UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANDERSON REGINALDO SAMPAIO

ESTUDO DA VISCOSIDADE DINÂMICA NAS MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS: ESMÉTICA A, COLESTÉRICA E NEMÁTICA CALAMÍTICA

Este exemplar compreende a redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo Anderson Reginaldo Sampaio.

Maringá, 28 de março de 2003.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio José Palangana – presidente

Profa. Dra. Maria Regina Alcantara

Prof. Dr. Ronaldo Celso Viscovini

Maringá-PR., Março - 2003.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANDERSON REGINALDO SAMPAIO

Estudo da Viscosidade Dinâmica nas Mesofases Líquido-Cristalinas: Esmética A, Colestérica e Nemática Calamítica.

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antônio J. Palangana

Maringá, março de 2003

"Que os nossos esforços desafiem as impossibilidades. Lembrai-vos de que as grandes proezas da história foram conquistas do que parecia impossível."

(Charles Chaplin)

À minha esposa Margarete, pelo companheirismo, e aos meus pais, que apesar das dificuldades enfrentadas, jamais me privaram de uma boa educação e de um ensino público com qualidade.

Agradecimentos

Deixo aqui expresso os meus mais sinceros agradecimentos:

- ao Dr. Antônio José Palangana, por seu apoio, trabalho de orientação e sua incessante busca para o crescimento do *Grupo de Cristais Líquidos*;

- ao Dr. Ronaldo Celso Viscovini, por sua participação nos trabalhos realizados utilizando o sistema de aquisição de imagem digital;

- ao Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes, pela luta constante, junto ao desenvolvimento tecnológico/experimental do grupo;

- aos Doutores Luiz Roberto Evangelista e Manoel Simões, pelas discussões teóricas fundamentais ao andamento dos nossos trabalhos experimentais;

- ao Professor Perseu Angelo Santoro, por sua iniciativa em sintetizar o composto essencial à nossa pesquisa Laurato de Potássio;

- ao Dr. Ourides Santin Filho, pelas discussões relacionadas à estrutura química dos sistemas líquidos cristalinos;

- à Dra Rosangela Itri, e ao *Grupo de Cristalografia do IFUSP*, por estarem sempre abertos à realização de trabalhos de cooperação;

- ao departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pela infraestrutura de apoio a pesquisa;

- a CAPES e CNPq pelo financiamento deste trabalho.

Sumário

Resumo	**vii**
Abstract	**viii**
1 INTRODUÇÃO AOS CRISTAIS LÍQUIDOS	**1**
1.1 Mesofases Termotrópicas	3
1.1.1 Mesofase Nemática	4
1.1.2 Mesofase Esmética A (S_A)	6
1.1.3 Mesofase Colestérica (N^*)	6
1.2 Mesofases Liotrópicas	7
1.3 Objetivos	10
2 REOLOGIA	**12**
2.1 Viscosidade Dinâmica	13
2.2 Fluxo Newtoniano	14
2.3 Fluxo não-Newtoniano	16
2.3.1 Fluxo Pseudoplástico	18
2.3.2 Fluxo Plástico	21
2.3.3 Fluxo Dilatante	21
2.3.4 Fluxo Tixotrópico	22
2.3.5 Fluxo Reopéxico	25
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	**27**

3.1 A Natureza das Transições de Fase	28
3.2 Transições de Fase em Cristais Líquidos	30
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	**33**
4.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada	33
4.2 Reologia e Viscosidade.....	38
4.3 Sistemas Termotrópicos	40
4.4 Sistemas Liotrópicos.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	**46**
5.1 Viscosidade das Mesofases Termotrópicas	47
4.2 Viscosidade das Mesofases Liotrópicas	52
4.3 Energia de Ativação de Fluxo	57
CONCLUSÕES	**60**
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	**62**
ANEXOS - ARTIGOS	**66**

Resumo

Neste trabalho investigou-se, inicialmente, o comportamento da viscosidade dinâmica em função de parâmetros reológicos e temperatura nas proximidades da transição de fase esmética A – colestérica com característica de segunda ordem. Para tal finalidade, foram utilizados os compostos colestéricos: miristato (C_{14}), nonanoato (C_9) e caproato (C_6) da série homóloga dos n-alcanoatos de colesterila e as respectivas misturas binárias: C_{14} – C_9 e C_9 – C_6. Com base na teoria de campo médio, a medida em que o comprimento médio molecular é reduzido, a transição de fase esmética A - colestérica muda de primeira para segunda ordem. Os resultados mostraram que a viscosidade, nestes sistemas, aumenta com a redução do comprimento molecular médio. Num segundo momento, foram realizadas medidas de viscosidade nas vizinhanças das transições de fase: isotrópica - nemática calamítica (N_C) e N_C – hexagonal. Para este fim, a mesofase N_C foi obtida a partir de misturas liotrópicas: laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e água, e KL, cloreto de potássio (KCl) e água nas concentrações de interesse. Os resultados evidenciam que na substituição do decanol pelo sal (cloreto de potássio), um aumento nos valores de viscosidade da mesofase N_C é observado.

Abstract

The aim of this study was to investigate, initially, the behavior of dynamic viscosity as a function of reological parameters and temperature in the vicinity of smectic A – cholesteric phase transition with the second order characteristic. For this purpose, the following cholesteric compounds were used: myristate (C_{14}), nonanoate (C_9) and caproate (C_6) from the homologous series of the cholesteryl *n*- alkanoates and the respective binary mixtures: C_{14} – C_9 and C_9 – C_6. Based on mean field theory, as the mean molecular length is reduced, the smectic A – cholesteric phase transition changes from first to second order. The results showed that the viscosity, in these systems, increases with the reduction of the mean molecular length. In a second moment, viscosity measures were performed in the vicinity of the phase transitions: isotropic – nematic calamitic (N_C) and N_C – hexagonal. For this reason, the mesophase N_C was obtained from the lyotropic mixtures: potassium laurate (KL), decanol and water and KL, potassium chloride and water in the concentrations of interest. The results evidenced that the replacement of decanol with salt (potassium chloride) shows an increase in the viscosity values of the N_C phase.

Capítulo 1

I - INTRODUÇÃO AOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Entre as lembranças mais remotas que trazemos dos bancos escolares está a noção que a matéria se apresenta em três estados: sólido, líquido e gasoso. Tal quadro simplificado está, contudo, longe de construir uma descrição exaustiva. As substâncias chamadas cristais líquidos [1], quando aquecidas a partir da fase sólida, podem apresentar, antes de passarem para a fase líquida, uma ou diversas fases intermediárias, separadas entre si por mudanças bruscas, demarcadas por temperaturas de transição bem definidas e portadoras de características dos dois estados extremos. Não se confundem, portanto, com as conhecidas "regiões de transição gradual" que ocorrem, por exemplo, no caso dos estados pastosos das ceras.

A compreensão desse fenômeno requer uma revisão de conceitos aparentemente claros para todos. Na vida cotidiana, chamamos "sólido" a tudo que é duro e possui forma própria, e denominamos "líquido" ao que escorre e toma a forma do recipiente. Não obstante a seus méritos práticos, essas definições apresentam limitações. As estruturas moleculares do gelo e do vidro, por exemplo, são completamente diferentes, apesar de os dois materiais serem reconhecidamente "sólidos". No primeiro caso, as moléculas formam no espaço uma estrutura regular e altamente organizada denominada rede cristalina. Se aquecida, esta imponente arquitetura vai sendo sacudida cada vez mais pela agitação térmica, até desmoronar-se na temperatura crítica do zero grau Celsius. Ocorre então a fusão, ou seja, a passagem para a fase líquida, que apresenta grande densidade de moléculas

em perpétua agitação, sem a ordem posicional de longo alcance (translacional) que caracteriza a fase anterior.

O caso do vidro é muito diferente. Se pudéssemos obter um filme em escala molecular, veríamos que esse material apresenta muito menos agitação que a água. No entanto, se tomássemos como referência apenas um fotograma desse filme, veríamos nele uma estrutura molecular desordenada, muito mais próxima à da água do que à do gelo. Por causa da desordem posicional de suas moléculas, o vidro é considerado como um tipo de líquido que, por ser extremamente viscoso, praticamente não escorre.

A descoberta do *cristal líquido* ocorreu em 1888 quando F. Reinitzer [2] notou que o Benzoato de Colesterila a 145,5 °C não apresentava um ponto nítido de fusão, mas tornava-se um fluido turvo, passando para um fluido transparente apenas a 178,5 °C. Este acontecimento foi um passo inicial para a abertura de um novo campo de estudos que o físico alemão O. Lehmann [3] (1889) designou como sendo "*Cristais Líquidos*", uma vez que certas substâncias, principalmente as orgânicas, apresentavam fases intermediárias entre a fase líquida e a fase sólida. Lembrando de tais características Friedel [4] (1922) propôs a designação de substâncias *mesomórficas.* Em 1929 H Zocher [05] denominou as fases líquido-cristalinas de *mesofases.*

Nas mesofases, moléculas ou agregados de moléculas podem apresentar arranjos estruturais com ordem translacional, orientacional ou ambas. A denominação de cristal líquido para essas mesofases advém do fato delas possuírem propriedades de um líquido como fluidez, e de cristais, como

ordenamento molecular. Os cristais líquidos apresentam anisotropia óptica[1] e birrefringência, exibindo padrões ópticos característicos quando colocados entre dois polarizadores lineares de eixos perpendiculares.

As substâncias líquido-cristalinas são divididas em duas categorias, de acordo com o parâmetro principal responsável pelas transições de fase:

- As mesofases obtidas por aquecimento de uma substância sólida são denominadas *termotrópicas*. Os parâmetros relevantes no diagrama de fase destas substâncias são a temperatura e a pressão. Os materiais que apresentam esta essa característica são, em sua maioria, substâncias orgânicas constituídas por moléculas alongadas ou em forma de disco. Essas substancias são largamente utilizadas na confecção de dispositivos eletro-ópticos e sensores de pressão e temperatura.

- As mesofases obtidas pela mistura de um surfactante com propriedades anfifílicas, isto é, tanto hidrofílica como lipofílica, com outras substâncias, sendo pelo menos uma delas um solvente, são denominadas *liotrópicas* (liomesofases). Os principais parâmetros responsáveis pelas transições de fase em uma liomesofase são a temperatura e a concentração relativa dos componentes.

1.1 Mesofases Termotrópicas

Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar polimorfismo de fases, ou seja, o sistema passa por várias mesofases entre o sólido e o líquido isotrópico pela ação do calor. As transições de fase podem ser enantiotrópicas (quando a transição se dá tanto no ciclo de aquecimento

[1] Nos meios opticamente anisotrópicos a velocidade de uma onda é dependente da direção de propagação.

quanto no resfriamento), ou monotrópicas (quando a transição só é obtida no ciclo de resfriamento).

Apresentamos abaixo uma descrição sucinta de algumas mesofases termotrópicas

1.1.1 Mesofase Nemática

Um sólido cristalino exibe ordem posicional nas três dimensões. Podemos, ademais, imaginar sistemas que só exibam essa ordem em uma ou duas dimensões. Aqui, no entanto, consideraremos um tipo de cristal líquido, chamado nemático, cujas moléculas não têm essa característica, isto é, se dispõem em uma ordem posicional aleatória, semelhante ao que ocorre nos líquidos ordinários. Os cristais nemáticos escorrem como um óleo fino, mas, ao contrário deste e dos demais líquidos comuns, não são isotrópicos, ou seja, não possuem as mesmas propriedades em todas as direções. Eles podem ser orientados como um cristal, tornando-se por isso matéria-prima para a fabricação de mostradores de relógios digitais, nos quais consegue-se um efeito eletro-óptico (mudança dos algarismos visíveis) através da aplicação de fraquíssimos campos elétricos que mudam a orientação do nemático encapsulado entre eletrodos transparentes e polarizadores de luz.

Não é muito conhecida, porém, outra característica dos nemáticos: como um verdadeiro cristal, eles podem reter uma determinada orientação mesmo na ausência de campos externos. Isto indica a presença de um ordenamento de longo alcance que, como vimos, não é de natureza posicional. Que ordenamento é esse?

A chave do enigma é a seguinte: embora as moléculas permaneçam desordenadas do ponto de vista do grau de liberdade "translacional" (ou posicional), preservam um ordenamento parcial do ponto de vista de outro

grau de liberdade, chamado "*orientacional*". Este grau de liberdade suplementar advém da forma não esférica das moléculas, que podem ser alongadas ou achatadas, engendrando, neste último caso, os chamados nemáticos "*discóticos*" (figuras *1.1-a* e *1.1-b*). A ordem orientacional dos nemáticos decorre então do seu alinhamento em torno de uma direção média, como ocorre com palitos numa caixa. Tal direção preferencial, que quebra a isotropia do espaço, pode ser representado por um vetor, o diretor $\vec{n}$ (*figuras 1.1-c e 1.1-d*).

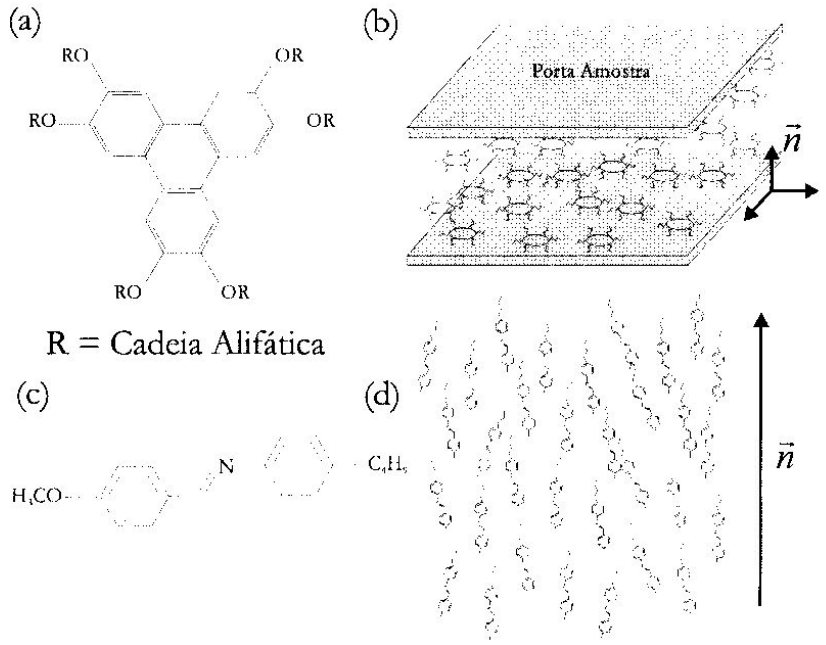

Figura 1.1: a) Representação da fórmula estrutural química dos cristais líquidos termotrópicos discóticos. b) Arranjo estrutural de uma mesofase nemática discótica. c) Representação da fórmula estrutural química do *N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline* (MBBA) composto que apresenta a mesofase nemática em temperatura ambiente. (d) Arranjo estrutural de uma mesofase nemática cilíndrica.

1.1.2 Mesofase Esmética A (S_A)

Nos cristais líquidos esméticos as moléculas estão arranjadas em camadas, isto é, com grau de ordem translacional. Nas camadas, os eixos moleculares se orientam preferencialmente ao longo de uma única direção. São conhecidos mais de dez tipos de mesofases que apresentam ordem esmética [06], com variação do ângulo entre o eixo molecular e as camadas, assim como o grau de ordem dentro da camada. Em particular, numa fase esmética A (figuras *1.2-a e 1.2-b*) os eixos longos moleculares são perpendiculares às camadas, ao longo de uma direção preferencial (diretor $\vec{n}$), com seus centros de massa distribuídos aleatoriamente dentro das camadas.

1.1.3 Mesofase Colestérica (N*)

Assim como na fase nemática, a mesofase colestérica também apresenta uma direção de alinhamento preferencial das moléculas especificada pelo eixo diretor $\vec{n}$. No entanto, este eixo diretor sofre um giro contínuo no espaço gerando uma estrutura helicoidal como ilustrado nas figuras *1.2-a* e *1.2-c*, onde cada plano do colestérico (N^*) tem as mesmas características que a fase nemática. A ausência de ordem translacional também confere razoável fluidez a essas mesofases. Historicamente a denominação colestérica foi conferida a esse tipo de mesofase, pois os primeiros materiais estudados que apresentam tal ordem foram os ésteres de colesterol.

As mesofases colestéricas apresentam dicroísmo por variação de temperatura, possuindo larga aplicação tecnológica principalmente na construção de sensores de temperatura, pressão e filtros ópticos. Esse fato é devido à variação do passo da hélice (distância entre os planos) provocada por variações de temperatura e pressão. Por exemplo, o passo da hélice do nonanoato de colesterila numa fase N*, nas vizinhanças da temperatura de

transição de fase N^* - S_A , pode variar de 2800 Å a 4000 Å com um decréscimo de menos de 2 °C em temperatura [07].

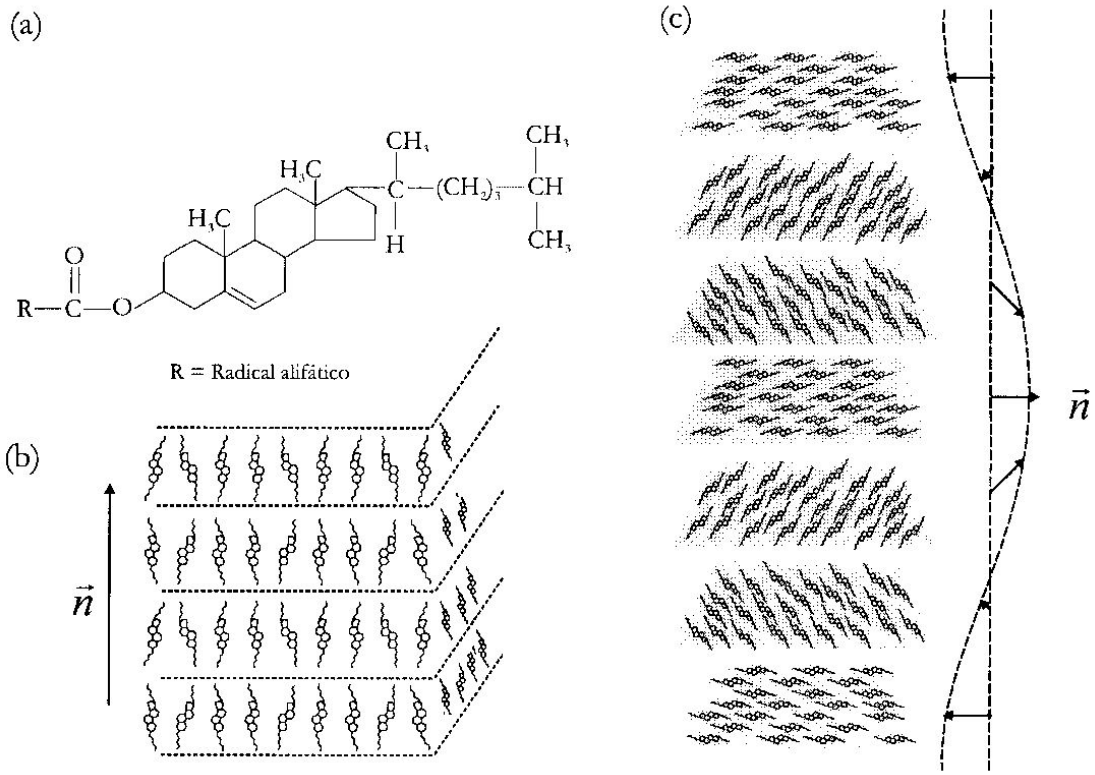

Figura 1.2: (a) Representação da fórmula estrutural química da série homóloga dos ésteres alifáticos de colesterol substituídos em n-alcanoatos. (b) arranjo estrutural de uma mesofase esmética A. (c) arranjo estrutural de uma mesofase colestérica.

1.2 Mesofases Liotrópicas

Apesar de popularizado pela proliferação de mostradores digitais em relógios, calculadoras, computadores, televisores, etc esse tipo de cristal liquido não é único. Em nossos trabalhos temos voltado nossas atenções cada vez mais para outro tipo, chamado "liotrópico", cujos constituintes não são moléculas individualizadas mas sim agregados de moléculas

(micelas) que quando sob ação de solvente apresentam um ordenamento, devido às interações entre seus constituintes e o solvente [08].

