

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS MESOFASES LIOTRÓPICAS NEMÁTICAS BIAXIAIS.

Elaine Galvão Marques (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Anderson Reginaldo Sampaio (Orientador), e-mail: ra99641@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra / Maringá, PR.

**Física / Física da Matéria Condensada.**

**Palavras-chave:** Reologia, Viscoelasticidade, Cristal Líquido Nemático.

### Resumo:

A proposta central deste trabalho é avaliar o comportamento reológico das mesofases nemáticas liotrópicas: biaxial positiva ( $N_B^+$ ) e biaxial negativa ( $N_B^-$ ), obtidas em misturas envolvendo laurato de potássio (KL), decanol ( $D_2OH$ ) e óxido de deutério ( $D_2O$ ). Para tal finalidade foram realizados ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios em um reômetro de gradiente Thermo Scientific modelo HAAKE® MARS II. Os resultados são discutidos em termos do comportamento viscoso e viscoelástico destas amostras em função da temperatura e da amplitude da tensão de cisalhamento oscilatória.

### Introdução

Devido a sua dissipação anisotrópica, a reologia dos cristais líquidos nemáticos termotrópicos é fundamentada em uma generalização dos conceitos usados nas teorias de Frank-Oseen e Leslie-Erickson (Erickson, 1961; Leslie, 1966). Encontramos ainda nos trabalhos de Miezowicz a confirmação experimental de que, quando na presença de campos eletromagnéticos externos, os cristais líquidos nemáticos termotrópico exibem três coeficientes de viscosidade distintos  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$  que são observados de acordo com a orientação relativa do diretor da fase nemática ( $\vec{n}$ ) em relação ao gradiente de velocidade  $\vec{u}$  (de Gennes & Prost, 1995). Nos cristais líquidos nemáticos liotrópicos, cujos constituintes básicos são micelas anisométricas suspensas em meio a um solvente, sua reologia se assemelha a dos termotrópicos quando do ponto de vista orientacional. Na ausência de campos eletromagnéticos externos as flutuações de orientação do diretor, impostas pelas forças de cisalhamento, tornam a viscosidade do meio nemático liotrópico efetiva ( $\eta_{ef}$ ), numa configuração compatível a exibida por  $\eta_2$  termotrópico. Além do mais, durante o cisalhamento importantes fenômenos físicos microscópicos relativos às interações entre as micelas ou ainda, as possíveis deformações morfológicas, podem ser

evidenciadas por meio através de parâmetros viscoelásticos efetivos. Embora na literatura já existam trabalhos descrevendo algumas das características viscosas das fases nemáticas liotrópicas, pouco se sabe a respeito de sua viscoelasticidade. Principalmente no que diz respeito a viscosidade efetiva e a viscoelasticidade das mesofases liotrópicas biaxiais.

## Materiais e métodos

A concentração da mistura liotrópica estudada foi extraída de um importante diagrama de fases (1985; FIGUEIREDO NETO). Dentre as fases obtida estão à isotrópica reentrante ( $I_{RE}$ ), nemática discótica ( $N_D$ ), nemática biaxial positiva ( $N_B^+$ ), nemática biaxial negativa ( $N_B^-$ ), nemática calamítica ( $N_C$ ) e isotrópica ( $I$ ). A caracterização das referidas fases, bem como a identificação dos pontos de transição, foram realizados por meio das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, processamento de imagem digital e conosopia de Amicy Bertrand. A concentração dos compostos utilizados, bem como as respectivas temperaturas de transição de fases, encontram-se descritas na tabela 01.

**Tabela 01:** Amostras liotrópicas estudadas contendo solvente / surfactante.

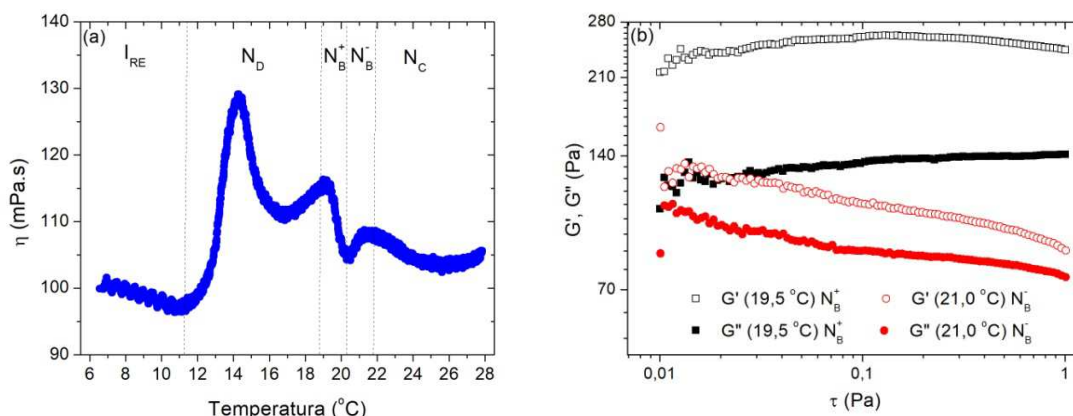
Concentração (wt %)	Temp. trans. de fases (°C)
25,60 KL/6,24 DeOH/68,16D <sub>2</sub> O	$I_{RE}^{(11,5)}$ $N_D^{(19,0)}$ $N_B^+^{(20,2)}$ $N_B^-^{(21,6)}$ $N_C^{(42,0)}$ $I$

Os ensaios reológicos foram realizados em uma plataforma modular Thermo Scientific modelo HAAKE® MARS II nos modos rotacionais e oscilatórios. Em todos os casos foram empregados o uso da geometria cone-plate, sensor de cisalhamento C35/2 Ti (gap 0,04, ângulo do cone 2,0° e raio do cone 17,5 mm). As curvas de viscosidade foram obtidas em função da temperatura no ciclo de aquecimento (0,4 °C/min), no modo rotacional, a uma taxa de cisalhamento fixa de 20 s<sup>-1</sup>. Os ensaios oscilatórios dinâmicos foram realizados em função da amplitude de tensão e da temperatura no modo oscilatório a uma frequência de oscilação fixa de 1,0 Hz.

