também a plasticidade só pode se manifestar em um sólido em que haja possibilidade de escoamento, o que também exige que o volume livre exceda um valor mínimo.
- Um vidro é um sólido homogêneo não-cristalino, pouco plástico, em cujo interior não há difusão em taxas significativas. O aumento de difusão e de plasticidade ocorrem (como regra) simultaneamente, e são os dois atribuídos ao fato de se ter superado um limite inferior do volume livre. Há duas maneiras principais de se fazer isto: uma é aumentando a temperatura do sistema até exceder a *temperatura de transição vítrea*, o outro é adicionando ao sólido um *plastificante*.

Amolecimento e plastificação

- υ O aumento de temperatura provoca a dilatação dos sólidos, devido ao aumento do volume livre causado pelo aumento na amplitude média das suas vibrações.
- υ Os plastificantes são, na grande maioria dos casos, moléculas de natureza semelhante à do material sobre o qual atuam.
 - a sorção de um plastificante (por exemplo, tolueno em poliestireno) amolece o plástico, aumenta drasticamente a difusão no seu interior e permite a sua deformação. Nesse caso, o plastificante é um solvente do plástico, apenas adicionado em quantidade limitada. A densidade do tolueno é muito menor que a do poliestireno (cerca de 20%), o que indica que a sua introdução implica também na introdução de volume livre, no plástico.
 - No caso de vidros inorgânicos, que são iônicos, é difícil ou impossível conseguir a sorção de uma substância por difusão a partir do seu exterior. Entretanto, é bastante comum introduzir no vidro componentes que mudam sua temperatura de amolecimento.
 - » A temperatura de amolecimento de vidros de silicato de sódio diminui, quando se aumenta a relação Na/Si; também diminui, quando se substitui parte do Na^+ por K^+ , e aumenta quando se substitui parte do Na^+ por Ca^{2+} ou quando aumenta o tamanho das cadeias de polissilicato.
 - » Vidro rubi por difusão de MnO_2 .

Transição vítrea e relações temperatura - tempo (WLF)

- υ A distinção entre um vidro e uma borracha não é absoluta, mas depende da **escala de tempo de observação**.
- υ A temperatura de transição vítrea depende da *escala de tempo* em que é feita a medida. Uma maneira de quantificar esta dependência é a equação de Williams-Landell-Ferry (WLF), que tem a seguinte forma:

$$\log (t(T_g)/t(T_{g,r})) = (-17.44 (T_g - T_{g,r}) / (51.6 + (T_g - T_{g,r})))$$

- υ Esta equação mostra, por exemplo, que um material que seja dissipativo à temperatura ambiente poderá comportar-se **como um vidro**, na mesma temperatura mas **sob impacto muito rápido**.
- υ Este fenômeno cria riscos muito sérios. Por exemplo, um capacete de motociclista que perca sua capacidade de dissipar energia mecânica (o que provavelmente acontecerá se estiver abaixo de T_g), deixará de oferecer proteção ao seu usuário, sob um impacto muito rápido. O plástico irá sofrer fratura frágil, e uma parte importante da energia do impacto irá danificar o motociclista.

Modelos de Maxwell e de Kelvin

- υ O comportamento de sistemas viscoelásticos pode ser modelado, com razoável precisão, usando-se combinações de **amortecedores** (componente dissipativa, ou viscosa) e **molas** (componente elástica).
- υ No modelo de Maxwell, a mola e o amortecedor estão em **série**; no modelo de Kelvin, em **paralelo**. Modelos mais realísticos são construídos combinando-se elementos de Maxwell e de Kelvin.
- υ O comportamento **plástico** é modelado usando-se uma superfície de determinado **atrito estático**.
- υ Combinando-se um elemento plástico e um amortecedor, resulta um elemento de Bingham, característico do **comportamento viscoplástico**, ou de **plástico de Bingham**. Neste modelo, a curva de deformação vs. tensão tem um trecho inicial horizontal, seguido de um trecho linear, ascendente.
 - F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, McGraw-Hill (várias edições).
 - Marcelo Gandur, Tese de Doutorado (Unicamp)

Tempos de relaxação

- O uso do modelo de Maxwell mostra que aplicando-se uma tensão a um elemento viscoelástico, esta diminui exponencialmente no tempo com um expoente $-tG/\eta$. Isto é, quanto menor a viscosidade, mais rapidamente a tensão diminui:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-tG/\eta)$$

- O termo η/G é chamado de tempo de relaxação e a relação t_{rel}/t é o *número de Deborah*. Este é um conceito importantíssimo, pois informa sobre a *taxa de dissipação de energia* em um sistema, que é máxima quando o número de Débora é igual a um, e tende a zero quando ele tende a zero ou infinito. O tempo de relaxação é muito pequeno em líquidos de baixa viscosidade, de ordem de grandeza de 10^{-2} a 1s no caso dos materiais que estão na temperatura de transição vítrea e é infinito em sólidos elásticos ideais.
- Por esta razão, bons absorvedores de som ambiente são misturas de materiais de T_g próximo da temperatura ambiente.