Eles são formam quando tentamos dissolver, em água moléculas que têm uma "cabeça" polar e uma cauda hidro-carbônica (cadeia parafínica). A cabeça exibe afinidade com a água, mas a cauda não. Por causa dessa "dupla personalidade", essas moléculas foram batizadas de anfifílicas.

Numerosas aplicações estão previstas para tais sistemas, desde a recuperação total do petróleo até a fabricação de sangue artificial. Aliás, as moléculas anfifílicas já estão incorporadas há muito em nosso cotidiano, uma vez que, são constituintes, por exemplo, de sabões e detergentes. Deixando de lado o papel desempenhado pelo material graxo, pode-se dizer, de forma simplificada, que a estrutura das moléculas anfifílicas permite entender o princípio que rege o ato de lavar: primeiro, as cadeias parafínicas do detergente dissolvem as matérias gordurosas; depois, a água se liga com a parte polar do detergente, carregando tudo.

Analisemos agora o caso mais simples, ou seja, uma mistura anfifílica e água. Na superfície das micelas, as cabeças polares formam uma espécie de invólucro protetor que evita o contato direto das cadeias parafínicas com a água. As soluções micelares são comumente isotrópicas, embora as micelas possam apresentar desvios importantes em relação à forma esférica. Alguns aditivos (sais, álcóois, etc) tendem a favorecer tais desvios, de modo que, em concentrações elevadas, levam à formação de bicamadas ou cilindros. As bicamadas podem ser infinitas formando estruturas lamelares, ou finitas constituíndo assim as estruturas micelares em forma de disco (figura *1.3*). Os cilindros por sua vez originam duas fases, uma em que os cilindros têm tamanhos finitos e outra de tamanho infinito que formam estruturas

hexagonais. Nos casos das bicamadas finitas (discos) e dos cilindros finitos temos a formação de ordem nemática [9, 10].

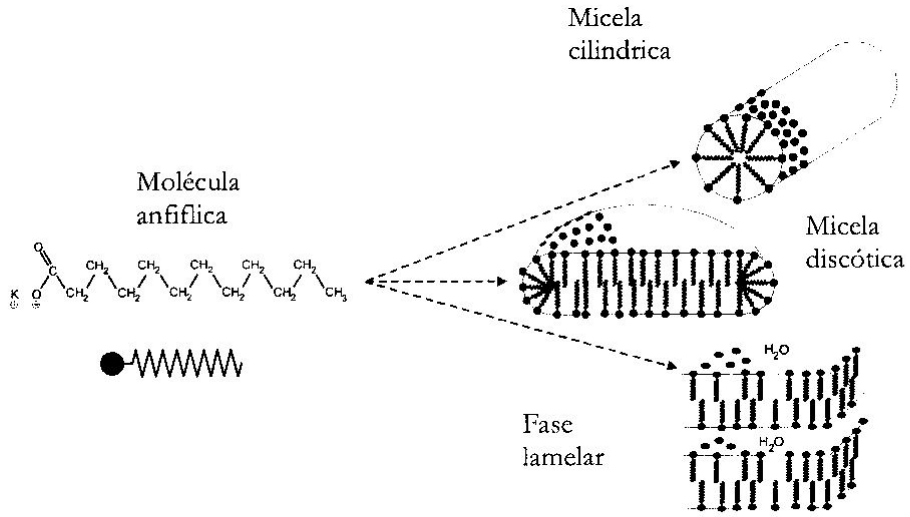

Figura 3. Estruturas micelares de mesofases liotrópicas. O desenho a esquerda representa em detalhe a estrutura de uma molécula anfifílica.

Estudos estruturais com o uso de raios-X estabeleceram de maneira clara que o comprimento de uma das dimensões da micela é semelhante ao de duas moléculas estendidas. No entanto, ainda não foi possível determinar de forma inequívoca as outras dimensões.

As mesofases nemáticas liotrópicas foram descobertas por *K. D. Lawson* e *T. J. Flautt* [8], numa mistura composta por água, surfactante sal e álcool. As características apresentadas eram muito semelhantes às nemáticas termotrópicas, principalmente em termos de orientação, quando em presença de campo magnético, e textura, quando observada em microscópio óptico.

1.3 Objetivos

A possibilidade da transição de fase esmética A – colestérica mudar de primeira para segunda ordem foi investigada tanto do ponto de vista teórico — teoria de campo médio — quanto experimental através de medidas de parâmetro de ordem, calor específico, calor latente, densidade e, particularmente viscosidade – uma vez que são poucos, ainda, os dados existentes. Neste sentido, direcionamos o presente trabalho com o objetivo de estudar o comportamento da viscosidade em função de parâmetros reológicos e temperatura nas proximidades da referida transição de fase. E com isto, determinar a magnitude da viscosidade e confrontar com outros parâmetros de interesse relacionados ao ponto de transição de segunda ordem.

Num segundo momento, objetivamos investigar o comportamento dos parâmetros acima mencionados no domínio da mesofase nemática calamítica obtida a partir de misturas liotrópicas laurato de potássio, decanol (cloreto de potássio) e água. Temos, ainda, por finalidade estudar a influência do cloreto de potássio, quando este substitui o decanol, sobre a magnitude da viscosidade.

No capítulo 2 apresentamos uma revisão sobre parâmetros reológicos de interesse de um fluido Newtoniano e não-Newtoniano. No capítulo 3 definimos transição de primeira e de segunda ordem, com ênfase sobre a transição de fase esmética A – colestérica. No capítulo 4 é descrita a metodologia experimental utilizada no presente trabalho, assim como os sistemas líquido-cristalinos estudados.

Finalmente, no capítulo 5, destacamos as conclusões do trabalho e encaminhamos algumas questões relacionadas com perspectivas futuras. A

maioria dos resultados aqui apresentados constam das publicações 38 e 42 (anexo 1).

Capítulo 2

REOLOGIA

Reologia é a ciência que descreve a deformação de um corpo sobre a influencia de uma tensão. "*Corpos*" neste contexto podem ser todos os sólidos, líquidos e gases.

Sólidos ideais deformam elasticamente. A energia requerida para a deformação é totalmente recuperada quando a tensão é removida. Fluidos ideais assim como os líquidos e gases deformam irreversivelmente – eles fluem. A energia requerida para a deformação é dissipada dentro do fluido sob a forma de calor e não pode ser recuperada simplesmente removendo a tensão.

Os corpos reais que encontramos não são sólidos ideais nem tampouco líquidos ideais. Os sólidos reais podem deformar irreversivelmente sob a influência de forças de magnitude suficiente. Como exemplo podemos citar o aço – um sólido típico – que pode ser forçado a fluir no processo de prensagem. Neste caso, as lâminas de aço podem ser prensadas assumindo diferentes formas, resultando assim nas partes de um automóvel.

Somente poucos líquidos de importância técnica ou prática possuem comportamentos aproximados aos dos fluidos ideais. A grande maioria dos fluidos mostra um comportamento reológico que pode ser classificado em algum lugar entre os líquidos e os sólidos: eles estão variando a extensão entre elástico e viscoso e podem ser chamados de "visco-elástico". Sólidos

podem ser sujeitados a algumas tensões, já os fluidos podem ser somente cisalhados.

2.1 Viscosidade Dinâmica

A viscosidade desempenha nos fluidos o mesmo papel que o atrito nos sólidos, isto é, as forças de coesão entre moléculas relativamente juntas. Este conceito é encontrado em problemas de escoamento de fluidos e tratado como uma medida da resistência que um fluido oferece a uma força de cisalhamento aplicada. Desta maneira, podemos observar nos líquidos que. com o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética média das moléculas, diminuindo em média o intervalo de tempo que as moléculas passam umas junto das outras, tornando as forças intermoleculares menos efetivas diminuindo assim a viscosidade.

Podemos buscar a causa microscópica desta força de atrito no comportamento microscópico das moléculas do fluido. Enquanto as moléculas de um fluido em repouso movem-se em todas as direções com igual probabilidade, as moléculas de um fluido em movimento tenderão a se orientar preferencialmente no sentido do fluxo, com velocidade média de arraste coincidindo com a velocidade do fluido.

Em um fluido ideal as moléculas são consideradas esferas rígidas e, por hipótese, não exercem forças umas nas outras exceto nas colisões elásticas. Como conseqüência, deveríamos esperar que uma força transversal de cisalhamento exercida sobre uma camada superficial de fluido, não pudesse ser transmitida para as suas camadas mais internas. Entretanto, ao passar de uma camada do fluido para outra, as moléculas se chocam transferindo momentum, pois saem de uma camada que tem uma certa velocidade de arraste e chegam a outra com velocidade de arraste diferente. O resultado final da passagem ao acaso das moléculas entre as camadas do fluido é

diminuir a velocidade média das moléculas das camadas que se movem mais rapidamente e aumentar a das camadas que se movem mais lentamente.

2.2 Fluxo Newtoniano

O fluxo newtoniano pode ser convenientemente explicado por meio de um simples modelo proposto por Isaac Newton [13]. Segundo ele, para entender a natureza da viscosidade nos líquidos, devemos supor duas placas sólidas planas, uma sobre a outra, com um fluído contínuo entre elas como mostra a figura *2.1*.

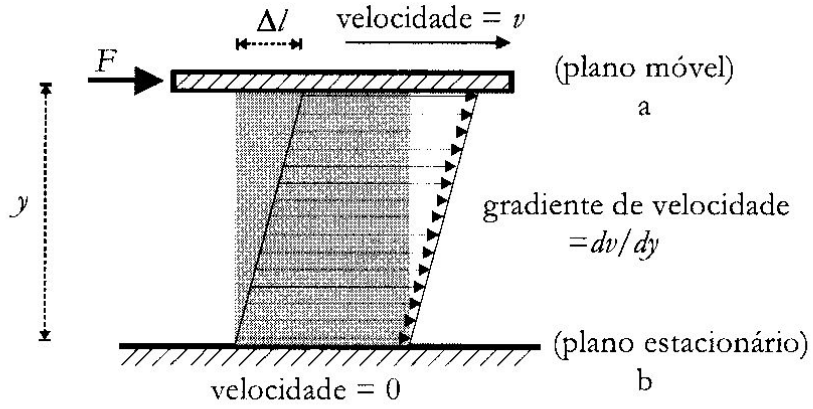

Figura 2.1: Modelo utilizado para ilustrar o fluxo de Newton.

Aplicando uma força constante a uma das placas (cisalhamento), a experiência mostra que ela é acelerada até atingir uma velocidade constante chamada velocidade terminal ou máxima. Se a intensidade da força aplicada for duplicada, por exemplo, a velocidade máxima também duplica. A velocidade máxima é proporcional à força aplicada. De acordo com Newton devemos imaginar que, durante o cisalhamento, o líquido entre as placas se separa em lâminas paralelas de espessura infinitesimal e o efeito da força aplicada é o de produzir diferentes velocidades entre as lâminas adjacentes. A lâmina adjacente à placa móvel se move junto a ela e a lâmina

adjacente à placa imóvel também permanece parada. O atrito entre as sucessivas lâminas adjacentes de espessura infinitesimal causa dissipação de energia mecânica e é o que causa a viscosidade no líquido (η). A taxa de mudança de velocidade no fluxo é dada por dv/dy, onde y representa a distância entre os planos a e b. Ela é usualmente conhecida como o gradiente de velocidade, que é igual à *taxa de cisalhamento* quando a força por unidade de área (F/A) é igual à tensão de cisalhamento. Na literatura a taxa de cisalhamento é denotada como $\dot{\gamma}$. O ponto sobre o gama indica que a taxa de cisalhamento é tempo derivativo da tensão causada por uma tensão de cisalhamento atuando sobre a camada laminar de líquido.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\frac{dl}{dy}}{dt} = \frac{\frac{dl}{dt}}{dy} = \frac{dv}{dy} \qquad \{2.1\}$$

A partir das observações realizadas com o experimento das placas descrito acima, por volta de 1840 Poiseuille e Stokes [11, 12], mostraram que para certos fluidos a taxa de fluxo viscoso é proporcional à tensão de cisalhamento e a seguinte relação é uma constante:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta}\tau\,, \qquad \{2.2\}$$

onde η é a viscosidade dinâmica do fluido e sua unidade de medida é o *Poise* [P].

Para um fluido ideal, o gráfico equivalente desta equação consiste de uma linha reta partindo da origem, com inclinação positiva formando um ângulo α com a horizontal (ver figura *2.2*). Qualquer ponto desta linha, conhecida como "*curva de fluxo*", define um par de valores para τ e $\dot{\gamma}$. Dividindo um

pelo outro temos um valor de η. Este valor pode então ser definido como a tangente do ângulo α. Devido à curva de fluxo, para um líquido ideal ser linear, a razão de todos os pares de valores τ e $\dot{\gamma}$ pertencentes a esta linha são constantes. Deste modo η não é afetado por mudanças de taxa de cisalhamento. Todos os líquidos em que esta afirmação é verdadeira são chamados "líquidos Newtonianos". Outro gráfico muito utilizado é o da viscosidade η versus a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, também conhecido como *"curva de viscosidade"*. Nele – como é mostrado na figura *2.2* - podemos visualizar de forma direta o comportamento da viscosidade em função da variação da taxa de cisalhamento.

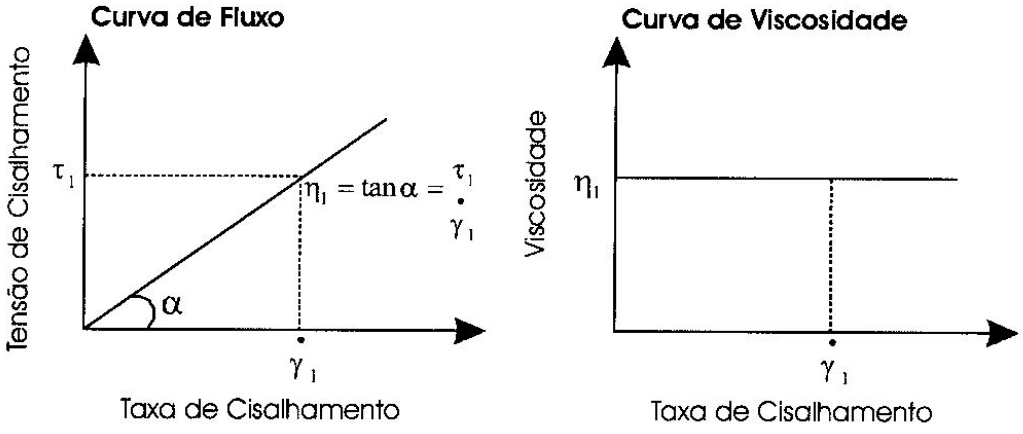

Figura 2.2: Curvas de fluxo e de viscosidade para um líquido Newtoniano.

São exemplos de fluidos que apresentam tais características reológicas os óleos minerais, betumem, melado, etc.

2.3 Fluxo não-Newtoniano

Depois da Primeira Guerra Mundial, evidências experimentais mostraram que a equação {2.2} não podia ser generalizada para todos os fluidos. As pesquisas de dois Americanos, Bingham e Green [14], sobre o fluxo de

tintas a óleo, e de alguns pesquisadores alemães sobre o fluxo de suspensões coloidais [15], mostraram a existência de uma classe de fluidos que exibem uma viscosidade dependente da taxa de cisalhamento. Dentro deste contexto, agora não é mais possível falarmos em termos de viscosidade, porque ela varia com $\dot{\gamma}$. Para qualquer valor de $\dot{\gamma}$ a proporcionalidade entre $\dot{\gamma}$ e τ pode ser representada por uma expressão que assemelha-se com a equação 2.2 [15]

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_{dc}}\tau, \qquad \{2.3\}$$

onde o fator de proporcionalidade é agora uma "*viscosidade dependente do cisalhamento* (η_{dc})", e ele é constante somente para este valor de $\dot{\gamma}$. Existem vários tipos de fluxo não-Newtonianos, os principais são mostrados na figura *2.3* [16].

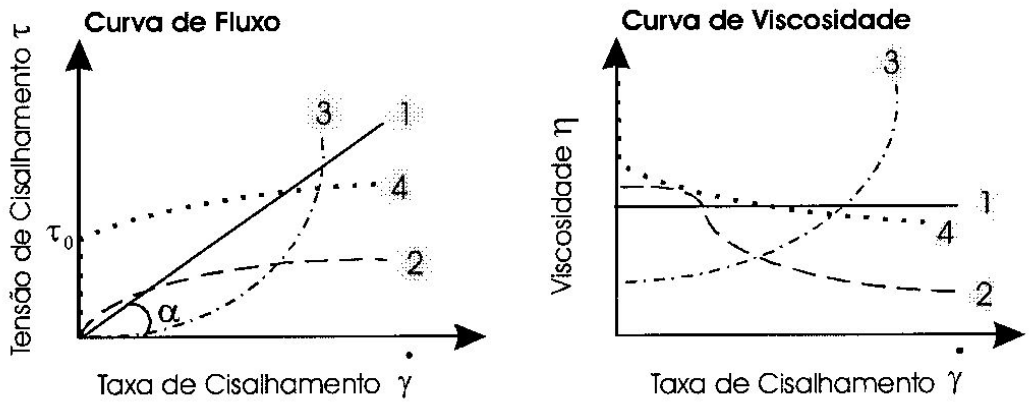

Figura 2.3: Vários tipos de comportamento de fluxo: (1) Newtoniano, (2) pseudoplástico, (3) dilatante e (4) plástico.

2.3.1 Fluxo Pseudoplástico

Os fluidos que apresentam fluxo pseudoplásticos sofrem uma diminuição da viscosidade toda vez que a taxa de cisalhamento é aumentada (*curva 2* figura *3*). Tecnicamente isto pode significar que para uma dada força de cisalhamento mais massa pode ser necessária para o fluxo, ou a energia pode estar sendo reduzida para sustentar uma dada taxa de fluxo. Este comportamento reológico recebe o nome de "*shear thinning*" (diluição de cisalhamento) [16] e é muito explorado pela indústria em geral, uma vez que este efeito está relacionado à espessura e a velocidade de revestimento das tintas em geral. Desta forma, graças à diluição de cisalhamento tintas são pulverizadas por pistolas de ar comprimido, pastas de dente são espremidas para fora de seus tubos e, ainda, maioneses são espalhadas pelo pão. É importante destacarmos algumas prováveis razões para o efeito de diluição de cisalhamento (figura *2.4*).

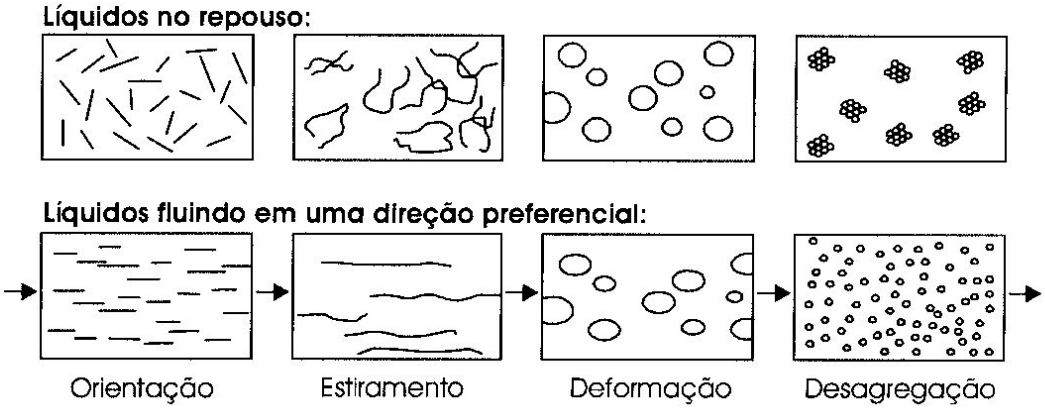

Figura 2.4: Dispersões em repouso e em fluxo produzido por uma tensão de cisalhamento.

Muitas substâncias líquidas consideradas homogêneas são de fato compostas de vários ingredientes: partículas de tamanho irregular, ou gotas de um líquido, são dispersas em outro líquido – como é o caso do cristal

líquido liotrópico; ou ainda soluções poliméricas com longas cadeias moleculares embaraçadas e entrelaçadas. O conjunto de todos estes materiais exibe uma ordem interna irregular e, conseqüentemente, é caracterizada por uma resistência interna de intensidade considerável em oposição ao fluxo, isto é, pela viscosidade.