## Resultados e Discussão

Neste trabalho a viscosidade efetiva da amostra foi avaliada em função da temperatura. A fase nemática biaxial positiva e negativa, aparece intermediária entre os dois nemáticos uniaxiais, representado na figura 1 (a). Perceba que, inicialmente a amostra na fase isotrópica tem sua viscosidade efetiva reduzida gradativamente como uma consequência do aumento da temperatura. Este comportamento é interrompido abruptamente com o início da transição  $I_{RE} - N_D$ . De acordo com a literatura, nas transições de fase nemáticas, flutuações nos graus de liberdade das moléculas dos constituintes básicos das micelas são responsáveis por promover modificações na forma da micela. O ganho de ordem orientacional

associada a tais transformações, bem como a ação das forças externas de cisalhamento, modificam as características do escoamento do meio. Uma competição é estabelecida entre as forças de cisalhamento, que atuam no sentido manter estáveis as linhas de escoamento, e as forças internas de que estão promovendo transformações no meio. Cessados as flutuações termodinâmicas do meio, a viscosidade efetiva, agora em um novo patamar no domínio da fase  $N_D$ , tende a se estabilizar. Nas proximidades das transições de fases  $N_D - N_B^+$  e  $N_B^- - N_C$ , novas variações nos valores de viscosidade efetiva são observadas. No intervalo térmico compreendido entre estas duas importantes transições de fase, observa-se ainda a formação de um evidente mínimo nos valores de viscosidade efetiva. Na literatura trabalhos recentes associados à determinação do índice de refração deste mesmo sistema liotrópico, identificaram no domínio da fase nemática biaxial uma importante mudança de sinal óptico (2013, W.S. BRAGA). De acordo com os autores, a mudança de sinal óptico  $N_B^+ - N_B^-$ , pode esta associada a modificações morfológicas da micela nemática. As variações de viscosidade aqui observadas colaboram neste sentido. Uma vez completadas as transições que envolvem as fases biaxiais, a viscosidade efetiva do meio nemático, agora na fase  $N_C$ , volta a exibir regularidade.



**Figura 01:** a) Viscosidade em função da variação da temperatura. b) Módulo de recuperação elástica ( $G'$ ) e módulo de dissipação plástica ( $G''$ ), determinados como função da amplitude da tensão de cisalhamento (varredura de amplitude) e da temperatura.

A viscoelasticidade da amostra foi analisada através de ensaios oscilatórios. Os valores do módulo de recuperação elástica  $G'$  e do módulo de dissipação plástica  $G''$ , determinados no domínio das fases  $N_B^+$  (19,5 °C) e  $N_B^-$  (21,0 °C) encontram-se ilustrados na figura 1 (b). Em ambas as mesofases  $G' > G''$  revelando discreta viscoelasticidade no domínio de pequenas amplitudes de tensão de cisalhamento ( $\tau < 1,0 \text{ Pa}$ ). Esta viscoelasticidade tem origem nas forças de repulsão Coulombianas intermicelares. O estiramento das micelas, provenientes das forças de cisalhamento também podem ser corresponsáveis por estes resultados. Note ainda que os valores de  $G'$  e  $G''$

registrados na fase  $N_B^+$  são maiores que os valores registrados na fase  $N_B^-$ . Esta diferença de comportamento viscoelástico é coerente com a hipótese de que as micelas nas fases biaxiais  $N_B^+$  e  $N_B^-$  possuem morfologias distintas e vai de encontro com os trabalhos de Braga e colaboradores (2013, W.S. BRAGA)

## Conclusões

A viscosidade das mesofases nemáticas varia significativamente nas temperaturas de transições de fase. Os picos de máxima viscosidade estão associados ao fato de que na ausência de campos eletromagnéticos externos os coeficientes de viscosidade do meio nemático convergem para valores efetivos numa configuração que se assemelha a  $\eta_2$  presentes nos trabalhos de Miezwicz. No domínio biaxial um  $\eta_{ef}$  mínimo é observado nos pontos onde a mudança de sinal óptico entre as fases  $N_B^+$  e  $N_B^-$  tem sido observada na literatura. Uma discreta viscoelasticidade efetiva também foi observada, sendo mais pronunciada na fase  $N_B^+$  e menos pronunciada na fase  $N_B^-$ . Ambos os resultados são coerentes com a hipótese de que as micelas nas fases biaxiais possuem morfologias distintas

## Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo suporte financeiro deste projeto.

## Referências

DE GENNES, P., & PROST, J. (1995). **The physics of lique crystals** (2a Edição ed.). Oxford: Oxford University Press.

ERICKSN, J. L. **Conservation laws for liquid crystals**. Trans. Soc. Rheol., 5, p. 23 – 34, 1961.

FIGUEIREDO NETO, A. M.; LIEBÉRT, L.; GALERNE, Y.; J. **Phys. Chem.**; 89; 3737 (1985).

LESLIE, F. M. 66). **Some constitutive equations for anisotropic fluids**. Quart. J. Mech. Appl. Math. , 19, p. 357- 370, 1966.

W.S. BRAGA. Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol–D2O mixture. **Journal of Molecular Liquids**. v. 187, p 20–23; 2013.