Dissipação e análise do efeito de solicitações dinâmicas

- Quando uma amostra perfeitamente elástica está sujeita a solicitações dinâmicas, a tensão e a deformação estão em fase. Por exemplo, no caso de solicitações periódicas:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad \text{e} \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$$

- Entretanto, em um material viscoelástico a deformação é *atrasada* com relação à tensão, de maneira que $\gamma(t) = \gamma_0 \sin (\omega t - \vartheta)$.
- Uma maneira de representar a tensão aplicada à amostra é a seguinte; ela é a soma de duas componentes: uma que está em fase com a deformação, outra que está fora de fase:

$$\text{componente em fase: } \sigma'(t) = \sigma_0 \cos \vartheta \quad \text{fora de fase: } \sigma''(t) = \sigma_0 \sin \vartheta$$

- Dividindo cada componente da tensão pela deformação, obtém-se dois módulos:

$$G' = \sigma' / \gamma_0 = \sigma_0 / \gamma_0 \cos \vartheta = G^* \cos \vartheta,$$

- que é o módulo da deformação em fase, portanto elástica e

$$G'' = \sigma'' / \gamma_0 = \sigma_0 / \gamma_0 \sin \vartheta = G^* \sin \vartheta$$

- que é o módulo da deformação fora de fase, portanto viscosa.

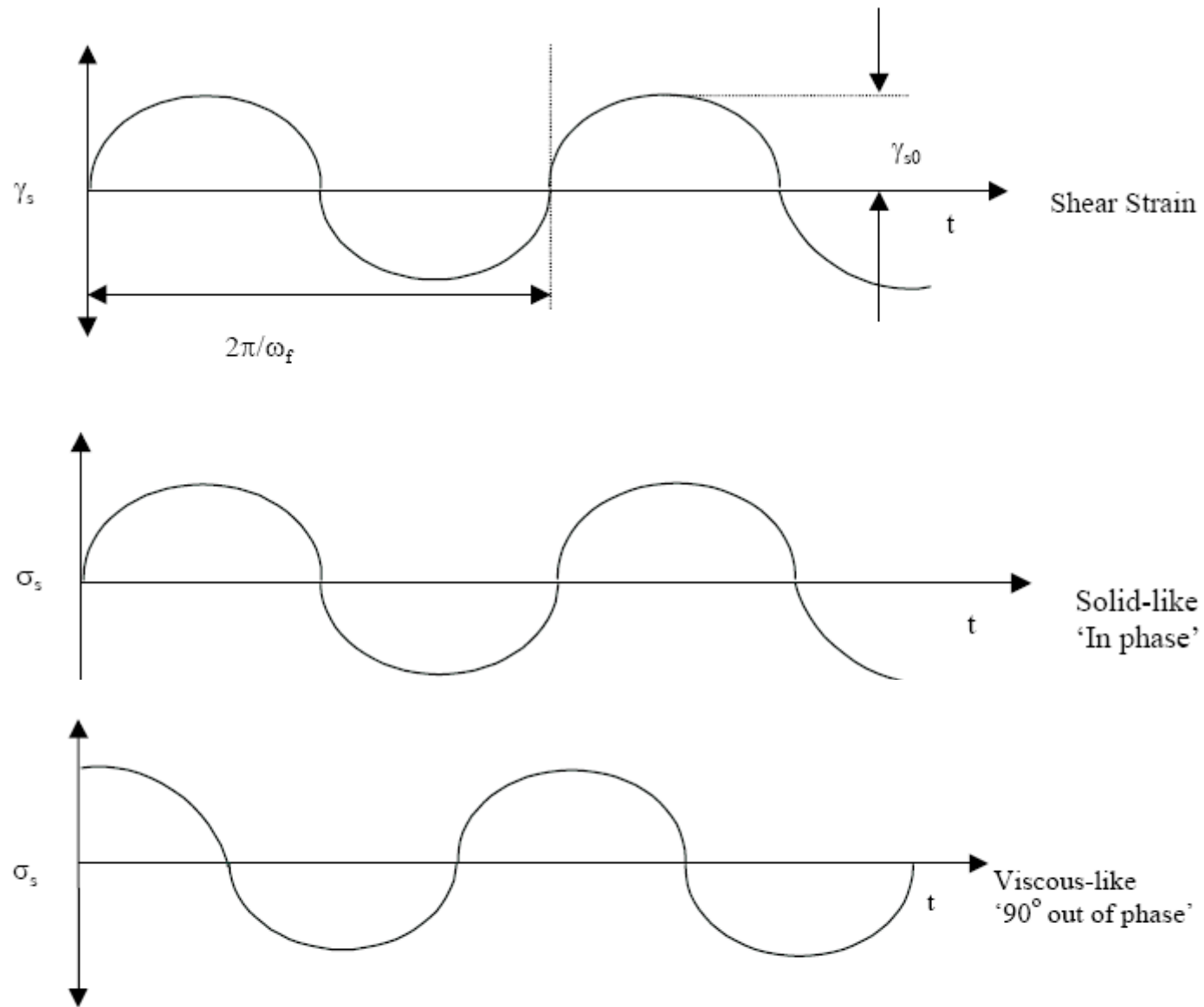


Figure 3 - Oscillatory Strain Rheological tests

The modulus is defined as the ratio of stress to the applied strain:

Eq 1:
$$\sigma_s = G\gamma_s$$

For an oscillatory strain the storage modulus, G' , and loss modulus, G'' , are defined by:

Eq 2:
$$\sigma_s = \gamma_{s0}[G'\sin(\omega t) + G''\cos(\omega t)]$$

The storage modulus is a measure of the solid-like or in phase stress response. The loss modulus measures the fluid-like response. [4]

Tixotropia

- υ A viscosidade de muitos sistemas está associada à existência de estruturas nos mesmos
 - cadeias entrelaçadas, partículas ordenadas por repulsões eletrostáticas, cadeias adsorvidas em partículas, micelas de dimensões avantajadas.
 - estas estruturas são sensíveis ao cisalhamento, de maneira que podem ser destruídas sob tensão ou escoamento. Por outro lado, a destruição e recomposição destas estruturas é dependente do tempo, podendo ocorrer de maneira mais rápida ou lenta.
- υ Um sistema estruturado, cujas estruturas se recompõem espontaneamente é tixotrópico
 - Nestes sistemas, a viscosidade é modificada pelo cisalhamento, dependente do tempo. A tixotropia é uma propriedade essencial no uso de muitas substâncias, por exemplo tintas.

Tixotropia

- υ Alguns autores (por exemplo, Schuchkin) usam esse termo como está no slide anterior.
- υ Outros, usam tixotropia para designar um sistema que se afina sob cisalhamento (isto é, cuja viscosidade diminui com o grau de cisalhamento), e cujo afinamento depende do tempo.
- υ O fenômeno análogo mas de efeito oposto, de espessamento sob cisalhamento, dependente do tempo, é chamado de reopexia.

Mecânica físico-química. Efeito Rebinder.

- υ Principal mentor de uma importante escola de química coloidal dos anos 50-80, a escola soviética baseada em Moscou.
 - O vidro molhado é **mais fácil de cortar** que o vidro em contato com o ar.
 - Cristais de haletos alcalinos sofrem **deformação plástica** quando mantidos sob água corrente
 - A **resistência mecânica de monocristais de naftaleno** diminui quando estes se acham imersos em soluções aquosas de ácidos graxos, e o efeito é mais pronunciado no caso dos ácidos de cadeia mais longa.
- υ Todos estes efeitos são interpretados como **consequências da adsorção sobre as energias de superfície**, e consequentemente sobre as energias de nucleação de fratura.

Equipment



Figure 1 - ARES

The Advanced Rheometric Expansion System (ARES) was the rheological tool that was used for this investigation.

This instrument is a mechanical spectrometer which is capable of subjecting a sample to either a dynamic (sinusoidal) or steady (linear) shear strain (deformation), then measuring the resultant torque expended by the sample in response to the shear strain. The motor applies the shear strain while the transducer measures the torque. [5]

Parallel plate geometry

The parallel plate geometry allows for an independent variation of shear rate and/or shear strain by changing the gap between the plates. This is a key advantage over other geometries.

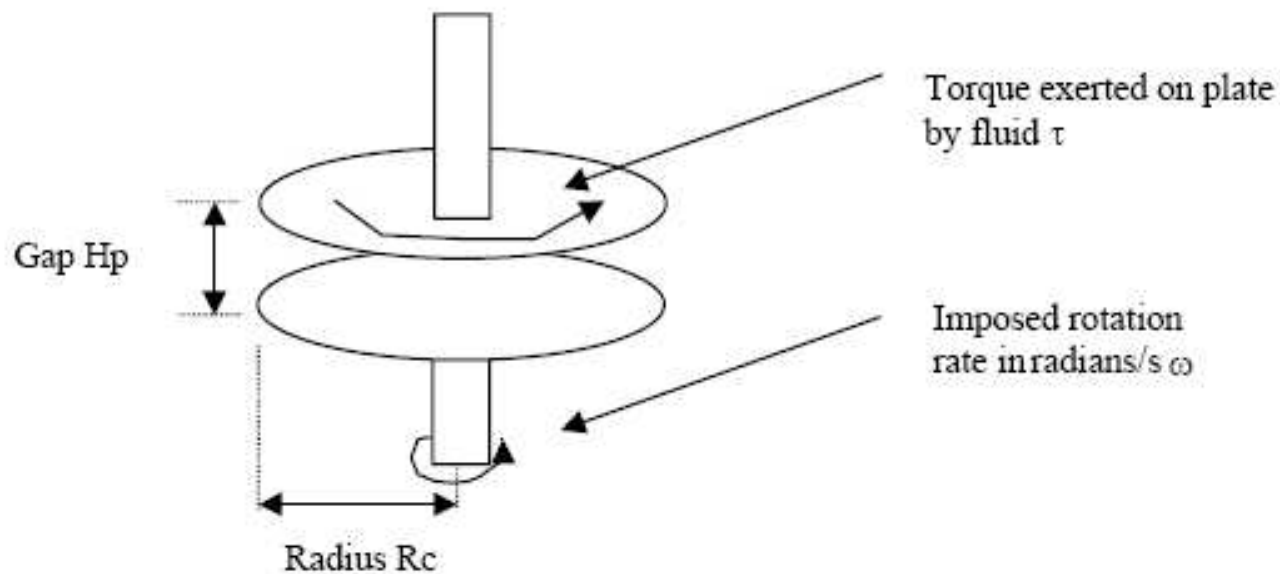
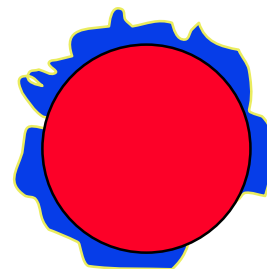
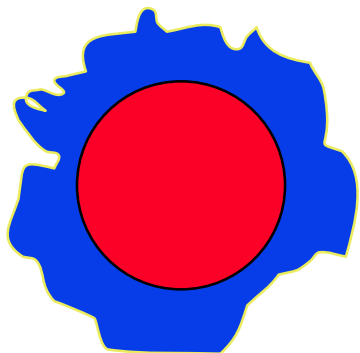