Com o aumento da taxa de cisalhamento, as partículas como palitos de fósforo em suspensão no líquido tendem a girar, alinhando-se na direção do fluxo. Vários tipos de cadeias moleculares dissolvidas em uma solução podem desembaralhar, estirando e orientando-se por si só, paralelas à força direcional. O alinhamento molecular (ou das partículas) permite que as moléculas (ou partículas) deslizem mais facilmente umas sobre as outras. Partículas em forma de esfera podem deformar adquirindo a forma de um elipsóide, isto é, diminuir o diâmetro por mais tempo. O cisalhamento pode também induzir à quebra das protuberâncias irregulares existentes em agregados de partículas, ajudando com que as partículas desagregadas fluam mais rapidamente através de uma dada tensão de cisalhamento.

Para vários materiais líquidos o efeito da diluição de cisalhamento é reversível – muitas vezes com algum tempo de retardo – isto é, os líquidos readquirem sua alta viscosidade original quando o cisalhamento é lentamente diminuído ou é igualmente cessado: os vários tipos de cadeias moleculares voltam ao seu estado natural de não-orientação, as gotas deformadas retornam à forma de bola e os agregados reformam novamente a configuração Browniana.

Devemos ainda mencionar que a *diluição de cisalhamento* (ou comportamento de fluxo pseudoplástico destes líquidos) não é uniforme sobre todos os domínios de taxas de cisalhamento: para baixas taxas de cisalhamento o movimento Browniano conserva as moléculas ao acaso não aceitando os

efeitos iniciais de orientação, e faz com que os fluidos pseudoplásticos apresentem um comportamento similar ao Newtoniano, possuindo uma dada viscosidade η_0 independente da taxa de cisalhamento – comumente chamada de "viscosidade de cisalhamento zero". Para altas taxas de cisalhamento a orientação molecular (ou de partícula) pelo cisalhamento excede o efeito de desorganização do movimento Browniano e a viscosidade tende a aproximar-se assintoticamente de um nível finito constante η_∞: – comumente chamada de *"viscosidade de cisalhamento infinito "*. A partir deste ponto, aumentando-se a taxa de cisalhamento de cisalhamento, não ocorrerá uma maior diluição de cisalhamento, pois o sistema adquiriu uma perfeita orientação. As regiões de baixas e altas taxas de cisalhamento são chamadas de primeiro e segundo platores Newtonianos (figura *2.5*).

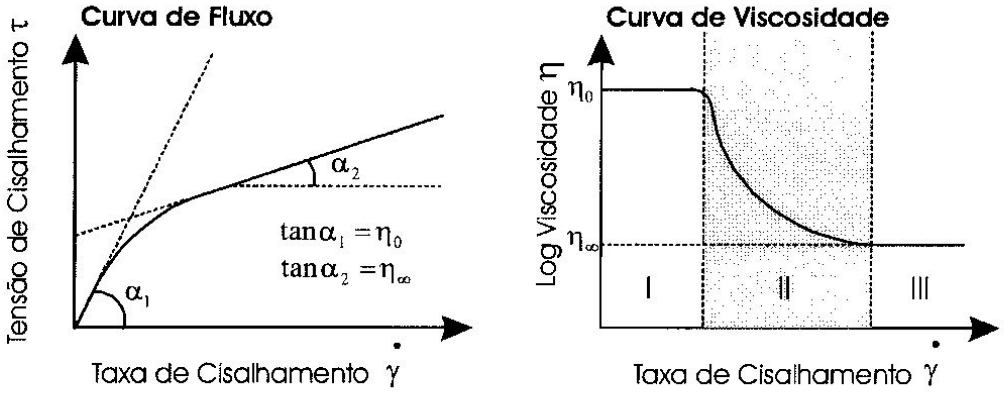

Figura 2.5: Dependência da taxa de cisalhamento dos fluidos pseudoplásticos. I → Primeiro platô Newtoniano: A viscosidade η_0 não depende da taxa de cisalhamento. II → Nesta região a viscosidade diminui como resultado da orientação das partículas. III → Segundo platô Newtoniano: A viscosidade η_∞ permanece constante independente de um aumento adicional de taxa de cisalhamento.

2.3.2 Fluxo Plástico

O comportamento reológico de um fluido plástico pode ser descrito de forma equivalente ao de um fluido pseudoplástico, mas com uma característica especial: a "*tensão limite*" [16]. Eles são geralmente dispersões que durante o repouso podem assumir uma configuração em rede, devido às suas forças de ligação intermoleculares/interpartículas (forças polares, forças de Van Der Waals, etc.). Estas forças são capazes de restringir possíveis mudanças posicionais de seus elementos de volume dando à substância uma característica de um corpo sólido, com uma viscosidade infinita η_∞ elevada. Se as forças externas que atuarem sobre ele, devido à tensão de cisalhamento, forem menores que as forças que dão forma à rede, estas tenderão a deformar tais substâncias sólidas elasticamente. Somente quando estas forças externas forem intensas o suficiente para superar as interações intermoleculares do sistema – ultrapassar o limite de tensão de cisalhamento chamado de "*tensão limite*" - então a rede colapsa, e seus elementos de volume podem agora mudar de posição irreversivelmente: as substâncias sólidas transformam-se em líquidos fluentes, apresentando uma diminuição em sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, apresentam diluição de cisalhamento (curva 4 da figura *2.3*).

2.3.3 Fluxo Dilatante

Existem outros tipos de materiais caracterizados por possuírem uma viscosidade dependente da velocidade: substâncias "dilatantes" aumentam sua viscosidade sempre que a taxa de cisalhamento aumentar (*curva 3* da figura *3*)[16]. Em outras palavras, quando tentamos aumentar a velocidade de revestimento para alguns tipos de *PVC*, o material torna-se mais duro. A resistência do material torna-se tão espesso a ponto da estrutura vir a trincar.

O comportamento de fluxo dilatante é encontrado, por exemplo, em suspensões altamente concentradas, nas quais as partículas sólidas são misturadas com líquidos . No caso da fabricação dos plásticos, após a matéria prima sólida (*plastisol*) ser densamente armazenada, uma quantidade de "*plasticizer*" é adicionada (o suficiente para preencher o vácuo entre as partículas). Partindo do repouso a suspensão é submetida a baixas taxas de cisalhamento. O "*plasticizer*" passa a lubrificar inteiramente as superfícies das partículas, facilitando assim suas mudanças posicionais, e fazendo com que a suspensão comporte-se como um líquido quando as forças são aplicadas.

A altas taxas de cisalhamento as partículas de *plastisol* distanciam-se umas das outras causando um aumento de volume geral. Então a quantidade *platicizer* não é mais suficiente para encher por muito tempo todos os vácuos e para manter as superfícies das partículas de *platisol* lubrificadas, o *pvc* torna-se mais viscoso.

A dilatância é um fenômeno raro de ser encontrado, até porque este comportamento de fluxo provavelmente complica em muito as condições de produção, lembrando que é freqüente a reformulação da receita dos produtos a fim de que ela seja reduzida.

2.3.4 Fluxo Tixotrópico

Este termo descreve um fenômeno reológico de grande importância industrial. Explicando de forma simplificada, ele está relacionado com um diferente complexo molecular (ou interação entre partículas) muito comum [16]. Para líquidos pseudoplásticos, a diluição produzida pela influência do aumento do cisalhamento depende principalmente de uma orientação molecular/partícula ou alinhamento na direção do fluxo que ultrapassa a desorganização das moléculas produzidas pelo efeito Browniano. Ao

reduzir o cisalhamento esta orientação é perdida, rapidamente retornando à configuração inicial.

Plotando a *curva de fluxo* de um líquido não-Newtoniano que não possuía tensão limite, em um processo consecutivo de aumento e redução uniforme da taxa de cisalhamento (curvas de subida e decida), existe uma tendência de que as curvas resultantes sejam super-postas, de tal forma que no topo elas se comportem como se estivéssemos vendo uma só curva. Isto é típico para muitas dispersões em que mostram não somente este potencial para orientação, mas também uma interação molecular/partícula dependente do tempo. Esta tendência conduz as ligações criando uma estrutura em rede tri-dimensional a qual é freqüentemente chamada de "gel". Em contrapartida estas ligações entre as partículas (ponte de hidrogênio ou ligações iônicas) são relativamente fracas, rompendo-se, fazendo com que a dispersão seja subjetiva ao cisalhamento sobre um período de tempo extenso. Desta forma quando a rede é desestruturada, a viscosidade cai com o tempo de cisalhamento, até que ela assintoticamente alcance o menor nível possível para uma dada taxa de cisalhamento constante.

Um líquido tixotrópico é definido por possuir capacidade de reorganização da estrutura assim como o gel (figura *2.6*), quando a substância é deixada em repouso por um extenso período de tempo. A mudança do gel para o estado de mínima viscosidade para uma dada taxa de cisalhamento é reprodutível qualquer numero de vezes. Neste contexto, iogurtes não são reversíveis, isto é não são tixotrópicos, devido ao fato de sua estrutura orgânica, não se recompor com o fim do cisalhamento.

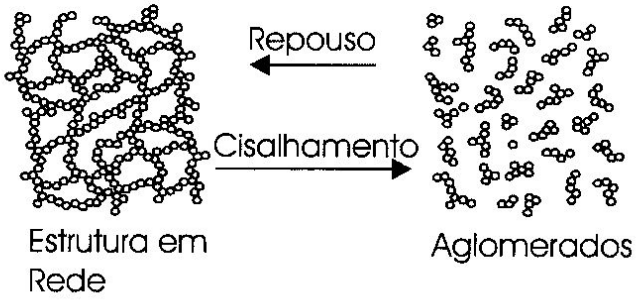

Figura 2.6: Interação de partículas em uma dispersão tixotrópica.

A figura *2.7* descreve a tixotropia na forma gráfica. Comparando as curvas de subida e descida, podemos verificar que ambas possuem comportamentos diferentes. A histerese agora encontrada entre essas duas curvas envolve uma área "*A*" que define a magnitude desta propriedade chamada tixotropia. Esta área tem dimensão de "energia" e está relacionada com o volume das amostras cisalhadas, indicando que a energia é utilizada para quebrar a estrutura tixotrópica.

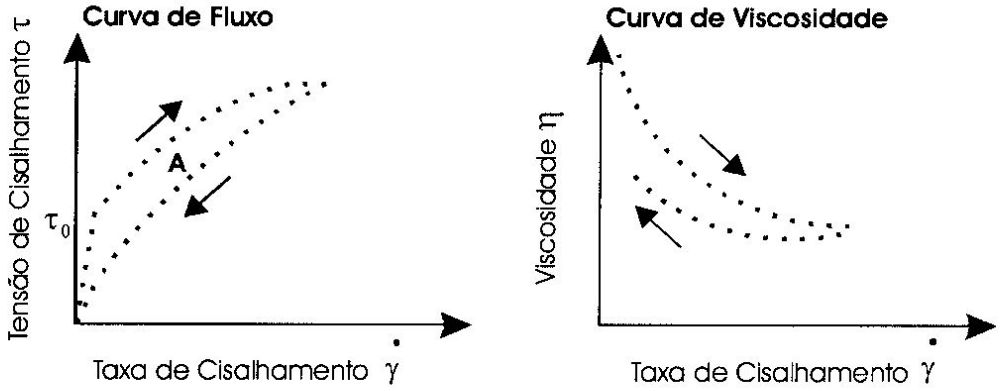

Figura 2.7: Comportamento reológico de um líquido que apresenta fluxo tixotrópico.

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma} = \left[Pa \cdot \frac{1}{s} \right] = \left[\frac{N}{m^2} \cdot \frac{1}{s} \right] = \left[\frac{N \cdot m}{s} \cdot \frac{1}{m^3} \right] = \frac{energia}{volume \times tempo}$$

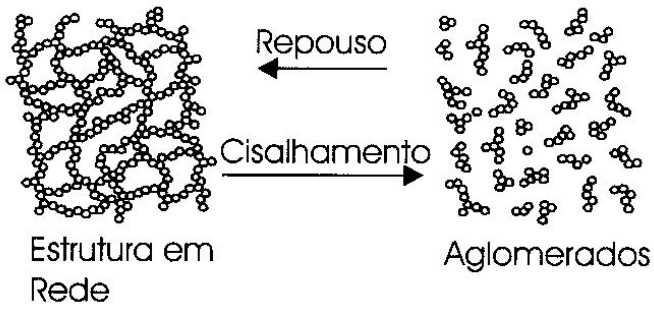

Figura 2.6: Interação de partículas em uma dispersão tixotrópica.

A figura *2.7* descreve a tixotropia na forma gráfica. Comparando as curvas de subida e descida, podemos verificar que ambas possuem comportamentos diferentes. A histerese agora encontrada entre essas duas curvas envolve uma área "*A*" que define a magnitude desta propriedade chamada tixotropia. Esta área tem dimensão de "energia" e está relacionada com o volume das amostras cisalhadas, indicando que a energia é utilizada para quebrar a estrutura tixotrópica.

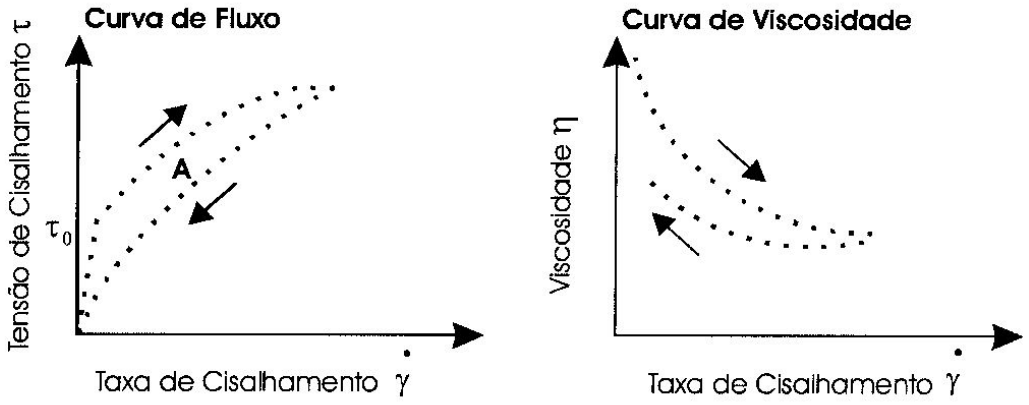

Figura 2.7: Comportamento reológico de um líquido que apresenta fluxo tixotrópico.

$$A = \tau \cdot \dot{\gamma} = \left[Pa \cdot \frac{1}{s} \right] = \left[\frac{N}{m^2} \cdot \frac{1}{s} \right] = \left[\frac{N \cdot m}{s} \cdot \frac{1}{m^3} \right] = \frac{energia}{volume \times tempo}$$

2.3.5 Fluxo Reopéxico

Líquidos com comportamento de fluxo reopéxico, (também conhecido como anti-tixotrópico) são caracterizados por um aumento de viscosidade relacionado com a duração do cisalhamento [16]. Quando permitimos que estes líquidos retornem ao repouso eles recuperam seu nível original de viscosidade (isto é, baixo). Líquidos reopéxicos possuem um ciclo infinito entre o tempo de cisalhamento (relacionado ao aumento de viscosidade) e o tempo de repouso (relacionado à diminuição de viscosidade). Reopexia e tixotropia são propriedades de fluxo opostas. Isto também pode ser visto no sentido da curva de histerese, isto é, quando a curva de subida é posicionada em relação à curva de descida. Líquidos reopéxicos apresentam um sentido anti-horário: A curva de descida volta acima da curva de subida. A tixotropia é um comportamento muito comum para muitos líquidos, entretanto um comportamento de fluxo realmente reopéxico é muito raro de ser encontrado visto que existe um grande numero de casos em que a histerese da curva de fluxo mostra um sentido anti-horário, e no entanto, os materiais não são realmente reopéxicos:

- Um aumento de viscosidade, como o resultado de uma duração prolongada do cisalhamento, poderá ser observado sempre que o líquido durante o período sofrer qualquer mudança de natureza físico-química. Neste caso essas possíveis mudanças são irreversíveis, e fazem com que o líquido não recupere seu estado original de viscosidade quando o mesmo atingir o repouso novamente. Uma forma simples de detectar tal problema encontra-se na curva de fluxo do líquido. Uma vez fixada a temperatura ao realizar sucessivos ciclos de subida e descida, se o material for realmente reopéxico, a histerese apresentada deverá ser idêntica.

- A curva de fluxo e a magnitude das histereses podem ser influenciadas pela escolha da taxa de aumento ou diminuição da velocidade do motor. Em cada ponto de medida, se o tempo de cisalhamento escolhido não for suficiente para alcançar um estado constante para a tensão de cisalhamento, então a taxa de cisalhamento aumentará antes que a tensão de cisalhamento correspondente seja alcançada. Como conseqüência à curva de subida estará abaixo da curva de descida denotando um comportamento reopéxico, que de fato não existe.

Capítulo 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Uma *fase* de uma substância é uma forma da matéria que é homogênea no que se refere à composição química e ao estado físico[17]. Assim, temos as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância, e temos também diversas fases sólidas, como as formas alotrópicas branca e vermelha do fósforo. É possível caracterizar uma fase considerando-se o grau de ordenamento das partículas constituintes (moléculas, por exemplo) da substância [18]. Neste caso, pode haver:

1. *Ordem translacional*: quando as partículas mantêm uma posição "fixa" relativa umas às outras;

2. *Ordem rotacional*: quando o movimento de rotação da partículas se dá em relação a uma direção média preferencial;

3. *Ordem orientacional*: está relacionado com a orientação média das partículas em relação a uma determinada direção preferencial;

Uma *transição de fase* é a conversão espontânea de uma fase em outra e ocorre numa temperatura característica a uma dada pressão. As transições de fase podem ocorrer, geralmente, devido a variações de pressão e ou temperatura, conforme a seqüência esquematizada a seguir:

fase sólida → fase líquida → fase gasosa

→ decréscimo no grau de ordenamento →

Um sólido cristalino possui, de acordo com o exposto acima, ordem translacional, rotacional e orientacional. Já um líquido não possui nenhum dos três tipos de ordenamento. A maioria das substâncias sofre uma transição simples de uma fase para outra, passando de um grau de ordenamento diretamente para a um outro, como a fusão do gelo, por exemplo.

Uma vez que um dos objetivos deste trabalho é o de investigar o comportamento da viscosidade próximo de regiões de transições de fase, iremos abordar neste capítulo algumas das teorias envolvidas. Primeiramente baseadas no ponto de vista termodinâmico, e em seguida a partir de uma extensão da teoria de Maier – Saupe proposta por McMillan.

3.1 A Natureza das Transições de Fase

Pelo que foi visto acima em uma transição de fase (fusão por exemplo) se adicionarmos calor (quase estaticamente) a um sólido cristalino, mantendo a pressão constante (e igual a um certo valor moderado), sua temperatura sobe até que ele finalmente se funda, convertendo-se em um líquido sem nenhuma das regularidades do cristal. Durante a fusão, a adição de calor simplesmente fundirá mais cristal fazendo com que a temperatura não volte a subir até que todo ele tenha sido fundido [19]. A temperatura em que ocorre a fusão (T_f) depende da pressão (P), e da quantidade de calor necessária para fundir um mol do cristal, também conhecido como *calor latente de fusão* (l_f).

O fenômeno acima descreve um processo muito importante chamado *transição de fase de primeira ordem*. Uma transição de fase de primeira ordem é marcada por uma singularidade em um dos potenciais termodinâmicos tal como a energia livre [20]. No caso de um fluido composto por N moles a *energia livre de Gibbs* (G) é definida por:

$$G(T,P,N) = U - TS^* + VP, \qquad \{3.1\}$$

onde S^* é a entropia, T a temperatura, V o volume, P a pressão e U a energia interna do sistema.