Figure 2 - Schematic & photograph of Parallel plate geometry



Rheology of a Temperature Sensitive Core-Shell Latex

H. Senff and W. Richtering*

*Institut für Makromolekulare Chemie, Albert-Ludwigs-Universität
Freiburg, Stefan-Meier-Strasse 31, D-79104 Freiburg, Germany*

Ch. Norhausen, A. Weiss, and M. Ballauff*

*Polymer-Institut, Universität Karlsruhe, Kaiserstrasse 12, D-76128
Karlsruhe, Germany*

Langmuir, 15 (1), 102 -106, 1999

Viscosidade da dispersão

$$\frac{\eta_0}{\eta_s} = 1 + 2.5\phi_{\text{eff}} + 5.9\phi_{\text{eff}}^2$$

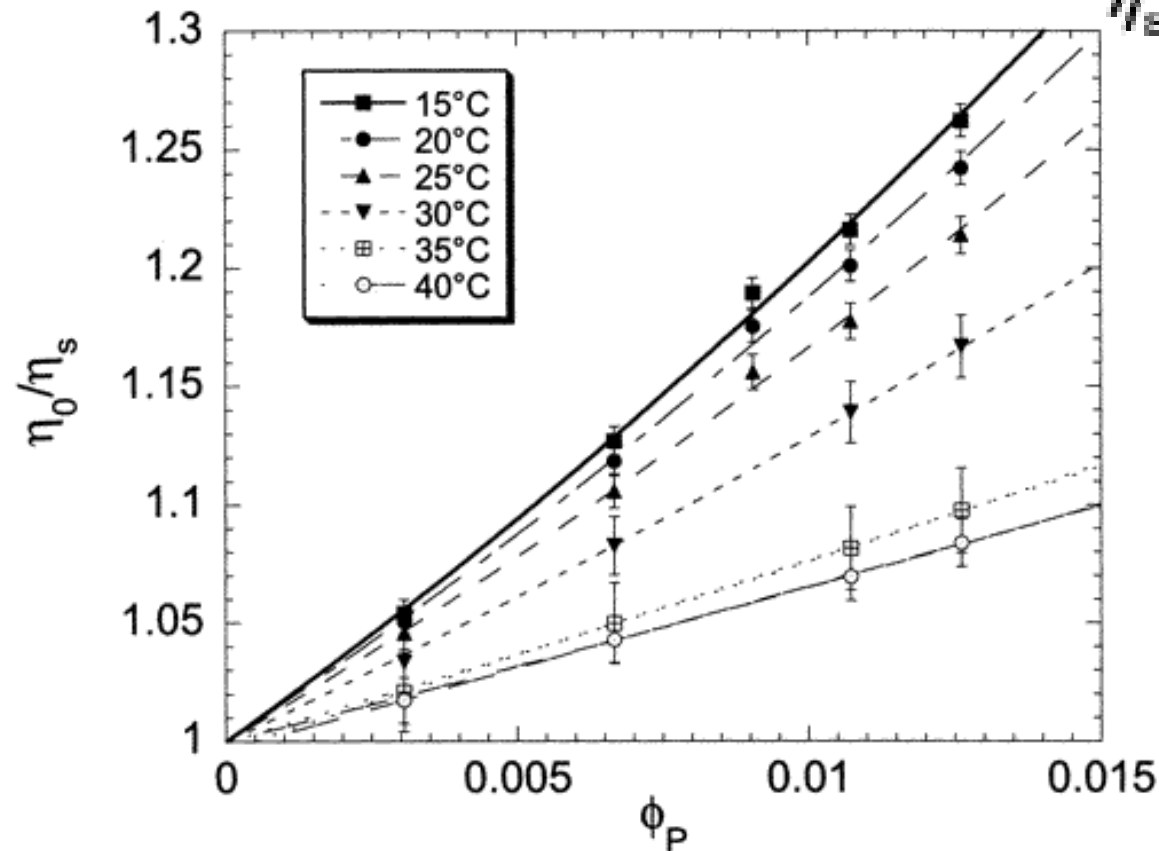


Figure 1 Relative zero-shear viscosity η_0/η_s of the core-shell latex at different temperatures as a function of the polymer volume fraction. The lines display fits according to eq 3 in order to obtain the effective volume fraction ϕ_{eff} (see text for further explanation).

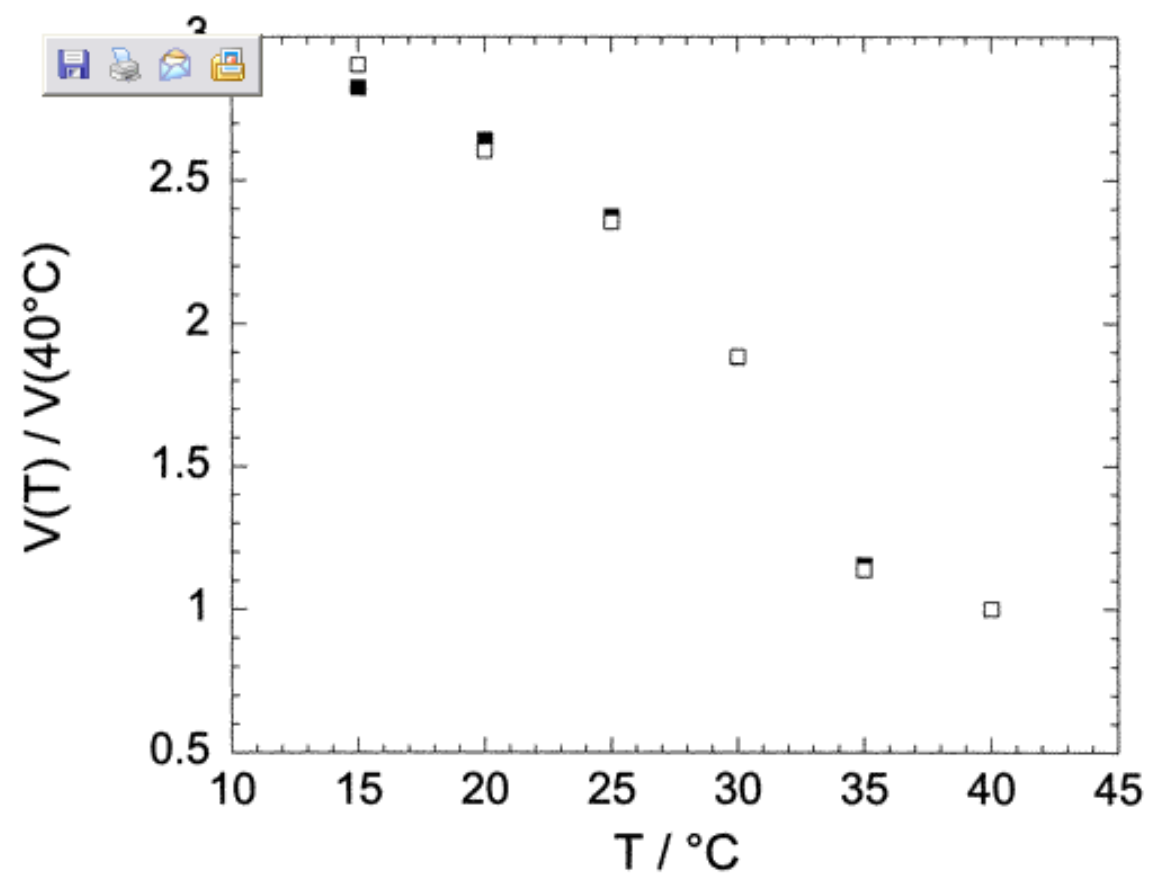


Figure 2 Relative volume change of the core-shell latex versus temperature, as determined by viscometry (eq 4, filled symbols) and dynamic light scattering (eq 5, open symbols).