Escrevendo a energia livre de Gibbs molar, $\left(g = \frac{G}{N}\right)$:

$$g = u - Ts^* + Pv,$$

onde s é a entropia molar, v é o volume molar e u a energia interna molar, e sua diferencial é

$$dg = -s^* dT + vdP. \qquad \{3.2\}$$

Considerando que a função de Gibbs tem como coordenadas naturais T e P, sua diferencial é dada por

$$dg(T,P) = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T dP; \qquad \{3.3\}$$

desta forma comparando as equações 3.2 com 3.3:

$$-s^* = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \quad \text{e} \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T.$$

Neste contexto podemos observar que uma descontinuidade nas derivadas de primeira ordem da função de Gibbs define uma transição de fase como de primeira ordem, ocorrendo variações abruptas de entropia e volume. Conseqüentemente:

- um salto na derivada relacionada à entropia implica que a transição está associada a um calor latente *(l)* dado por:

$$l = T \cdot \Delta S^{*};$$

- um salto na derivada relacionada ao volume, produz uma variação abrupta da densidade, uma vez que

$$\rho = \frac{m}{v}.$$

Do ponto de vista termodinâmico, existem muitas transições de fase nas quais a entropia e o volume ao final da transição são os mesmos que no início. Estas transições são chamadas de *transições de segunda ordem ou contínua.* Apesar de, durante tais transições, não observarmos variações de volume e entropia, elas produzem variações finitas nas derivadas de segunda ordem da função de Gibbs e estão associadas a um calor latente $l = 0$ e a uma descontinuidade no calor específico a pressão constante:

$$C_P = T\left(\frac{\partial s^{*}}{\partial T}\right)_P.$$

3.2 Transições de Fase em Cristais Líquidos

Para determinar o grau de ordem orientacional da mesofase nemática, foi introduzido por V. Tsvetkov [23] um parâmetro de ordem microscópio (S), definido por:

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle,$$

onde θ é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou micela da mesofase nemática faz com o diretor $\vec{n}$ e $\langle\ \rangle$ representa uma média estatística sobre uma função de distribuição orientacional $f(\cos\theta)$. Para um alinhamento do diretor da mesofase nemática estatisticamente perfeito

$S = 1$ e para um completamente aleatório $S = 0$. Os valores de S para a mesofase nemática são intermediários e dependem da temperatura.

A partir da definição do parâmetro S, diversos experimentos têm sido realizados envolvendo a natureza de transições de fases em cristais líquidos tais como: medidas de calor latente, densidade, calor específico e anisotropia de susceptibilidade diamagnética.

Modelos teóricos fundamentados na teoria de campo médio têm descrito bem essas transições de fases, particularmente nos termotrópicos com a teoria de Maier – Saupe [24]. Esta teoria teve por finalidade estudar a transição de fase de primeira ordem nemática – isotrópica. Mais tarde, W. L. McMillan [25] estendeu -a para a transição de fase nemática (ou colestérica) – esmética A, prevendo que esta pode ser contínua (segunda ordem) ou descontínua, dependendo da razão entre as temperaturas de transição S_A - N^* e N^* - isotrópico (*I*). Esta razão foi definida como:

$$r = \frac{T_{S_A N^*}}{T_{N^* I}} = 0{,}87$$

e foi chamada de *temperatura reduzida* (*r*).

É oportuno ressaltar que a fase esmética Λ possui, além da ordem orientacional característica da fase nemática, ordem translacional (τ) associada ao fato de os centros de massa das moléculas estarem situados em camadas perpendiculares à direção média de alinhamento das referidas moléculas, representada pelo diretor $\vec{n}$. Neste contexto, foi introduzido ainda um parâmetro misto (σ) pela referida teoria para descrever o acoplamento entre as ordens orientacional e translacional presentes na fase esmética A.

Numa extensão do modelo de McMillan proposta por Lee e colaboradores [26], os resultados teóricos mostram que a energia associada ao ordenamento da fase esmética-A aumenta com o tamanho da molécula e *r*, com ocorrência de uma transição de fase contínua (segunda ordem) para $r < 0,88$ [25].

Do ponto de vista experimental, a possibilidade da referida transição de fase tornar-se de segunda ordem foi encontrada para valores de r entre 0,89 e 0,99 [27-29]. Nos sistemas colestéricos termotrópicos, medidas calorimétricas [30] realizadas em misturas de caproato (C_6), heptanoato (C_7) e nonanoato de colesterila (C_9) indicaram a possibilidade de uma transição contínua (segunda ordem) $S_A - N^*$ para valores de *r* no intervalo de 0,90 a 0,92. Além disso, medidas do grau de ordem orientacional e entálpicas em outras misturas de compostos termotrópicos mostraram que a transição nemática N - S_A podem passar de descontínua (primeira ordem) para contínua (segunda ordem) com a redução do tamanho molecular médio e $r < 0,89$ [31].

Nos cristais líquidos liotrópicos as transições de fases nemáticas uniaxiais – biaxial apresentam características de segunda ordem e as nemáticas uniaxiais – isotrópicas, fracamente, de primeira ordem.

Capítulo 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O uso de métodos experimentais para se estudar um determinado sistema – material, substância, etc. – constitui uma etapa importante em qualquer processo de pesquisa científica. Para que tenham validade, os resultados experimentais devem ser precisos e reprodutíveis. A precisão está relacionada com as técnicas (equipamentos) utilizadas nas medidas e a reprodutibilidade depende basicamente, da condição em que o experimento foi realizado. Particularmente no caso dos cristais líquidos, a reprodutibilidade também pode ser afetada pela qualidade dos componentes utilizados na preparação da mistura que dá origem à mesofase.

Esta parte do trabalho está relacionada com o que foi exposto acima, ou seja, com os métodos que empregamos para analisar as mesofases termotrópicas e liotrópicas contidas neste trabalho.

Utilizando um reômetro cone-plate, foi possível determinar o comportamento reológico, e a viscosidade, em função da temperatura, das amostras líquido cristalinas estudadas. Para verificar os resultados obtidos com o reômetro realizamos, também, observações ópticas, utilizando a técnica de microscopia óptica de luz polarizada.

4.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada é muito utilizada na identificação e no estudo das diferentes mesofases líquido-cristalinas, através da observação das diferentes texturas que estas fases podem exibir. O termo "textura" designa a figura de uma fina camada de cristal líquido observada

entre polarizadores cruzados de um microscópio de polarização (ver figura *4.1*)

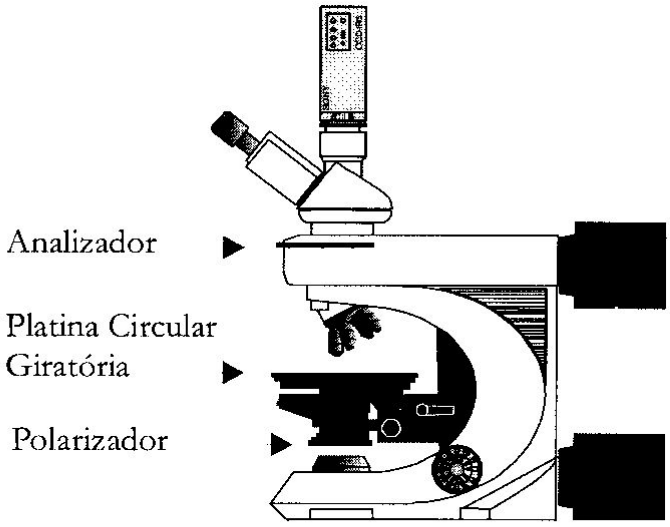

Figura 4.1: Representação esquemática do microscópio óptico de luz polarizada Leica DMLP acoplado a câmera CCD Sony DXC 107 A.

O microscópio óptico de luz polarizada difere do microscópio comum por possuir uma platina circular (graduada e giratória) e dois polarizadores. O primeiro, conhecido como *polarizador* (*P*), situa-se logo abaixo da platina e o outro, denominado *analisador* (*A*), localiza-se acima do sistema de lentes da objetiva. Quando estes polarizadores estão cruzados, nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador. As micro-fotografias das texturas obtidas pelo microscópio de polarização foram registradas e digitalizadas por uma câmera fotográfica digital "CCD" Sony modelo DMA-D2, cuja resolução é de 640×480 pixels.

Para a determinação das temperaturas de transição das fases termotrópicas, uma fina camada de amostra foi introduzida entre duas lâminas de vidro e colocadas em um termostatizador (ver figura *4.2*), acoplado a um banho

térmico *Heto DT1*. Já no caso liotrópico, as amostras foram introduzidas, por sucção, em capilares planos (microslides) com 200 μm de espessura interna, adquiridos da *Vitro Dynamics*. Depois de preenchidos, os microslides tiveram suas extremidades seladas com parafilme e foram colocadas no interior de um termostatizador. Este dispositivo consiste de um cilindro de cobre que pode ser conectado a um banho térmico (ou banho termostático), por meio do qual é possível controlar a temperatura da amostra. O cilindro é revestido com isolante térmico para minimizar a troca de calor com o ambiente. Colocado sobre a platina do microscópio de polarização, o termostatizador permite acompanhar as variações de textura da amostra em função da temperatura. Deste modo, é possível determinar as temperaturas de transição de fase associadas às mudanças nos padrões de textura.

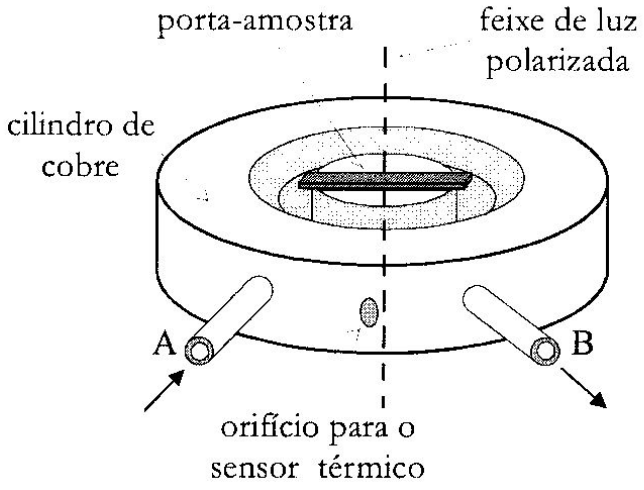

Figura 4.2: Termostatizador utilizado no controle da temperatura das amostras.

Uma vez obtidos os intervalos de temperatura nos quais ocorriam as transições de fase, realizamos novas observações das texturas efetuando, entretanto, uma variação lenta da temperatura nas proximidades das

transições, para melhor identificarmos as respectivas temperaturas. O sensor térmico utilizado tem precisão de 0,1 °C.

O reconhecimento das fases é feito comparando-se o padrão das texturas exibidas pela amostra com texturas existentes na literatura – ver figura *4.3*. Por meio da textura também é possível determinar as temperaturas de transição, defeitos e singularidades topológicas do diretor impostas por campos externos, etc.

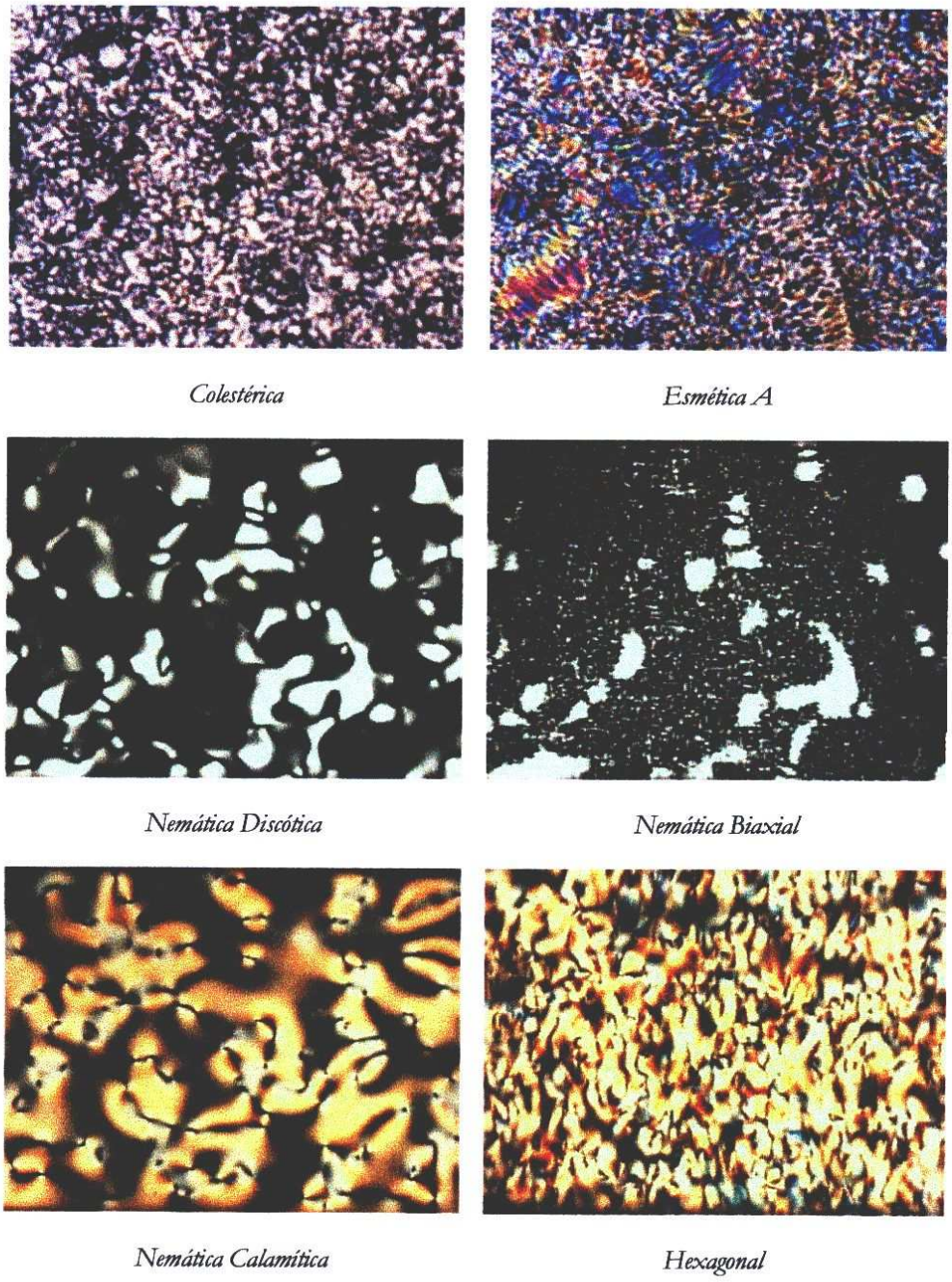

Figura 4.3: - Micro-fotografias obtidas via microscopia óptica de luz polarizada (aumento 50×). Os padrões de cores e formas, auxiliam na identificação das fases.

4.2 Reologia e Viscosidade

As medidas de viscosidade, bem como a determinação dos parâmetros reológicos contidos neste trabalho, foram obtidas utilizando-se um Rheômetro Digital Brookfield Cone/Plate modelo LV DV-III, (figura *4.4*) cujo princípio de funcionamento consiste em rotacionar o spindle (cone), que se encontra imerso no fluido de teste, através de uma mola calibrada (LV).

Figura 4.4: Rheômetro Digital Brookfield modelo LV DV-III.

A resistência que o fluido exerce contra o spindle é medida por um transdutor rotatório através da deflexão da mola calibrada. O domínio do referido equipamento é determinado pela velocidade rotacional, tamanho e formato do spindle (figura *4.5*), pelo recipiente em que se encontra o fluido e pelo fundo de escala do torque da mola. Na tomada de viscosidade com o Rheômetro LV DV-III duas considerações devem ser tomadas devido as baixas viscosidades:

- As medidas devem ser tomadas na faixa de 10% à 100% de torque em quaisquer combinações spindle/velocidade.

- As medidas devem ser realizadas sobre condição de escoamento laminar, nunca sobre condição turbulenta.

Deve-se a primeira consideração à precisão do equipamento, pois 1% de precisão na faixa a baixo de 10% de torque é um número relativamente grande comparado com a leitura do equipamento. A segunda consideração envolve a Mecânica dos Fluidos. Medidas com caráter reológico devem ser feitas sob condições de escoamento laminar [13, 15].

O escoamento laminar deve-se à tensão de cisalhamento dos fluidos. Para o sistema rotacional, isto significa que o movimento deve ser circunferencial. Quando a força de inércia do fluido se torna muito grande, o escoamento torna-se turbulento e o teste não pode ser feito sob estas condições, pois esta turbulência causa uma falsa leitura de viscosidade. No caso do Rheômetro LV DV-III, de acordo com o manual de operação do equipamento, o ponto aproximado de transição entre o escoamento laminar e o turbulento ocorrerá nos fluidos que possuam viscosidade acima de 15 cP, cisalhados com velocidades maiores que 60 PM.

As medidas de viscosidade, das amostras líquido-cristalinas investigadas neste tabalho, forão realizadas em função da temperatura e parâmetros reológicos submetidas a um regime de fluxo laminar. Neste caso, segundo M. M. Labes e colaboradores [32] a viscosidade dinâmica pode ser relacionada aos coeficientes de viscosidade de Leslie-Erickse [33-35] através da equação 4.1:

$$\eta = \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6). \qquad \{4.1\}$$

Numa transição de fase, os referidos coeficientes podem mudar de sinal e magnitude devido ao processo de reorientação do diretor.

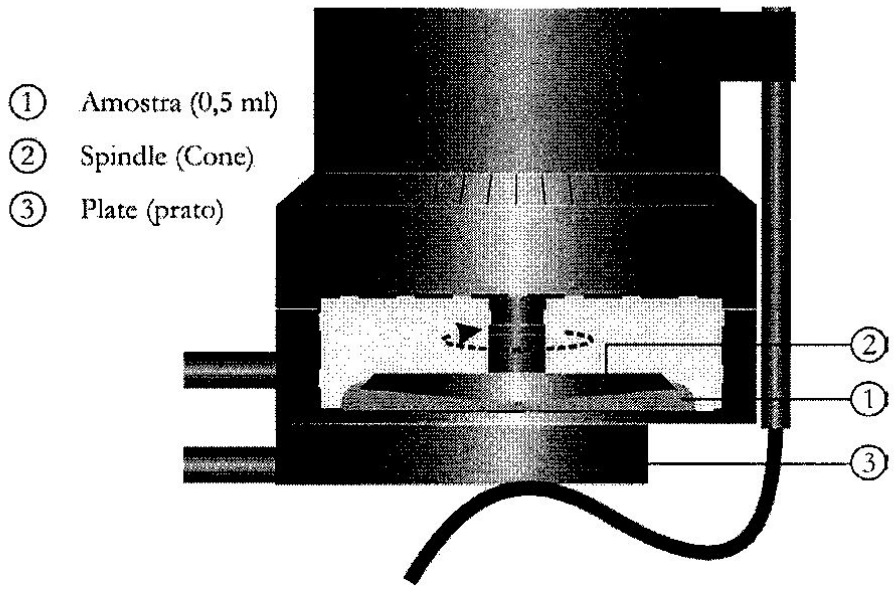

Figura 4.5: Representação esquemática da câmara porta amostra do reometro LV DV-III.

A calibração do referido equipamento é realizada a cada 12 meses pela empresa *Braseq*, e os valores de viscosidade apresentados são checados periodicamente utilizando óleo de silicone padrão *Brookfield.*

4.3 Sistemas Termotrópicos

Neste trabalho foram utilizados três compostos temotrópicos membros da série homóloga do *n-alcanoatos de colesterila*: *caproato* (C_6), *nonanoato* (C_9) e *miristato de colesterila* (C_{14}), todos adquiridos da *Sigma Chemical Company Ltda,* e recristalizados em acetato de etila. O uso destas abreviaturas está relacionado ao número de carbonos presentes no radical alifático das moléculas constituintes da série homóloga (figura *4.6*).

Através da utilização destas amostras realizamos, em um primeiro momento, análises de microscopia óptica, e num segundo momento medidas de viscosidade e do comportamento reológico das mesmas. Os

experimentos foram realizados nos compostos puros C_{14} e C_9 e nas misturas binárias de (C_{14} : C_9,) e (C_9 : C_6), nas concentrações de interesse.

R = Radical alifático

C_5H_{11} - Caproato de Colesterila
C_8H_{17} - Nonanoato de Colesterila
$C_{13}H_{27}$ - Miristato de Colesterila

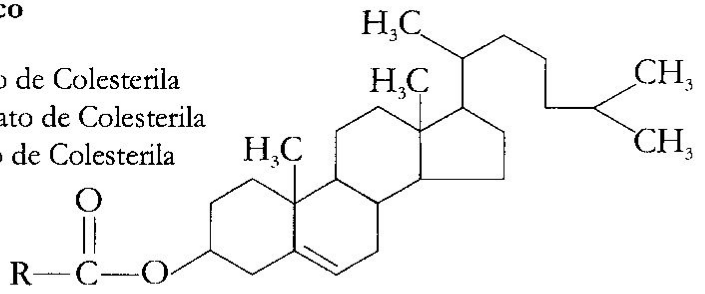

Figura 4.6: Representação da fórmula estrutural química da série homóloga dos ésteres alifáticos de colesterol substituídos em n-alcanoatos.