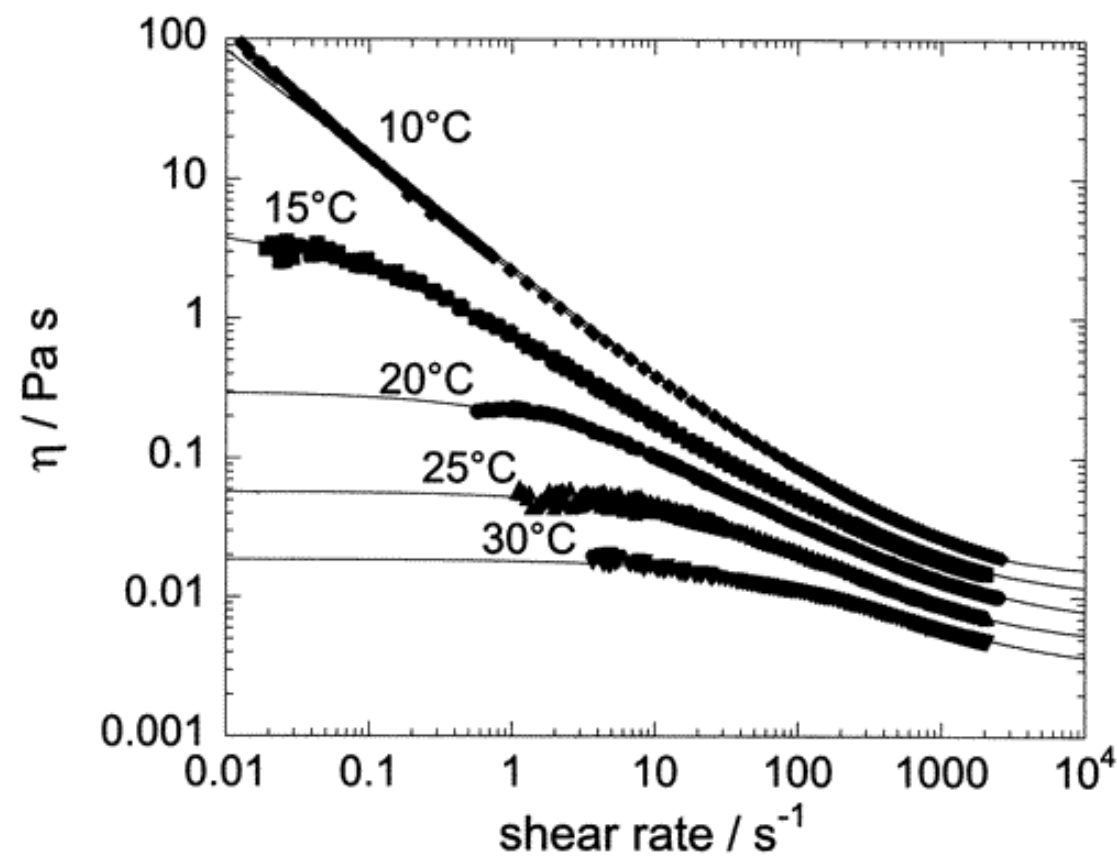


Figure 3 Shear viscosity η of the core-shell latex versus shear rate $\dot{\gamma}$ for different temperatures at a concentration of 9.86% (w/w). The lines display fits according to Cross (eq 6), which have been used to evaluate the zero-shear viscosity η_0 and the high-shear viscosity η_{∞} .

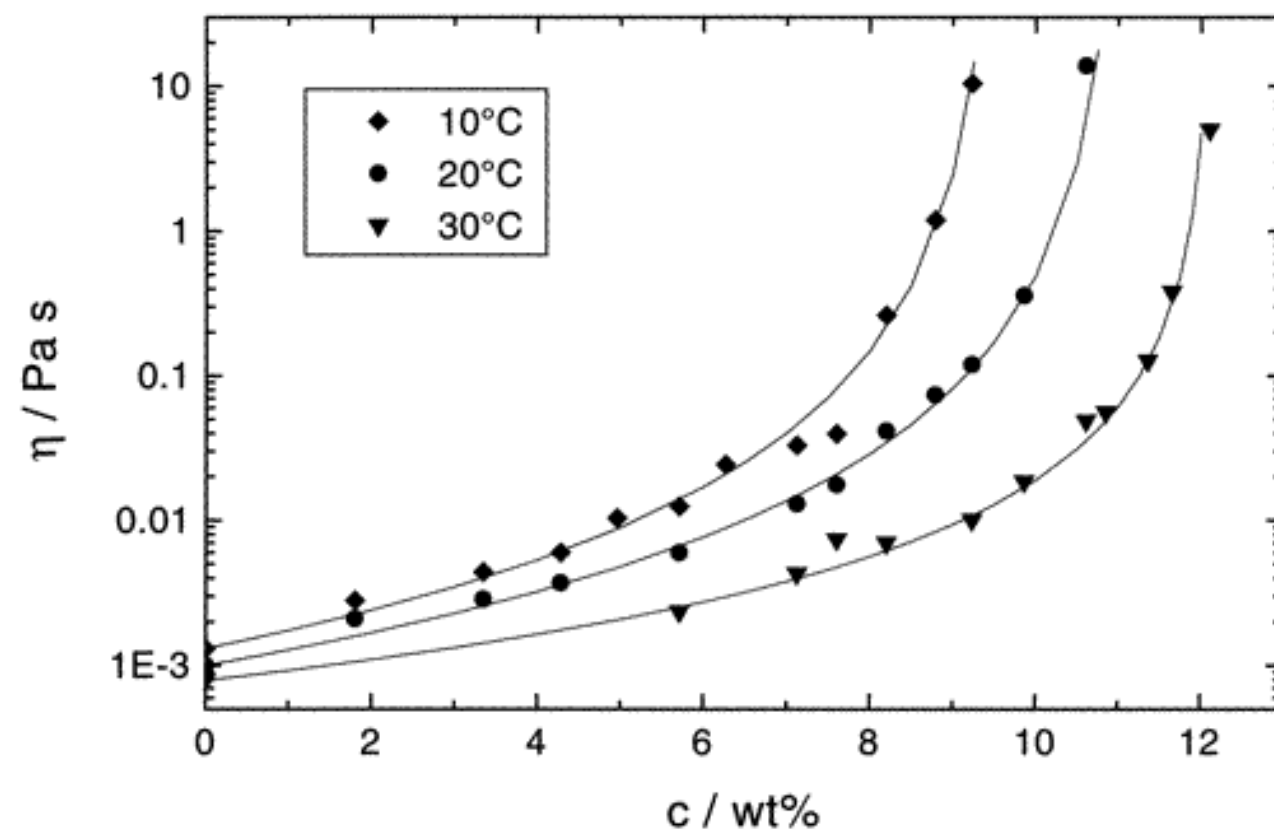


Figure 4 Zero-shear viscosity η_0 of the core-shell latex at different temperatures versus *weight* concentration. Lines are to guide the eye.