Segue abaixo um esquema representativo das fases existentes nos compostos utilizados:

- C_{14}: verifica-se enantiotropia nas mesofases. O esquema a seguir representa, da esquerda para a direita, o ciclo de aquecimento e, no sentido inverso, o ciclo de resfriamento:

$$\text{Sólido} \rightarrow \text{Esmético A} \rightleftarrows \text{Colestérico} \rightleftarrows \text{Isotrópico}$$

- C_9: verifica-se enantiotropia[2] na mesofase colestérica e monotropia na mesofase esmética A. O esquema a seguir representa, para a direita, o ciclo de aquecimento e, no sentido inverso, o ciclo de resfriamento:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Sólida} & \rightarrow & \text{Colestérica} & \rightarrow & \text{Isotrópica} \\ & & & & \downarrow \\ & & \text{Esmética A} & \leftarrow & \text{Colestérica} \end{array}$$

[2] Em função desta propriedade apresentada pelo referido composto realizamos todas as medidas de densidade e viscosidade no sistema termotrópico no ciclo de resfriamento.

- C_6: verifica-se enantiotropia na mesofase N^*. Neste composto não ocorre a fase S_A . O esquema a baixo representa, da esquerda para direita, o ciclo de aquecimento e, no sentido inverso, o ciclo de resfriamento:

Sólida → Colestérica → Isotrópica

Na preparação das misturas, a massa dos componentes foi determinada utilizando-se uma balança *Mettler Toledo AT 201*, com uma precisão de 0,01 *mg*. A composição das amostras estudadas bem como suas temperaturas das transições $S_A - N^*$ e $N^* - I$ são mostradas na tabela *4.1*. Após a pesagem, as misturas foram colocadas no interior de uma câmara de aquecimento (acopladas a um pequeno motor, que as faziam girar).

A homogeneidade das misturas foi obtida aplicando-se uma lenta taxa de aquecimento, a partir da temperatura ambiente até o ponto em que a fase torna-se isotrópica (~ 95 °C). Em seguida procedeu-se a diminuição lenta da temperatura até a cristalização da amostras.

Amostra	*Concentração (% mol)*		$T_{S_AN^*}$ (°C)	T_{N^*I} (°C)
C_{14}	100,0	0,0	79,20	84,25
$C_{14} - C_9$	81,5	18,5	76,60	84,25
C_9	0,0	100,0	72,65	88,45
$C_9 - C_6$	36,9	63,1	62,85	92,80

Tabela 4.1: composição, concentração e temperaturas de transição dos compostos estudados.

4.2 Sistemas Liotrópicos

Foram investigados neste trabalho 3 amostras liotrópicas, compostas pela mistura ternária de água com os compostos *dodecanoato potássio* (KL), o *n-decil-álcool* (DeOH) e o *Cloreto de Potássio* (KCl), nas respectivas concentrações de interesse (ver tabela 4.2). A concentração relativa de cada composto utilizado na preparação de cada amostra está relacionada à seqüência de fases apresentada pelo sistema (ver tabela 4.2). No caso da mistura KL/DeOH/H_2O (mistura 1), ela foi extraída da literatura [36]; já para as misturas a base de KL/DeOH/H_2O (misturas 2 e 3), elas foram extraídas do diagrama de fase exposto na figura 4.2. Este diagrama foi desenvolvido por A. A.Barbosa, [37].

O surfactante KL, também conhecido como *laurato de potássio* ($CH_3(CH_2)_{10}COO^-K^+$), foi sintetizado em nosso laboratório a partir do *acido láurico* (*Sigma*- $CH_3(CH_2)_{10}COOH$) através da neutralização com *hidróxido de potássio* (*Merk*- KOH) e purificado através de sucessivas recristalizações utilizando-se *etanol anidro* quente. O DeOH, também chamado de *decanol* ($C_{10}H_{21}OH$) foi adquirido comercialmente da *Sigma*. A água foi destilada e deionizada em nosso laboratório utilizando um sistema de purificação *Quimis*.

As massas de cada componente das misturas foram determinadas com precisão de 10^{-5}g em balança eletrônica. A mistura das substâncias realizou-se em tubos de ensaio (*pyrex*), previamente limpos e secos em estufa. Esses tubos possuem tampa de baquelita rosqueável com proteção de borracha, o que proporciona uma excelente vedação.

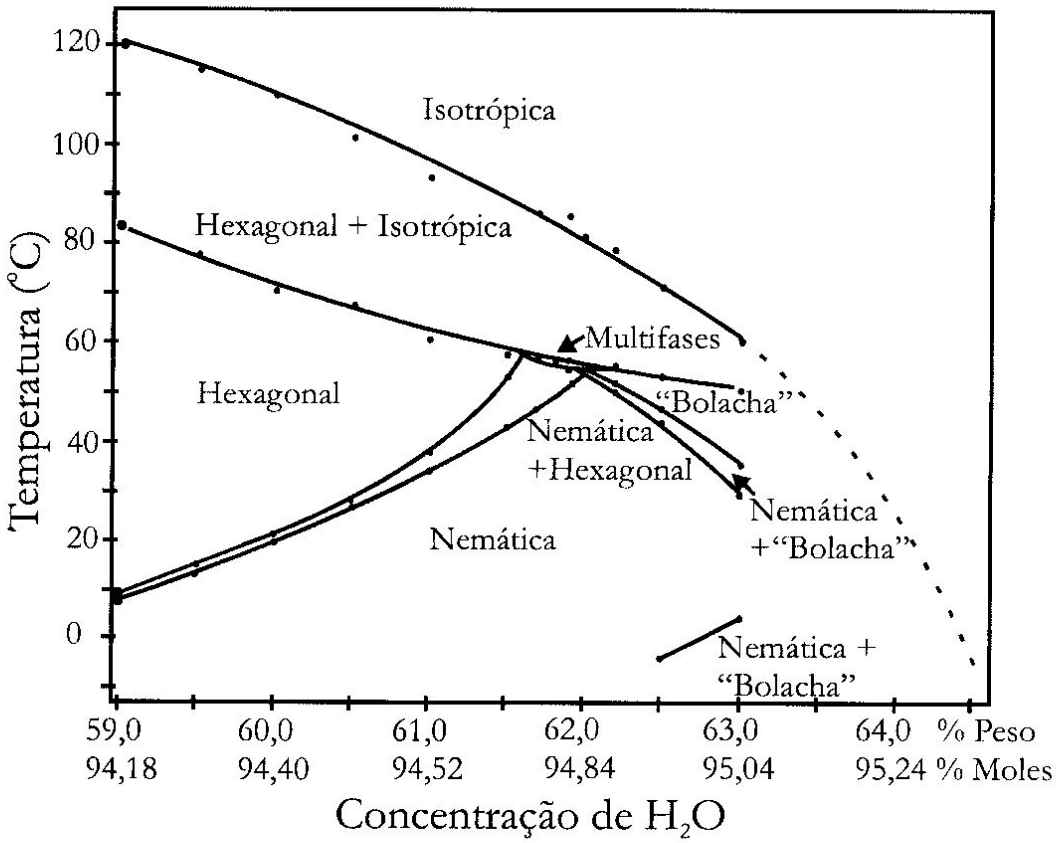

Figura 4.2: Diagrama extraído da referência [37], utilizado na localização da seqüência de fases a base de KL/KCl/H_2O.

O processo de preparação das amostras foi realizado à temperatura ambiente. Nos tubos de ensaios foram introduzidos uma certa massa de laurato de potássio. Um programa desenvolvido pelo grupo relaciona tal quantidade ao percentual desejado e calcula os demais componentes. A partir de então, os demais constituintes são adicionados. A água foi o último componente a ser introduzido. Os tubos foram então fechados e selados com parafilme, a fim de evitar perdas por evaporação e conseqüente alteração das propriedades do cristal líquido resultante. O processo de homogeneização das amostras ocorreu após vários ciclos de agitação e

centrifugação, utilizando-se um agitador e uma centrífuga a uma velocidade de aproximadamente 2000 rpm.

Mistura	*Composição*	*% em massa*	*% molar*	*Seqüência de fases °C*
1	KL	29,4	3,3	$I_{RE}\{16,0\} \leftrightarrow N_C\{55,0\} \leftrightarrow I$
	$DeOH$	6,6	1,1	
	H_2O	64,0	95,6	
2	KL	34,5	3,9	$N_C\{40,0\} \leftrightarrow H_\alpha$
	KCl	3,0	1,1	
	H_2O	62,5	95,0	
3	KL	36,3	4,3	$N_C\{41,0\} \leftrightarrow H_\alpha$
	KCl	3,2	1,2	
	H_2O	60,5	94,5	

Tabela 4.2: Composição relativa dos compostos utilizados na preparação das mesofases estudadas.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Trabalhos recentes [38, 39] realizados com compostos da série homóloga dos *n*-alcanoatos de colesterila, próximos das transições esmético-A (S_A) - colestérico (N^*) e N^* - isotrópico (I) mostraram, através de medidas de densidade e difração de raios X, que a natureza da transição passa de primeira ordem para contínua quando o tamanho molecular médio e a temperatura reduzida (definida como uma função da temperatura reduzida $r = T_{S_AN^*}/T_{N^*I}$ [25]) decrescem no sistema. Também foi mostrada nestes trabalhos a ocorrência de uma transição de fase S_A - N^* de ordem contínua para uma concentração de 65% de nonanoato (C_9) na mistura C_9 – caproato (C_6) (ver figura *5.1*) para o valor de $r = 0{,}92$.

Uma vez que estes resultados concordaram qualitativamente com a previsão teórica de McMillan, proposta por Lee e colaboradores [26], nos sentimos motivados a continuar estudando tal sistema. Dentro deste contexto realizamos as medidas de viscosidade em função da temperatura para alguns dos compostos utilizados em nossos trabalhos anteriores. Os resultados são discutidos em termos do comportamento da viscosidade nos domínios das fases isotrópica (I), colestérica (N^*) e esmética-A (S_A), da influência do cisalhamento junto ao sistema durante as transições de fase I - N^* e N^* - S_A e da energia de ativação de fluxo do sistema nas mesofases líquido-cristalinas.

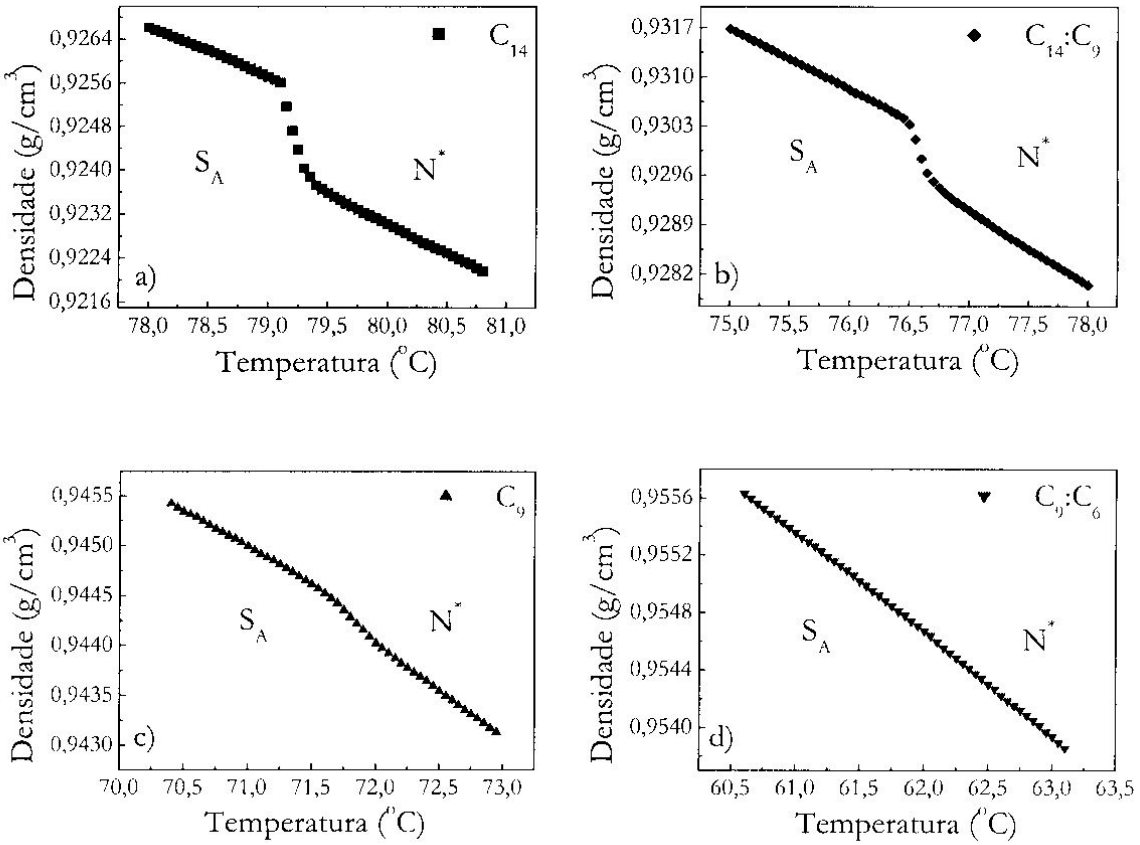

Figura 5.1: Densidade versus a temperatura próximo da temperatura de transição de fase S_A – N* para as amostras termotrópicas: a) C_{14}, b) C_{14} – C_9, c) C_9, d) C_9 – C_6.

No caso das misturas liotrópicas estudamos a influência da troca de álcool (*decanol*) por um sal (*cloreto de potássio*), junto ao comportamento da viscosidade, no domínio da fase nemática calamítica (N_C) e nas proximidades das transições de fase isotrópico reentrante (I_{RE}) – N_C e N_C - hexagonal (H_α).

5.1 Viscosidade das Mesofases Termotrópicas

Os resultados das medidas de viscosidade em função da temperatura para os compostos C_{14}, C_9 e para as misturas C_{14} - C_9 e C_9 - C_6 nas proximidades das transições de fase esmética-A (S_A) - colestérica (N^*) e , N^* - isotrópico

(*I*), são mostrados nas figuras de *5.2a* a *5.2d*. Os dados foram obtidos por meio de ciclos decrescentes de temperatura. Em cada ciclo a temperatura da amostra foi reduzida lentamente (~ 8 m^oC/s) enquanto a mesma era submetida a uma determinada taxa de cisalhamento constante.

Ao compararmos as sucessivas curvas, para cada amostra, podemos observar que os valores de viscosidade diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento nas fases S_A e N^* e permanecem constantes na fase *I*. Este fato está relacionado ao comportamento de fluxo não-Newtoniano apresentado pelo composto nas fases S_A e N^*, e Newtonianos na fase *I*.

Podemos ainda notar nas figuras de *5.2a* a *5.2d* uma diferença expressiva nos valores de viscosidade apresentados no domínio das fases S_A e N^* para cada composto. Na fase S_A a ordem translacional das moléculas do cristal líquido, (apresentado pelo fato delas estarem dispostas em camadas com o diretor perpendicular a elas) pode estar dificultando o cisalhamento. Na fase N^* a fluidez é facilitada pelo fato das moléculas possuírem ordem orientacional, estando organizadas em planos (cujo diretor sofre um giro contínuo no espaço gerando uma estrutura helicoidal) e apresentando assim ausência de ordem translacional. Outro fator importante a ser destacado nas figuras de *5.2a* a *5.2d* encontra-se nas proximidades das temperaturas de transição de fase N^* - S_A e N^* - *I*. Nesta região observamos a presença de máximos (picos), cujas amplitudes diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento.

Ao realizarmos uma análise quantitativa, nos valores de viscosidade apresentados pelas figuras de *5.a* a *5.d*, percebemos que a intensidade do pico na transição de fase N^* - S_A para o composto puro C_{14}, submetido a uma taxa de cisalhamento de 0,768 s^{-1} corresponde a $\eta_{dc} = 11{,}83 \times 10^3$ cP a uma temperatura reduzida de $r = 0{,}986$ (ver tabela 5.1). Por outro lado, à

medida que reduzimos o comprimento molecular médio, a intensidade dos picos de viscosidade apresentados na transição de fase N^* - S_A para a mesma taxa de cisalhamento, é aumentada para: η_{dc} = 13,44 × 10^3 cP na mistura C_{14} - C_9, η_{dc} = 14,36 × 10^3 cP no composto puro C_9 e η_{dc} = 26,23 × 10^3 na mistura C_9 - C_6 enquanto r diminui para 0,977, 0,956 e 0,918, respectivamente (Tabela *5.1*). Estes resultados são consistentes com medidas de difração de raios-X realizadas [39]. Nelas podemos observar, para as mesmas amostras da tabela 5.1, que a redução do comprimento médio da cadeia alquil e da temperatura reduzida r durante a transição de fase S_A – N^* faz com que ocorra uma redução entre as camadas esméticas. Este fato pode estar relacionado com o aumento da viscosidade, à medida que caminhamos para uma transição de segunda ordem.

Amostra	η_{dc} (cP): $\dot{\gamma}$ = 0,768 s^{-1}	$r = T_{S_AN^*}/T_{N^*I}$
C_{14}	11,83 × 10^3	0,986
$C_{14} - C_9$	13,44 × 10^3	0,977
C_9	14,36 × 10^3	0,956
$C_9 - C_6$	26,23 × 10^3	0,918

Tabela 5.1: Valores de viscosidade no pico de transição N^* - S_A, para uma taxa de cisalhamento de 0,768 s^{-1} e temperatura reduzida das amostras termotrópicas estudadas.

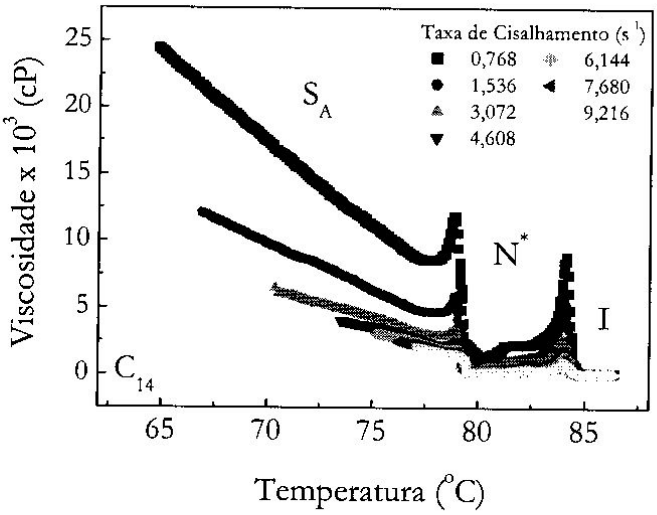

Figura 5.2a: Comportamento da viscosidade em função da temperatura para o C_{14}.

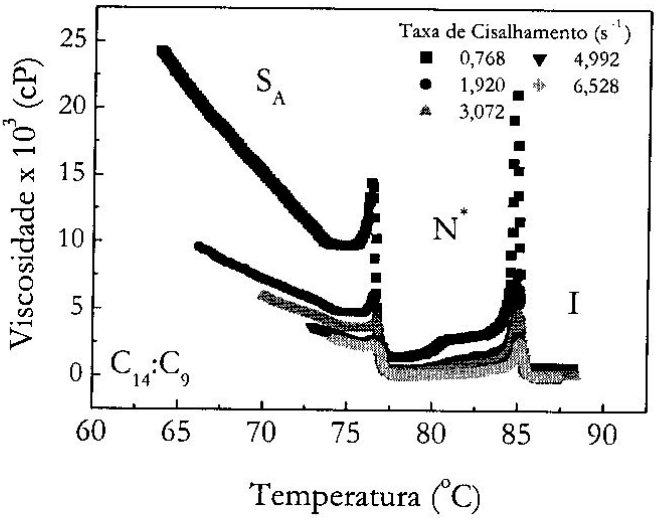

Figura 5.2b: Comportamento da viscosidade em função da temperatura para a mistura C_{14}:C_9.

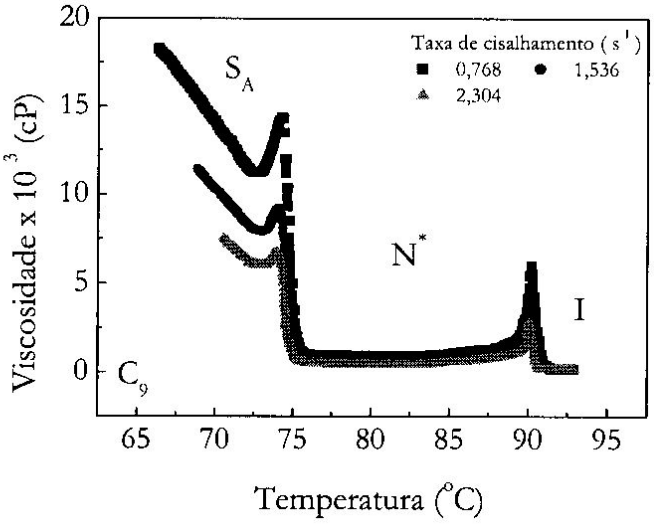

Figura 5.2c: Comportamento da viscosidade em função da temperatura para o C_9

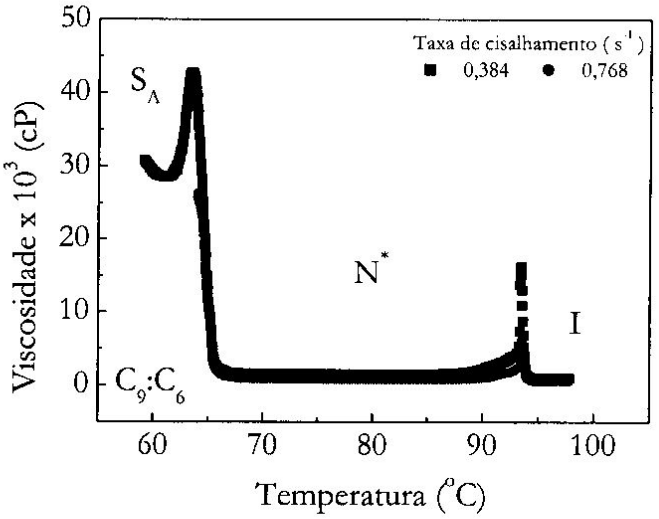

Figura 5.2d: Comportamento da viscosidade em função da temperatura para a mistura C_9:C_6

5.2 Viscosidade das Mesofases Liotrópicas

As curvas de fluxo e as curvas de viscosidade das amostras liotrópicas KL/DeOH/H_2O (mistura 1) e KL/KCl/H_2O (misturas 2 e 3) são mostrados nas *5.3a, 5.3b* e *5.3c* respectivamente (ver capítulo 4, tabela 4.2). Estes dados foram obtidos à temperatura de 25 °C. O procedimento experimental foi o mesmo para todas as amostras. Cisalhadas a partir do repouso as amostras foram submetidas a um aumento constante de 0,384 s^{-1} em sua taxa de cisalhamento a cada 10 s, até atingir uma taxa de cisalhamento máxima, determinada pelo tamanho e geometria do cone (*curva de subida*). Neste momento inicia-se a redução da taxa de cisalhamento com a mesma periodicidade (*curva de descida*).

Em todas as figuras nota-se um fraco comportamento de fluxo pseudoplástico. Esta característica pode ser observada através das curvas de viscosidade, uma vez que todas apresentam uma diminuição de seus valores em função do aumento da taxa de cisalhamento, e ainda um segundo platô-Newtoniano. Em todos as curvas de fluxo, observa-se uma pequena histerese, uma vez que as curvas de subida apresentaram-se ligeiramente abaixo das curvas de descida. De acordo com as discussões do cap. 2, esta histerese pode estar associada a um leve comportamento dilatante; Entretanto, não podemos deixar de lembrar que todas as misturas estudadas são compostas de KL/DeOH/H_2O e KL/KCl/H_2O, e portanto estão sujeitas a mudanças de ordem química, tais como a desidratação, o que de certa forma, pode induzir a um falso comportamento dilatante na amostra.

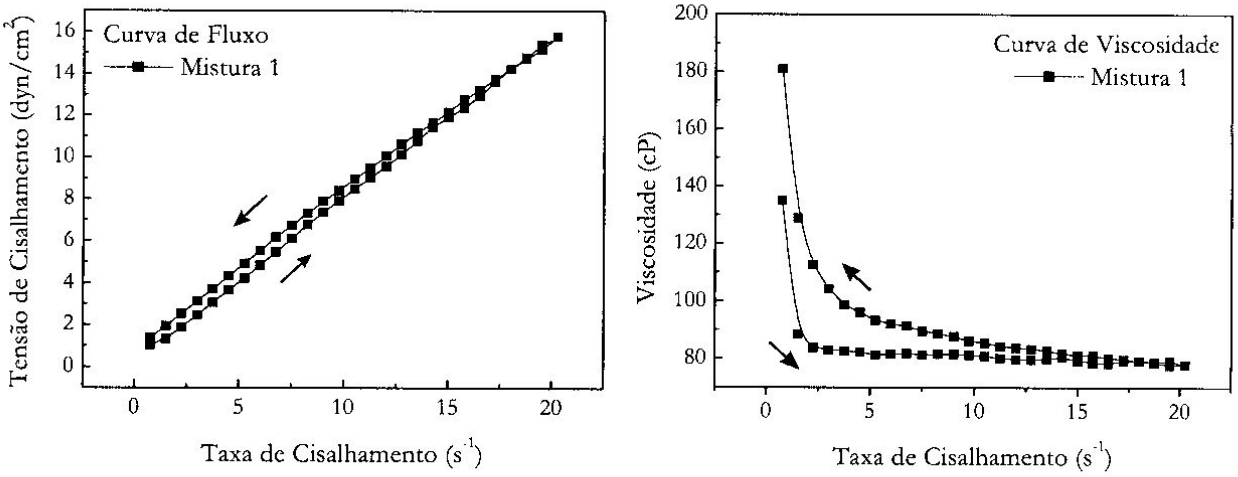

Figura 5.3a: Curvas de fluxo e viscosidade para a mistura 1.

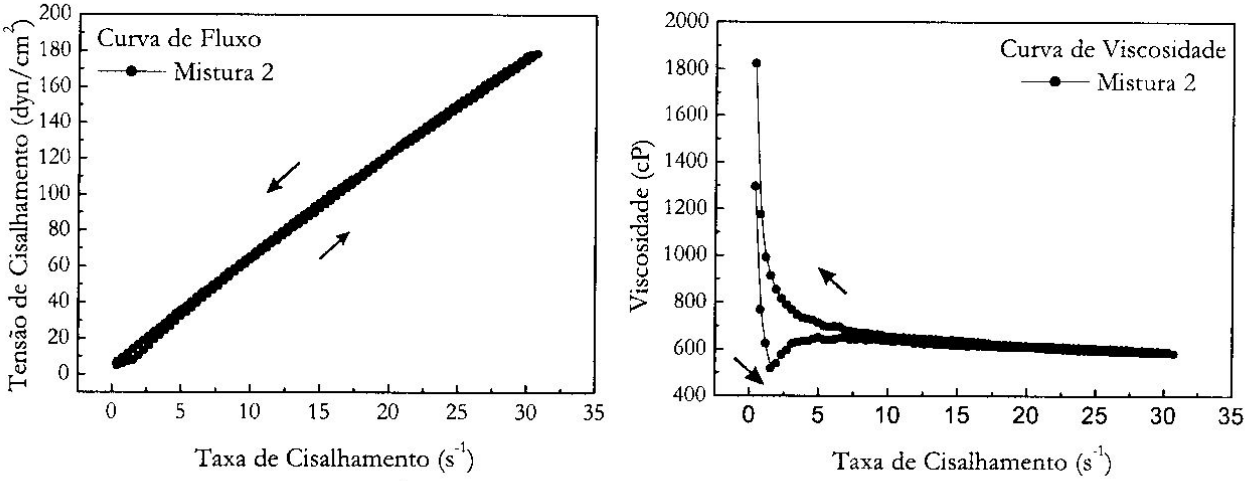

Figura 5.3b: Curvas de fluxo e de viscosidade para a mistura 2.

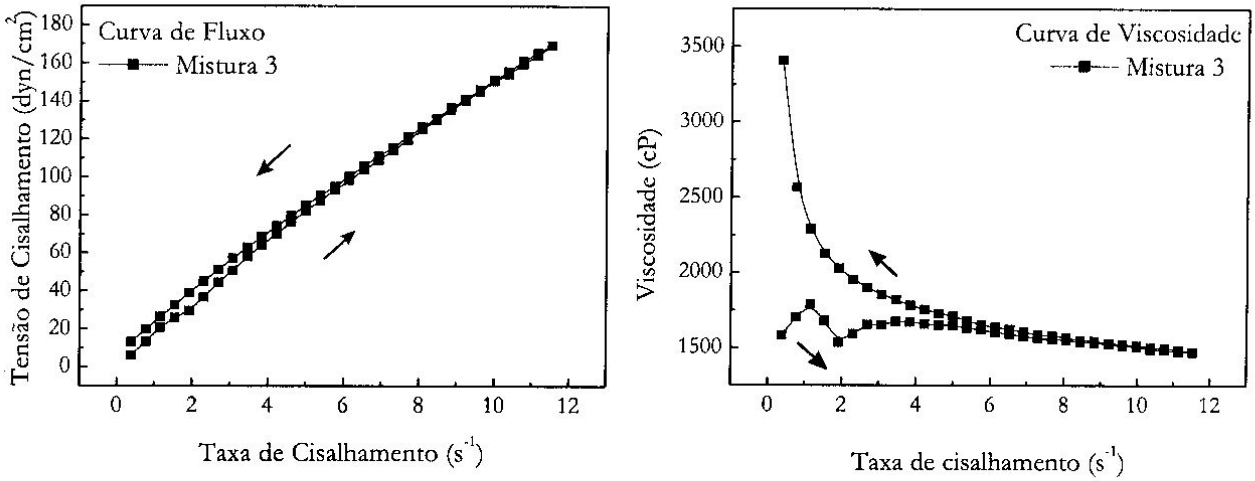

Figura 5.3c: Curvas de fluxo e de viscosidade para a mistura 3.

A figura *5.4* mostra o comportamento da viscosidade como função da temperatura (mistura 1) no domínio da fase nemática calamítica (N_C), e nas proximidades da transição de fase isotrópico reentrante I_{RE} - N_C. Os dados foram obtidos 15 min após cada temperatura ter sido estabelecida. Em cada temperatura a escolha da taxa de cisalhamento foi determinada a partir de uma varredura inicial, cujo parâmetro de escolha foi a correspondência com um torque próximo de 100%. Para esta taxa de cisalhamento a viscosidade encontra-se no domínio do segundo platô-Newtoniano e, de acordo com o que foi visto na seção 2.3.1, nesta região variações na taxa de cisalhamento não produzem mudanças significativas na viscosidade.

Neste intervalo de temperatura (~20,0 °C), o domínio de viscosidade se localiza em torno de: $65<\eta_{dc}<100$ (cP). As medidas foram repetidas e mostraram-se reprodutíveis. Assim como podemos observar na figura *5.4*, em escala de temperatura descendente, os valores de viscosidade aumentam nas proximidades da transição de fase N_C – isotrópica. M. M. Labes e colaboradores [32] realizaram medidas de viscosidade em um sistema liotrópico a base de decilsulfato de sódio (SDS)/DeOH/H_2O. O comportamento da viscosidade, observado pelos referidos autores, é similar aos nossos dados experimentais (ver figura *5.5*), particularmente, em termos de magnitude.

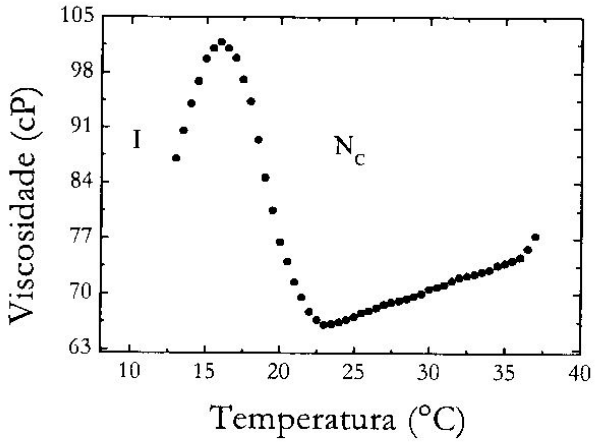

Figura 5.4: Comportamento da viscosidade × temperatura da mistura 1.

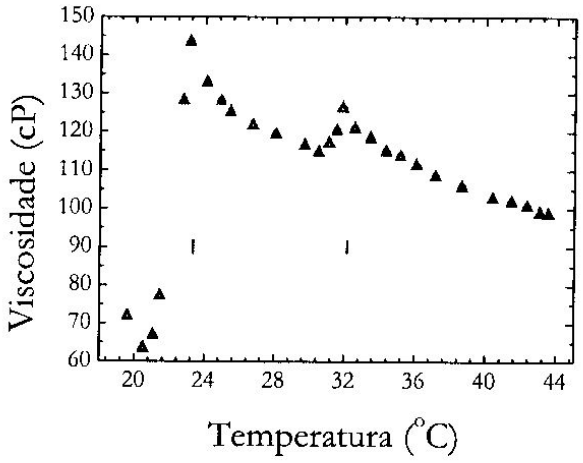

Figura 5.5: Figura extraída da referência [32]. Em escala de temperatura decrescente o primeiro pico representa a transição de fase isotrópico – N_C, na seqüência o segundo mostra a transição N_C – nemática discótica.

A figura *5.6* mostra o comportamento da viscosidade como função da temperatura apresentado pela mistura 2 (3,0% em peso de KCl) . Em escala decrescente de temperatura a partir de 35 °C até 10 °C, podemos notar um aumento nos valores de viscosidade (500>η>1000). Este sistema liotrópico passa para a fase hexagonal (H_α) em torno de 40 °C.

Na figura *5.7* plotamos os dados obtidos de viscosidade para a mistura 3 (3,2% em peso de KCl). Em escala decrescente de temperatura, podemos observar um aumento significativo nos valores de viscosidade, (4000 cP > η >1500) em um intervalo de temperatura similar, quando comparado à mistura 2.

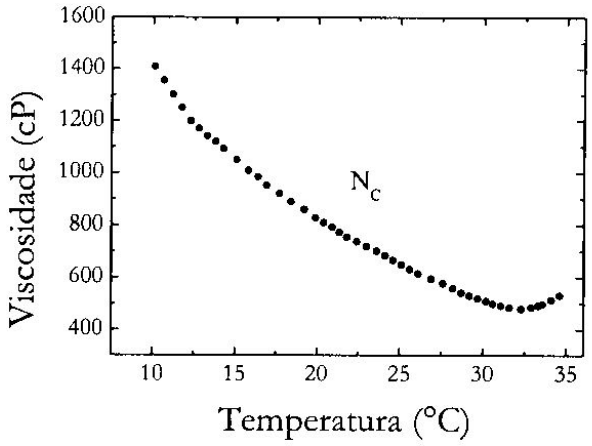

Figura 5.6: Comportamento da viscosidade × temperatura da mistura 2.

Em um diagrama de fases de misturas liotrópicas ternárias, aumentando-se a concentração de decanol, a curvatura da interface anfifílica diminui. Experimentos de espalhamento de nêutrons [40,41] mostram que o álcool se concentra na parte plana da micela.

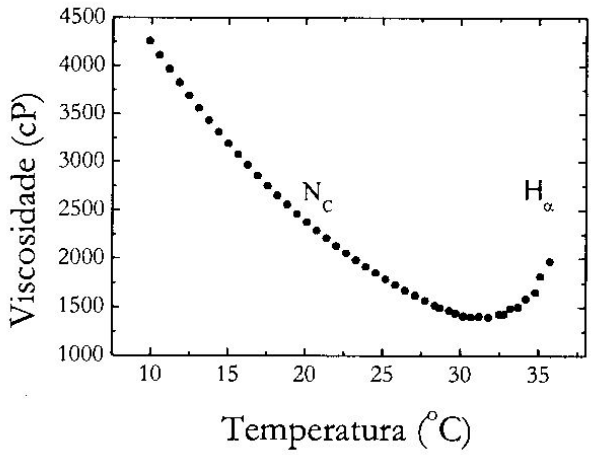

Figura 5.7 Comportamento da viscosidade × temperatura da mistura KL/3,16% KCl/H_2O (mistura 3).

Nas misturas 2 e 3 o decanol foi substituído por um sal (cloreto de potássio). Em função da presença do sal nestas misturas liotrópicas, está ocorrendo um aumento da contribuição iônica do sistema próximo à interface anfifílica – água [42]. Macroscopicamente as fases destes sistemas apresentam alta viscosidade. Como podemos observar na tabela 4.2, uma vez que as concentrações molares de laurato de potássio e de água das três misturas liotrópicas são similares, é possível que os valores elevados de viscosidade das misturas 2 e 3, determinados experimentalmente, sejam devido à substituição de DeOH por KCl [42].

5.3 Energia de Ativação de Fluxo

A partir dos dados de viscosidade apresentados nas seções 5.1, foi possível estimar a energia mínima necessária para colocar o sistema em movimento [12], também conhecida como *energia de ativação de fluxo* (E^*). A partir da equação 5.1 [43]:

$$\ln\eta = \frac{E^*}{RT} + A \qquad \{5.1\}$$

onde η é a viscosidade T, a temperatura absoluta R a constante universal dos gases, e A é uma constante. Na tabela 5.2 encontra-se uma estimativa dos valores de E^*, obtidos para a mesofase S_A de todas as amostras termotrópicas estudadas.

Amostra	E^* (Kcal/mol): S_A	η_{dc} (cP): N^* - S_A
C_{14}	8,4 – 20,2	$11,83 \times 10^3$
$C_{14} - C_9$	7,9 – 13,7	$13,44 \times 10^3$
C_9	7,6 – 11,1	$14,36 \times 10^3$
$C_9 - C_6$	4,96	$26,23 \times 10^3$

Tabela 5.2: Energias de ativação de fluxo no domínio da fase esmética- A, valores de viscosidade aparente no pico de transição N^* - S_A para uma taxa de cisalhamento de 0,768 s^{-1} e temperaturas reduzidas das amostras termotrópicas estudadas.

Conforme podemos observar na tabela 5.2, os resultados apontam para uma diminuição da energia de ativação de fluxo, relacionada com a diminuição do comprimento molecular e da temperatura reduzida *r*. Apesar destes dados serem preliminares, eles estão em acordo com os resultados do trabalho de Lee e colaboradores [26]. Neste sentido podemos relacionar o comportamento da E^* da fase esmética A com a energia associada ao seu ordenamento. De acordo com estes autores, a energia associada ao ordenamento da fase esmética diminui com o tamanho da molécula e *r*,

com ocorrência de uma transição de fase de contínua (segunda ordem) para $r < 0{,}88$ [25].

No caso liotrópico, a partir dos dados obtidos na seção 5.2, também foi possível realizar uma estimativa da energia de ativação E^* para a fase nemática. Os resultados foram calculados com base na equação 5.1 [43] e são mostrados na tabela 5.2. Observando a tabela 5.2 podemos notar que a substituição do álcool pelo sal provocou um crescimento da energia de ativação de fluxo.

Mistura		E^* [Kcal/mol]	η_{dc} [cP]:
		N_C	*25 °C*
1	KL/DeOH/H_2O	0,84	70
2	KL/3,00% KCl/H_2O	3,64	650
3	KL/3,2% KCl/H_2O	4,17	1790

Tabela 5.3: Energias de ativação de fluxo no domínio da fase nemática calamítica (N_C, valores de viscosidade a $T = 25$ °C).

Conclusões

Neste trabalho investigamos, num primeiro momento, o comportamento da viscosidade dinâmica nas proximidades da transição de fase esmética A – colestérica com característica de segunda ordem. Este estudo permitiu através de uma análise detalhada dos resultados experimentais, com ênfase sobre os parâmetros reológicos, avaliar a influência da redução do comprimento médio molecular sobre a magnitude da viscosidade.

Posteriormente, considerou–se medidas de viscosidades em misturas liotrópicas - laurato de potássio (KL)/decanol (DeOH)/água e KL/cloreto de potássio(KCl)/água - no domínio da mesofase nemática calamítica (N_C) e nas proximidades das transições de fases: N_C – isotrópico reentrante e N_C - hexagonal, respectivamente. Os resultados destes estudos mostraram que a viscosidade da mesofase N_C das amostras com KCl , realizadas à temperatura ambiente, são significativamente maiores que a viscosidade com relação à mesma fase da amostra com DeOH.