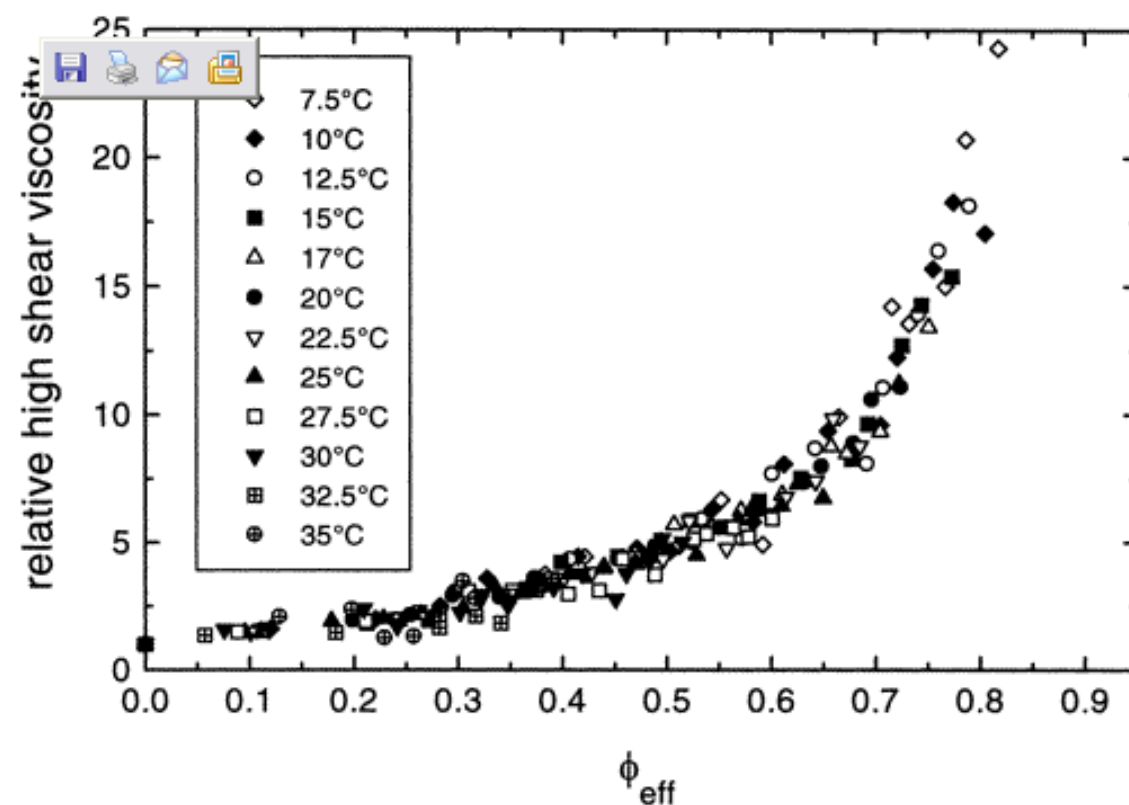


Figure 6 Relative high-shear viscosity η_{rel} of the core-shell latex at different temperatures as a function of the effective volume fraction ϕ_{eff} .