Foi também determinada a energia de ativação de fluxo nos sistemas termotrópico e liotrópico estudados neste trabalho. Os resultados mostraram, para os sistemas termotrópicos, que a energia de ativação de fluxo cresce em função da diminuição entre as camadas esméticas, provocada pela redução do comprimento molecular. No caso liotrópico a substituição do álcool pelo sal promoveu um aumento na energia de ativação de fluxo.

A continuidade da presente pesquisa, particularmente em sistemas liotrópicos, requer um cuidado especial no tocante ao domínio de temperatura. O fato do porta-amostra estar em contato com o ambiente facilita o processo de desidratação das misturas liotrópicas. Tal mudança - de natureza química - tem sua intensidade aumentada em função da elevação de temperatura, de modo a alterar o comportamento reológico dos sistemas liotrópicos. A solução desde problema está em estudo e será determinante para uma futura investigação do comportamento da viscosidade nas proximidades das transições de fases nemáticas uniaxiais-biaxial.

Referências Bibliográficas

[01] Larcerda, M., *Ciência Hoje,* (1987).

[02] Reinitzer, F., *Monatsch. Chem.,* **4**, 421 (1888).

[03] Lehmann, O., *Z. physik Chem.,* **4** 462 (1889).

[04] Friedel, G., *Ann. Phys.*, **18**, 273 (1922).

[05] Zocher, H. and Bierstein, V., *Z. F. Physik. Chem.,***142A**, 113 (1929).

[06] de Gennes, P. G., Prost, J., *'The Physics of Liquid Crystals",* 2nd ed., Clarendon, Oxford Press (1993).

[07] Collings, P. J. and Hird, M., "*Introduction to Liquid Crystals,* (Chemistry and Physics), Taylor and Francis, London (1997).

[08] Lawson, K. D. and Flautt, T. J., *Am. Chem. Soc.* **89**, 5489 (1967).

[09] Yu, L. J. and Saupe, A., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).

[10] Saupe, A., Boonbrahm, P., Yu, L. J., *J.Quimie Phys.* **80**, 7 (1983).

[11] Poiseuille, J., *Compt. Rend.* **112**, (1841).

[12] Stokes, G. G., *Trans. Cambridge Phil. Soc.,* **8**, 287 (1849).

[13] Sherman P., *Industrial Rheology,* London & New York Academic Press, (1970).

[14] Bingham, E. C., and H. Green, *Proc. ASTM,* **19,** 640 (1919).

[15] Fredrickson, A. G., *Princliples and Applications of Rheology*, Prentice-Hall, Inc. (1964).

[16] Schramm G., *A Pratical Approach to Rheology and Rheometry*, Gebrueder Haake (1994).

[17] Santoro P. A., Dissertação de Mestrado,(*UEM*), 2002.

[18] Atkins P. W., *Físico-Química,* LTC (1999).

[19] Morse P. M., *Termofísica*, Selecciones Cientificas, (1971).

[20] Callen, H. B., *Termodynamics and na Introduction to Thermostatistics*", 2nd ed., University of Pennsylvania (1985).

[21] Yeomans, J. M., *Statistical Mechanics of Phase Transition*, (1992).

[22] Binney, J. J., Dowrick, N. J., Fisher, A. J. and Newman, M. E. J., *"The Theory of Critical Phenomena"* (1992).

[23] Tsvetkov V., *Acta Physico and Kin*, **16**, 132 (1942).

[24] Maier, W., Saupe, A., *Zeitschrift fur Natur forschune.* A, **13**, 564 (1958); **14**, 882 (1959); **15**, 287 (1960).

[25] McMillan, W. L., *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1972).

[26] Lee, F. T., Tan, H. T., Shih, Y. M., Woo, C. W., *Phys. Rev. Lett.,* **31**, 1117 (1973).

[27] Alben, R., *Solid St. Commun.,* **13**, 1783 (1973).

[28] Johnson, D. L., Maze, C., Oppenhein, Z. and Reynolds R., *Phys. Rev. Lett.,* **34**, 1343 (1975).

[29] Thoen, J., Marynissen, H. and Vandael, W., *Phys. Rev. Lett.,* **52,** 204 (1984).

[30] Achard, M. F., Hardouin, F., Sigoud, G. and Gasparoux, H., *J. Chem. Phys.*, **65**, 1387 (1976).

[31] Palangana, A. J., Evangelista, L. R., Simões, M. and Jayaraman, S., *Liq. Cryst.,* **15**, 3, 377 (1993).

[32] Kuzma, M., Hui, W., and Labes, M. M. Labes, *Mol. Cryst.and Liq. Cryst.,* **172**, 211 (1989)

[33] Ericksen, J. L., *Arch. Rational Mech. Anal.*, **4**, 231 (1960).

[34] Ericksen, J. L., *Trans. Soc. Rheol.*,**5**, 23 (1961).

[35] Leslie, F. M., *Quart. J. Mech. Appl. Math.*, **19**, 357 (1966).

[36] Santoro, P. A., Pereira, J. R. D. and Palangana, A. J., *Phys. Rev. E.*, **65**, 057602 (2002).

[37] Barbosa, A. A., Dissertação de mestrado, *(UFSC)*, 1989.

[38] Duarte, E. L., Palangana, A. J., Itri, R., Sampaio, A. R. and Barbosa, A. A., *Eur. Phys. J. B,* **5**, 835 (1998).

[39] Duarte, E. L., Itri, R., Sampaio, A. R., Simões M., and Palangana, A. J., *Braz. J. Phys.* **32**, 2B (2002).

[40] Hendrikx, Y., Chavolin J., and Rawiso M., Colloid J., *Interface Sci*, **100**, 597 (1984).

[41] Hendrikx, Y., and Chavolin J., *J.Physique*, **10**, 1427 (1981).

[42] Sampaio, A. R., Fernandes, P. R. G., Simões, M., and Palangana, A. J., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.,* **359**, 269 (2001).

[43] Sakamoto, K., Porter, R. S., *Mol. Cryst. and Liq. Crist.*, **8**, 443 (1969).

Anexo - 1

ARTIGOS

Smectic A - Cholesteric Phase Transition Investigated By Small Angle X-Ray Diffraction and Viscosity Measurements

E. L. Duarte[1], R. Itri[1], A. R. Sampaio[2], M. Simões[3], and A. J. Palangana[2]

[1] *Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 - São Paulo, SãoPaulo, Brazil*

[2] *Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 - Maringá, Paraná, Brazil*

[3] *Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 86051-970, Londrina, Paraná, Brazil*

Received on 30 November, 2001

We have studied the influence of the mean molecular length on the nature of the cholesteric (N^*) – smectic A (A) liquid crystal phase transition for thermotropic compounds of cholesteryl myristate (C_{14}), cholesteryl nonanoate (C_9), and binary mixtures of $C_{14} - C_9$ and cholesteryl caproate (C_6) – C_9. Mesoscopic properties of these systems, as the distance between smectic layers in the A phase (d_A), the mean molecular length ($\bar{\ell}$) in the N^* domain, and the correlation length (ε), as well as changes along the $N^* - A$ phase transition, were determined from the X-ray diffraction data. The results show a decrease in A phase domain and an expansion of the N^* domain as the mean molecular length is diminished. Such effect induces a second order $A - N^*$ phase transition for a particular mixture of 63.1 mol% of C_9 and 36.9 mol% of C_6, evidenced by viscosity measurements in good agreement with previous density data.

I Introduction

The first (discontinuous) and second (continuous) order nature of the liquid crystal phase transitions have been the subject of many works along the last 30 years. In particular, the *Smectic A* (A) – *Nematic* (N) or cholesteric (N^*) phase transition was demostrated to be of either first order or second order, depending on the smectic layer thickness and the reduced temperature, according to McMillan's molecular model [1, 2]. The reduced temperature is defined as [1]: $r = T_{AN}/T_{NI}$, where T_{AN} and T_{NI} represent, respectively, the $A - N$ and $N-$Isotropic (I) phase transition temperatures, also known as McMillan ratio. In a extension of the McMillan's model proposed by Lee *et al.* [3], the theoretical results point out that the energy associated to the smectic ordering increases with molecular length and r, occurring a second order phase transition for $r \leqslant 0.88$. Several calorimetric measurements were performed on binary mixtures (where the molar ratio was varied between two different homologous liquid crystal molecules of distinct lengths) and showed that the reduced temperature can vary from 0.89 to 0.99 [4, 5]. In fact, calorimetric measurements performed by two of us on binary mixtures composed of cholesteryl palmitate (C_{16}), cholesteryl myristate (C_{14}), cholesteryl nonanoate (C_9) and cholesteryl caproate (C_6) [6] and C_9, cholesteryl heptanoate (C_7) and C_6 [7], that present a $A - N^*$ phase transition, gave evidence of a tricritical point around $r \simeq 0.90$ - 0.92. Recently, we have investigated the possible existence of a second order phase transition at $r \simeq 0.92$ for a particular mixture of $C_6 - C_9$ (63.1 mol% of C_9) through density measurements [8].

It is well known that the average correlation length (ε) in a second order phase transition diverges continuously in the vicinities of the transition. With a view of investigating the correlation length behavior in our systems, we extended the previous work [8] making use of the X-ray scattering technique to explore the values of ε within the N^* and A phases domain as well as along the $A - N^*$ phase transition. In this context, we have studied the same samples previously investigated [8] composed of pure C_9 and C_{14}, and binary mixtures of $C_{14} - C_9$ and $C_9 - C_6$. The mean molecular lengths (l_M) are displayed in Table 1, calculated from the molecular structure taking into account the molar ratio of the compounds employed in the mixtures. The molecular length of each compound was estimated as a sum of the cholesterol length (18Å) [9] plus a radical length given by Tanford's formula [10].

Table 1: Calculated mean molecular length (l_M), reduced temperature $r = T_{AN^*}/T_{IN^*}$ reported in [8] and d_A , $\bar{\ell}_{AN^*}$, determined by X-ray diffraction (see text for details).

	Concentration (mol%)		l_M	r	d_A	ℓ_{AN^*}
			(Å)		(Å)	(Å)
C_{14}	100.0	0.0	37.2	0.984[a]	33.5	40.0
$C_{14} - C_9$	81.5	18.5	35.9	0.975	32.0	38.1
$C_{14} - C_9$	63.5	36.5	35.0	0.968	31.0	37.3
C_9	0.0	100.0	30.9	0.954	27.3	33.2
$C_6 - C_9$	36.9	63.1	29.6	0.920	26.2	32.1

[a]The blue phase was observed between the N^* and A phases, in agreement with literature [17]. However, for simplicity due to its narrow domain, the blue phase was not accounted for in the reduced temperature definition.

The variation in concentration implies a change in the mean molecular length and plays an important role as a thermodynamical variable in the study of these systems. The X-ray data furnishes the distance between the smectic layers (d_A) in A phases and the experimental mean molecular length ($\bar{\ell}$) in N^* phases from the diffraction peak position, and ε from the diffraction line width, as shown below. In the literature, few investigations have been reported on the viscosity (η) values associated to the $A - N^*$ phase transition. In particular, Porter *et al.*[11] have carried out viscosity measurements as a function of temperature for cholesteryl myristate (C_{14}) in the A, N^* and I phases. The authors showed that the viscosities for both the cholesteric and smectic A phases present a non-Newtonian behavior with a sharp transition between the two mesophases.

II Experimental

II.1 Samples

Cholesteryl n-alkanoate homologous series C_{14}, C_9 and C_6 were obtained from Sigma and used without further purification. Calorimetric and X-ray scattering measurements were performed on C_{14} and C_9 and on three binary mixtures in the following concentrations: 81.5 mol% and 63.5 mol% C_{14} in the binary mixture of $C_{14} - C_9$ and 63.1 mol% of C_9 in the mixture of $C_9 - C_6$.

It should be remarked that only the C_{14} compound presents the crystalline, A, N^* and I phases at heating and cooling cycles. The other samples present monotropy in the A phase [6, 7]. Then, the samples were first heated up to the I phase in a fast way followed by a slower cooling procedure up to the A phase. When the latter was reached (without the appearance of a crystalline phase) the process was reverted, rising again the temperature. Such procedure permitted to acquire the $A - N^*$ phase transition data at both cooling and heating cycles.

II.2 Methods

The X-ray scattering measurements were performed by using a focusing camera in a 18 kW rotating anode X-ray generator (Rigaku-Denki) with $CuK\alpha$ (Ni filter, $\lambda = 1.5418$Å) radiation at 50kV× 200mA and an image plate detection system. Samples were acconditioned in sealed 1 mm-thick flat mylar windows, perpendicular to the incident X-ray beam, placed in a copper sample holder in which a temperature control was attached (Euro Control model PC-850A). Further, the sample holder was rotated during the X-ray data acquisition to avoid textures effects (preferential orientation) in the diffraction lines. Data acquisition of three hours was taken for each studied temperature and the temperature step was $2°C$ at both cycles. The spectra registered in the image plate were digitized using a Scanner model *STORM* 820 with a help of a *PC*-microcomputer.

The 2-D spectra were converted in 1-D (area integration) by using the "X-Ray" program [12], that showed to be an excellent software to analyse this type of image, furnishing the X-ray intensity ($I_{obs}(q)$) as a function of the scattering vector ($q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, where 2θ is the X-ray scattering angle). The total intensity was normalized by the exposition time and corrected by subtracting a parasitic scattering considered as the low scattering of the I phase. The position and width of the diffraction peak were obtained through fitting a Lorentzian function [13] to the experimental data as:

$$I_{obs}(q) \propto [\varepsilon^2 \cdot (q - q_c)^2 + 1]^{-1} \qquad (1)$$

where q_c is the peak position, and ε is the correlation length. From q_c, we obtain the distance between the smectic layers in the A phase: $d_A = 2\pi/q_c$; and the mean molecular length in the N^* phase [14]: $\bar{\ell} = 2\pi(1.229)/q_c$. The values of d_A and $\bar{\ell}$ presented in the current work, correspond to the mean values obtained at cooling and heating cycles due to their similarity.

Viscosity measurements as a function of the temperature near the $A-N^*$ phase transition were determined by means of a Brookfield Cone/Plate Rheometer model $LVDV-III$. The rheometer was calibrated with a standard oil of known viscosity. The sample temperature was controlled by a $HetoCB8-30E/DT-1$ circulating temperature bath, ensuring that the temperature readings were stable at 0.01 K. A cooling rate of 6 mKs^{-1} was used during the measurements. Additional measurements were also made as a function of shear rate. The phase transition temperatures were checked by using a polarized light microscope.

III Results and discussion

III.1 X-Ray Scattering

The X-ray scattering spectra of thermotropic mesophases A and N^* present two rings [14]. The first ring appears in a small angle range and is associated to the layer repetition distance in the A phase, and the mean molecular length in the N^* phase. The second ring, presented in larger angles, is characteristic of an average distance between the molecules perpendicular to the long axis of the same, with small variation along of the phases.

In this work, we are interested in investigating the variation of the correlation length (ε) in the two mesophases, as well as along the $A-N^*$ phase transition. Therefore, we focus our attention on the first diffraction ring ($2\theta \simeq 2.5°$). The features of the X-ray spectra (Fig. 1) of each phase can be summarized as follows:

1. I phase: the X-ray scattering is diffuse (Fig.1-a), characteristic of a disordered distribution of the molecules.
2. N^* phase: the X-ray scattering presents a well defined ring (Fig. 1-b), related to the correlation between molecules nearly oriented along a director axis.
3. A phase: the X-ray scattering presents a thinner and stronger ring than that observed in the N^* phase (Fig. 1-c), due to a more ordered structural arrangement.

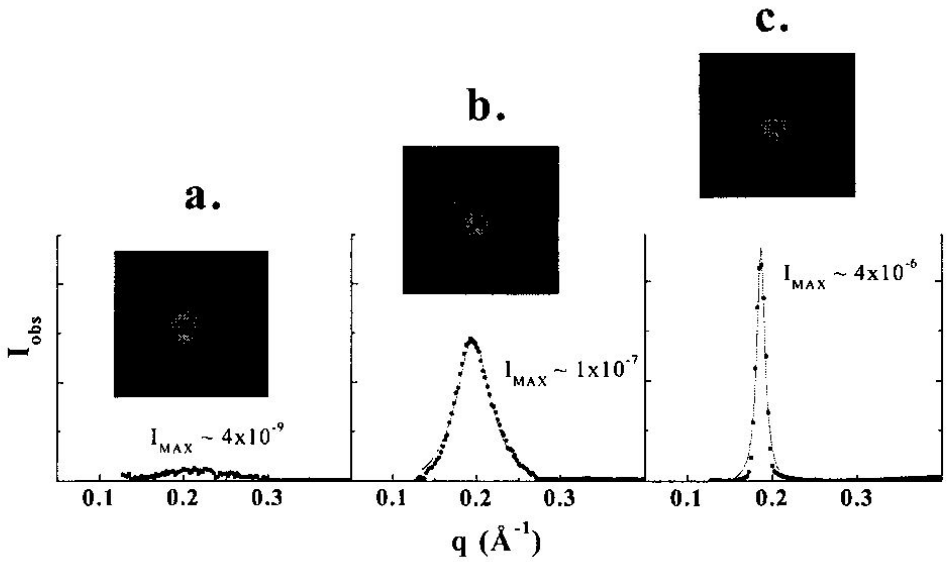

Figure 1. 2-D X-ray scattering spectra and 1-D intensity $I_{obs}(q)$: experimental (■), and Lorentzian function fitting (Eq. 1) (—) in the phases: (a) I; (b) N^*; (c) A. I_{max} corresponds to maximum intensity at peak position.

Figure 1 also presents the 1-D X-ray scattering related to the 2-D images. Note that the X-ray scattering peak intensity rises and the width becomes narrow as the positional order increases in the system.

III.1.1 Distance between smectic planes and the mean molecular length

Figure 2 (part I) presents the distance between the smectic A planes (d_A), and the experimental mean molecular length ($\bar{\ell}$) in the N^* phase [14] as a function of the temperature ratio: $t = (T - T_{N^*A})/T_{N^*A}$ [8]. Accordingly, d_A is practically constant in the A phase domain, whereas $\bar{\ell}$ decreases as temperature increases in N^* phases. Table 1 shows the observed d_A values in comparison with those calculated from the mean molecular structure (l_M). Thus, one can note that the distance between the layers in the A phase is *circa* 10% smaller than the corresponding mean molecular length calculated by assuming a total extended chain conformation. Moreover, d_A decreases with l_M, as expected.