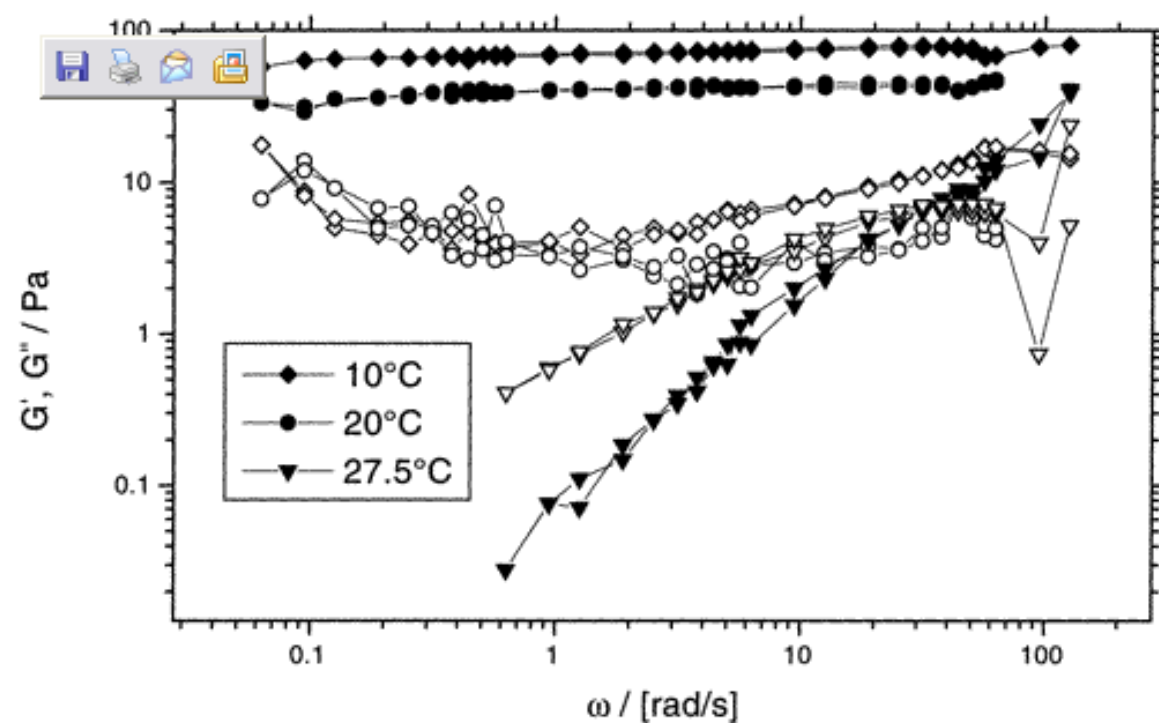


Figure 7 Frequency dependence of the storage modulus G' (filled symbols) and the loss modulus G'' (open symbols) at a concentration of 11.4% (w/w) and different temperatures.

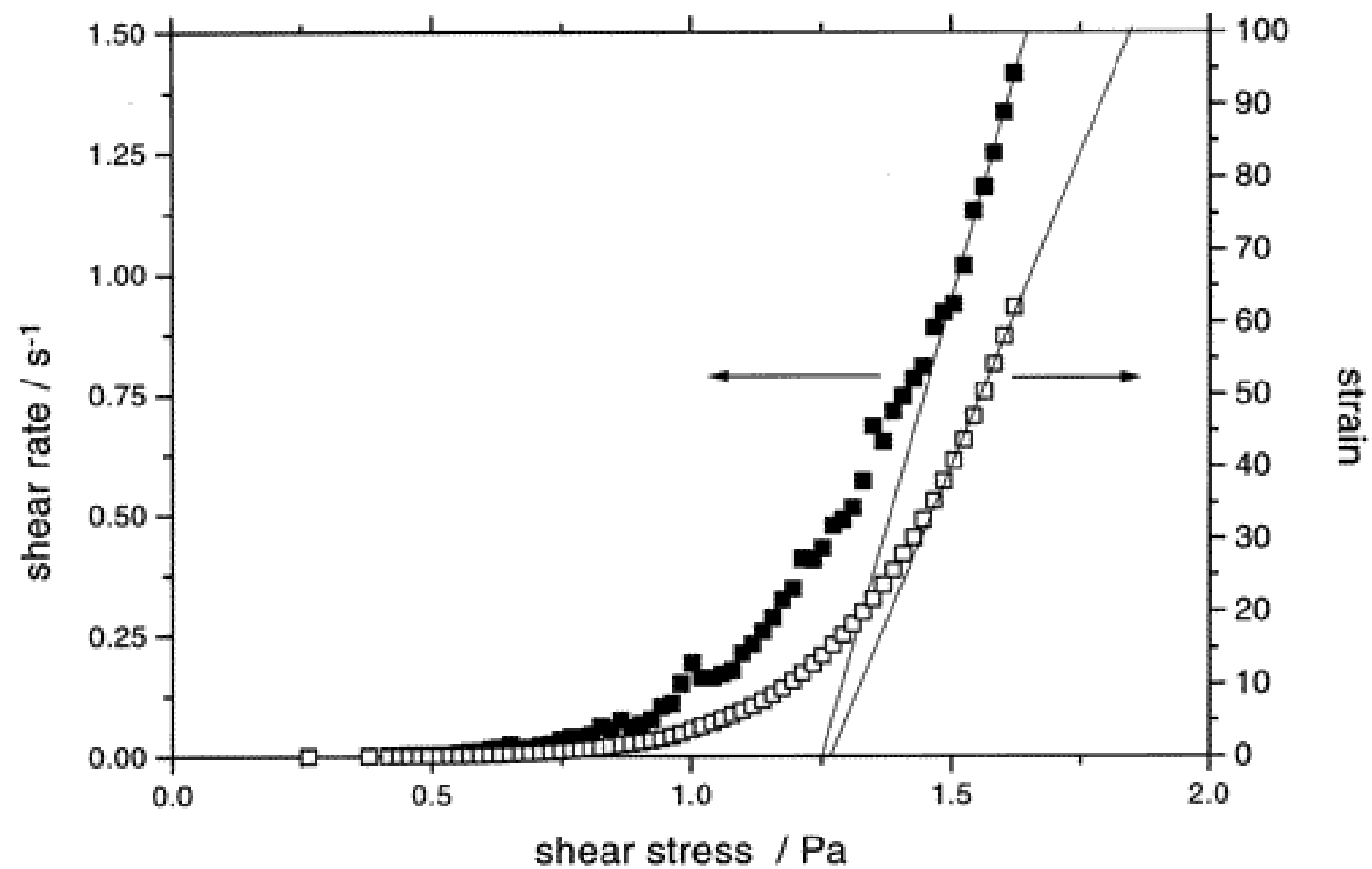


Figure 8 Determination of the yield stress of the core-shell latex at a concentration of 11.9% (w/w) and $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Conclusão

- Thus, by chemically fixing a thermosensitive PNiPAM shell onto the surface of a charge-stabilized PS core, a latex was obtained the rheological properties of which can be controlled by temperature and which is stable against flocculation even at elevated temperatures.