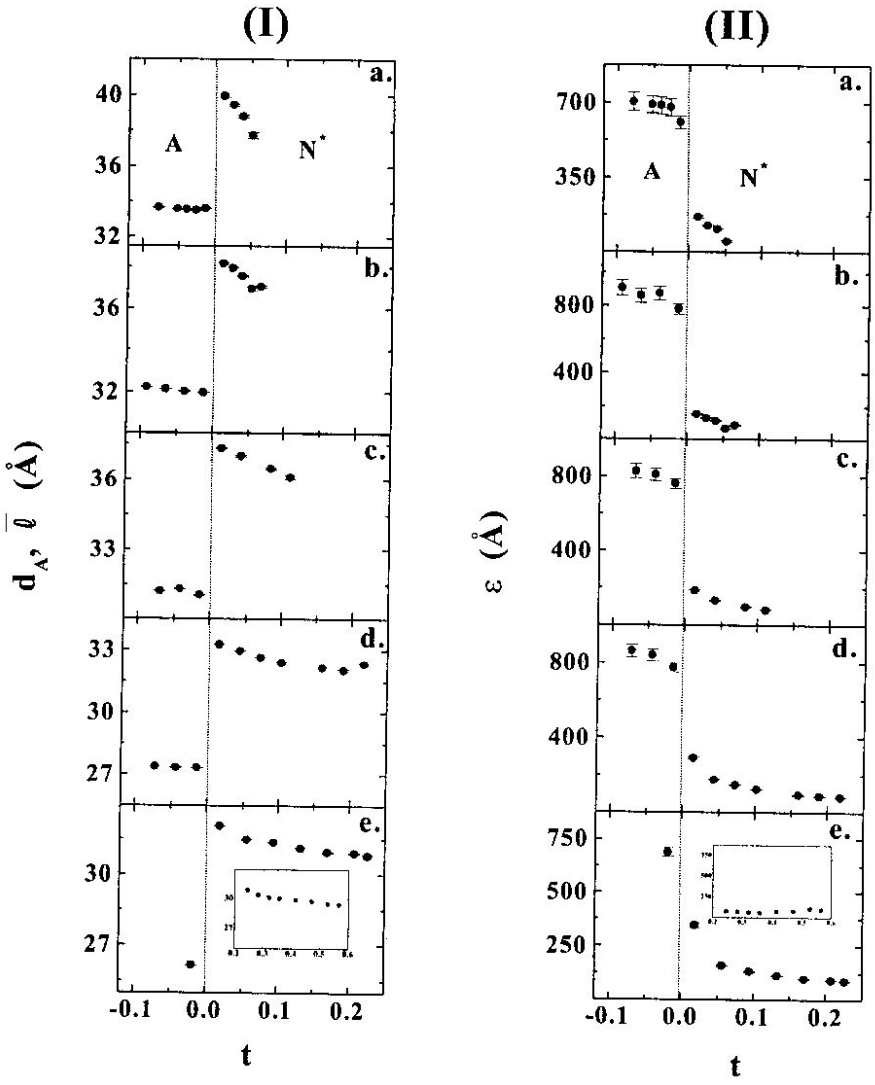

Figure 2. (I) distance (d_A) between the smectic A layers and mean molecular length $(\bar{\ell})$ in the N^* phase; and (II) correla length (ε) (average values between cooling and heating cycles) as a function of the temperature ratio t [8] for the follov samples:(a) C_{14}; (b) 81.5 mol% of C_{14} in the $C_9 - C_{14}$ mixture; (c) 63.5 mol% of C_{14} in the $C_9 - C_{14}$ mixture; (d) C_9; 63.1 mol% of C_9 in the C_9–C_6 mixture. The inset in (e) shows $\bar{\ell}$ and ε values for a greater interval of $t = (T - T_{AN^*})/T$ obtained for this sample within the N^* phase.

On the other hand, the observed mean molecular length $\bar{\ell}$ in the N^* phase near the $A - N^*$ phase transition ($\bar{\ell}_{AN^*}$) is greater than l_M (Table 1). This behavior can be due to the fact that the expression to calculate $\bar{\ell}$, suggested by de Vries [14], is valid in I and N phases, when the molecules do not have a strong orientational order effect. Therefore, we believe that $\bar{\ell}_{IN^*}$ ($\bar{\ell}$ in the N^* phase near the $N^* - I$ phase transition) is, indeed, the mean molecular length, and $\bar{\ell}_{AN^*}$ has no meaning. Anyway, d_A is always smaller than $\bar{\ell}_{IN^*}$ due to the contraction of the molecules as the temperature is reduced.

As previously mentioned, one can note from the Fig. 2 (part I) that the A phase domain decreases and the N^* phase increases as l_M decreases.

III.2 Correlation length

Figure 2 (part II) shows the correlation length (ε) in the A and N^* phases for all studied samples. one can observe, ε increases in N^* phase as temp ture decreases. This is due to an increase in the or tational order when the temperature moves away f the I–N^* phase transition and approachs to the N^* phase transition.

In contrast, the correlation length is practically stant in the A phases with a small decrease in $N^* - A$ phase transition vicinity, still in the A p domain. Regarding to 63.1 mol% C_9 in the C_9 – binary mixture, just one temperature in the A p (Fig. 2.I-e) was experimentally obtained, because domain is very narrow before the appearance of crystal phase. Moreover, there is a clear discontin in the values of ε along the $N^* - A$ phase transi (Fig. 2.II). However, the decrease in the mean mo ular length is accompanied by a decrease in the co

lation length discontinuity ($\Delta\varepsilon$) at the $N^* - A$ phase transition. This because the correlation length in the N^* phase near the $N^* - A$ phase transition is greater for samples with shorter mean molecular length bringing about a decrease in $\Delta\varepsilon$ in the referred phase transition.

III.3 Viscosity

The viscosity, η, results *versus* temperature ratio and shear rate, γ, near the $A - N^*$ phase transition, from the pure compounds C_{14} and C_9 are shown in the figure 3. Note the presence of a peak [15, 16] at the $A - N^*$ phase transition for the C_{14} pure compound (Fig. 3-a). Indeed viscosity data have provided a sensitive measurement for phase transitions[15] and, in this case, a clear distinction between the smectic A and the cholesteric phases viscosity values. The magnitude of the peak as well as the viscosity values at A phase decrease markedly with increasing shear rate. This might be correlated to the fact that it is easier to breakup the smectic structure as the shear rate is increased. Similar results for the same compound was obtained by Porter *et al.* [11].

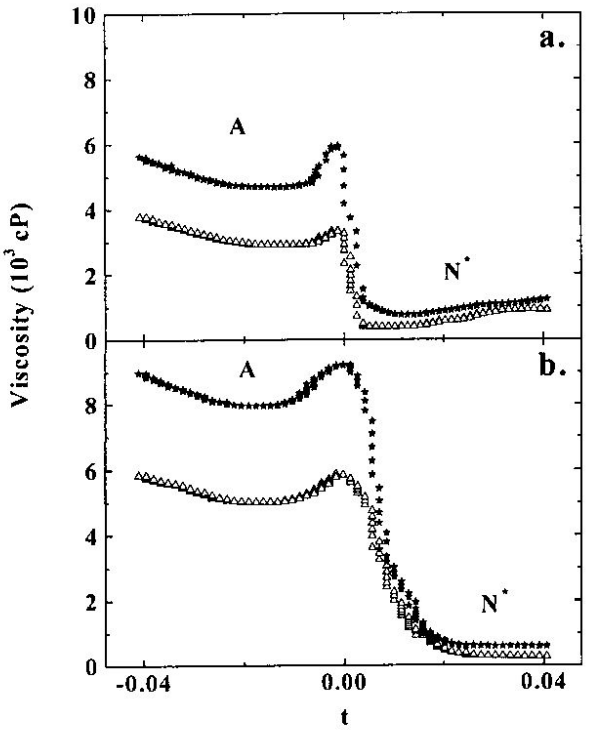

Figure 3. Viscosity *vs* temperature ratio $t = (T - T_{AN^*})/T_{AN^*}$ at $A - N^*$ phase transition: (a) C_{14} and (b) C_9. Shear rate (γ) : ★ → 1.5 s^{-1} and Δ→ 3.0 s^{-1}.

The viscosity values increase at the $A - N^*$ phase transition for the C_9 while r diminishes from 0.986 (C_{14}) to 0.956 (C_9) shown in figure 3-b. On the other hand, the changes in the η values are not sharp in C_9 as in C_{14} compound from N^* to A phases ($\Delta t \approx 0.2$ for C_9). This $A - N^*$ phase transition has been considered as being weakly of first order by McMillan[1]. His X-ray experiments point up to the growth of smectic-like short-range order in the cholesteric phase near the $A - N^*$ phase transition. Our experimental results seem to be consistent with this fact. Such pretransition effect can be related to the increase in the viscosity values and reduced temperature interval observed in this phase transition.

Figure 4 shows the viscosity values at shear rate of $\gamma = 0.4s^{-1}$ for 63.1 mol% C_9 at $r = 0.918$ in the $C_9 - C_6$ system, where the existence of a possible second order $A - N^*$ phase transition was recently investigated[8]. Such low value of shear rate was used due to the strong increase in the viscosity values near the phase transition. Note that the viscosity for this mixture at $\gamma = 0.4s^{-1}$ is on the same order of magnitude observed for C_{14} compound at $\gamma = 3s^{-1}$. Such increase in viscosity for the $C_9 - C_6$ compound in the $N^* - A$ phase transition can be related to the small domain of the A phase in this mixture, as shown in the x-ray experiments, followed by a very near crystal phase. Moreover, the interval of temperature associated to the changes in the η values from N^* to A is larger than for C_9 ($\Delta t \approx 0.4$ for this mixture).

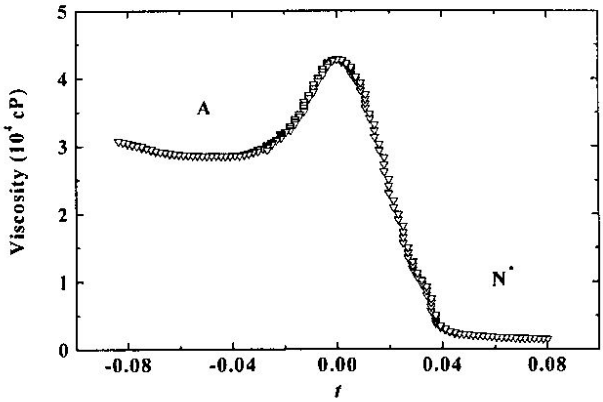

Figure 4. Viscosity *vs* temperature ratio $t = (T - T_{AN^*})/T_{AN^*}$ at $A - N^*$ phase transition for the 63.1 mol% of C_9 in the C_9–C_6 mixture ($\gamma = 0.4$ s^{-1}).

To sum up, the results obtained through X-ray and viscosity measurements used in this work, investigating the same liquid crystalline compounds of the homologous series of the cholesteryl n-alkanoates [8], present several interesting features in the nature of the $A - N^*$phase transition, depending on the mean molecular length. As far as the X-ray scattering data are concerned, a decrease in A phase domain and an expansion of the N^* phase domain with the reduction of the l_M were observed. This behavior is the same obtained theoretically by Lee et al. [3]. The distance between layers in the A phase is compatible, although a little smaller, to the calculated l_M and the experimental $\bar{\ell}_{IN^*}$ mean molecular length. Moreover, d_A decreases with l_M as expected. The correlation length in the N^* phase is

greater for the samples with smaller mean molecular lengths. The viscosity values increases at the $A - N^*$ phase transition while r diminishes. For 63.1 mol% C_9 in the $C_9 - C_6$ a big increase in the viscosity of the system was observed as $N^* - A$ phase transition is approached, where the existence of a possible second order phase transition was pointed out[8].

Acknowledgments

This work was supported by research grants from Pronex/MCT and FAPESP to R. Itri, Fundação Araucária and CNPq to A. J. Palangana and M. Simões. E. L. Duarte and A. R. Sampaio had a master fellowship from FAPESP and CAPES, Brazil, respectively. Research fellowship to R. Itri from CNPq is also appreciated.

References

[1] W. L. McMillan, Phys. Rev. A, **6**, 936 (1972); Phys. Rev. A, **4**, 3, 1238 (1972).

[2] T.C. Lubensky, J. Phyique, **36**, C1-151 (1975).

[3] F.T. Lee, H.T. Tan, Y.M. Shih, and C. W. Woo, Phys. Rev. Lett. **31**, 1117 (1973).

[4] D. L. Johnson, C. Maze, Z. Oppenheim, and R. Reynolds, Phys. Rev. Lett. **34**, 1143 (1975).

[5] J. Thoen, H. Marynissen, and W. Vandael, Phys. Rev. Lett. **52**, 204 (1984).

[6] A.J. Palangana, S. Jayaraman, and T. Kroin, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **131**, 217 (1985).

[7] A.J. Palangana, L. R. Evangelista, M. Simões, and S. Jayaraman, Liq. Cryst., **15**, 3, 377 (1993).

[8] E.L. Duarte, A.J. Palangana, R. Itri, A.R. Sampaio, and A.A. Barbosa, Eur. Phys. J. B **5**, 835 (1998).

[9] J.H. Wendorff and F.P. Price, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **22**, 85 (1973).

[10] C. Tanford, J. Phys. Chem. **76**, 3020 (1972); **78**, 2469 (1974).

[11] K. Sakamoto, R.S. Porter, and J.F.Johnson, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 8, 443 (1969).

[12] http://www.umh.ac.be/~poly/XRay/X-Ray.htm.

[13] D.E. Moncton and R. Pindak, Phys. Rev. Lett. **43**, 10 (1979).

[14] A. de Vries, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **10**, 219 (1970); **11**, 361 (1970); **20**, 119 (1973).

[15] M. Kuzma, Y.W. Hui, and M.M. Labes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **172**, 211 (1989).

[16] A.R. Sampaio, P.R.G. Fernandes, M. Simoes, and A.J. Palangana, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **359**, 269 (2001).

[17] D. Demus, H.G. Hahn, and F. Kuschel, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **44**, 61 (1978).

Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2001, Vol. 359, pp. 269-275
Reprints available directly from the publisher
Photocopying permitted by license only

© 2001 OPA (Overseas Publishers Association) N.V.
Published by license under the
Gordon and Breach Science Publishers imprint.
Printed in Malaysia

Viscosity of Lyotropic Nematic Calamitic Liquid Crystals

A. R. SAMPAIO[a], P. R.G. FERNANDES[a], M. SIMÕES[b] and A.J. PALANGANA[a]

[a]*Departamento de Fisica, Universidade Estadual de Maringá Av. Colombo, 5790, 87020–900, Maringá (PR), Brazil and* [b]*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051–970 Londrina(PR), Brazil*

Coneplate viscometry measurements as a function of temperature were made on two lyotropic nematic calamitic liquid crystals involving the potassium laurate/decanol/water and potassium laurate/potassium chloride/water systems. It was observed that whereas, at nematic calamitic phase (system with decanol), the viscosity measurements are smaller than those nematic calamitic phases (systems with potassium chloride). The results are discussed and compared to other liquid crystal sytems.

Keywords: viscosity; lyotropic liquid crystals; nematic calamitic

INTRODUCTION

Lyotropic liquid crystals are formed by mixtures of amphiphilic molecules[1] and a solvent (usually water), under convenient temperature and concentrations conditions. The basic units of these systems are anisotropic micelles[2]. Under concentration change, or temperature change, have been observed two uniaxial phases and another one is biaxial [3]. In the temperature-concentration phase

Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2001, Vol. 359, pp. 269-275
Reprints available directly from the publisher
Photocopying permitted by license only

© 2001 OPA (Overseas Publishers Association) N.V.
Published by license under the
Gordon and Breach Science Publishers imprint.
Printed in Malaysia

Viscosity of Lyotropic Nematic Calamitic Liquid Crystals

A. R. SAMPAIO[a], P. R.G. FERNANDES[a], M. SIMÕES[b] and A.J. PALANGANA[a]

[a]*Departamento de Fisica, Universidade Estadual de Maringá Av. Colombo, 5790, 87020–900, Maringá (PR), Brazil and* [b]*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051–970 Londrina(PR), Brazil*

Coneplate viscometry measurements as a function of temperature were made on two lyotropic nematic calamitic liquid crystals involving the potassium laurate/decanol/water and potassium laurate/potassium chloride/water systems. It was observed that whereas, at nematic calamitic phase (system with decanol), the viscosity measurements are smaller than those nematic calamitic phases (systems with potassium chloride). The results are discussed and compared to other liquid crystal sytems.

Keywords: viscosity; lyotropic liquid crystals; nematic calamitic

INTRODUCTION

Lyotropic liquid crystals are formed by mixtures of amphiphilic molecules[1] and a solvent (usually water), under convenient temperature and concentrations conditions. The basic units of these systems are anisotropic micelles[2]. Under concentration change, or temperature change, have been observed two uniaxial phases and another one is biaxial [3]. In the temperature-concentration phase

diagram, the biaxial phase appears to be an intermediate phase all along the border between the two uniaxial phases. The uniaxial nematic phases are known as discotic (N_D) and calamitic (N_C) depending on their magnetic susceptibility anisotropy[2]. Few measurements of viscosity have been reported on nematic lyotropic phases. In particular, Labes[4] *et al.*, have carried out measurements of viscosity (η) as a function of temperature for two lyotropic nematic systems involving the surfactants potassium laurate (KL) and sodium decylsulfate (SDS). The authors observed anomalies in the behavior viscosity when passing from N_C to N_D phases. Measurements of the viscosity obtained with a cone plate rheometer from the two lyotropic systems composed of potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and water and (KL), potassium chloride (KCl) and water are reported as a function of temperature. The phase diagrams of these systems studied have been published elsewhere[3,5].The experimental results show that the viscosity of N_C phases (systems with potassium chloride) is larger than one nematic calamitic phase (system with decanol). This fact can be associated with the replacement of the decanol by the potassium chloride and to produce an increase of the ionic contribution in the systems.

EXPERIMENTAL

Experiments were carried out on the KL/DeOH/H_2O and KL/KCl/H_2O systems as a function of temperature in the range of the nematic calamitic phases. The relative concentrations in weight percent of the lyotropic mixtures investigated were: KL (29.4), DeOH (6.6), H_2O (64) - mixture 1; KL(34.5), KCl (3), H_2O

(62.5) - mixture 2 and KL (36.34), KCl (3.16), H_2O (60.5) - mixture 3. All the systems are in the nematic calamitic phase (N_c) at room temperaure.The components of the lyotropic mixtures were carefully mixed to form a homogeneous phase by using a centrifuge and mechanical agitation. Viscosity measurements were determined by means of an Brookfield Cone/Plate Rheometer model LVDV-III. The rheometer was calibrated with standard oil of known viscosity. The sample temperature was controlled by a Haake K-20/DC-5 circulating temperature bath. The temperatures of the sample were stable at 0.01K. Special care was taken during the experiments, in order to prevent the hydrolysis of the samples. In this sense, the viscosity measurements, at all samples were realized below 40^0C. Then, the phase transition temperatures were checked by using a polarized light microsocope.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the behavior of the viscosity as function of temperature within of the nematic calamitic phase (N_C) of the mixture 1. In this temperature range (~ 20^0C), the viscosity determined was found in the range: $65 < \eta < 100$ centiPoise (cP). The viscosity data were recorded after 15 min each temperature was reached. The measurements were repeated and showed to be reproductible. As one can see from Figure 1, on descending temperature the viscosity values increases when passing from N_C to isotropic phase. Labes[4] *et al.*, measured the viscosity of the some lyotropic mixtures. The variation of the viscosity values observed by them was similar to ours experimental data. The authors have

suggested that for the N_C phase the viscosity can be associated to the Leslie-Ericksen coefficients[4,6]. In general, the signal and magnitude of these coefficients may change through a phase transition.in addition to the reorientation of the director.

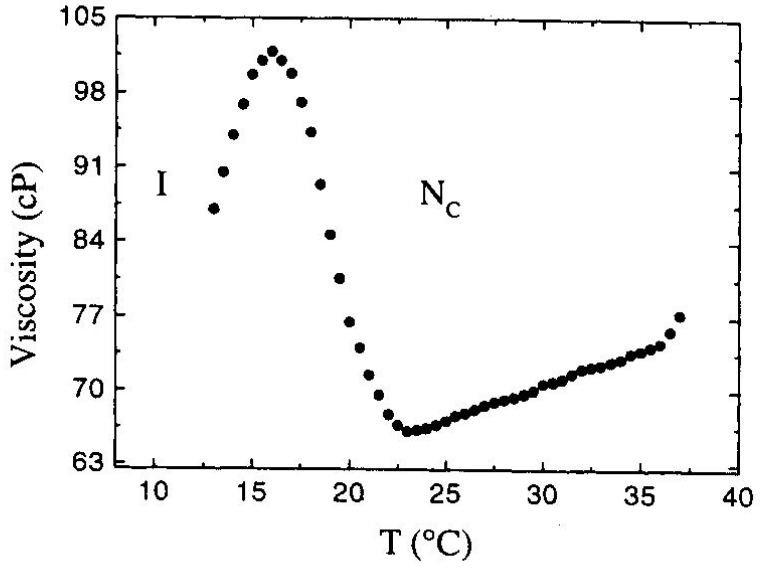

FIGURE 1 Viscosity vs temperature at isotropic-to-nematic calamitic phase transition; KL(29.4)/DeOH(6.6)/H_2O (66) wt %.

Figure 2 on descending temperature from 35^0C to 10^0C, we can note an increase ($500 < \eta < 1000$ cP) in the viscosity values of the mixture 2. In this lyotropic system, and upon heating, transforms to an hexagonal phase (H_α) about 40^0C [7]. Figure 3 shows the behavior of the viscosity of the of the mixture

3 (60.5 wt % H_2O), where the ratio KL/KCl=11.5 (concentrations in weight percent) is the same [5] of the mixture 2 (62.5 wt % H_2O). Below 30^0C a N_C phase is stable, and upon decreasing temperature from 30^0C to 10^0C the viscosity present a variation in the range: $1500 < \eta < 4000$ cP.

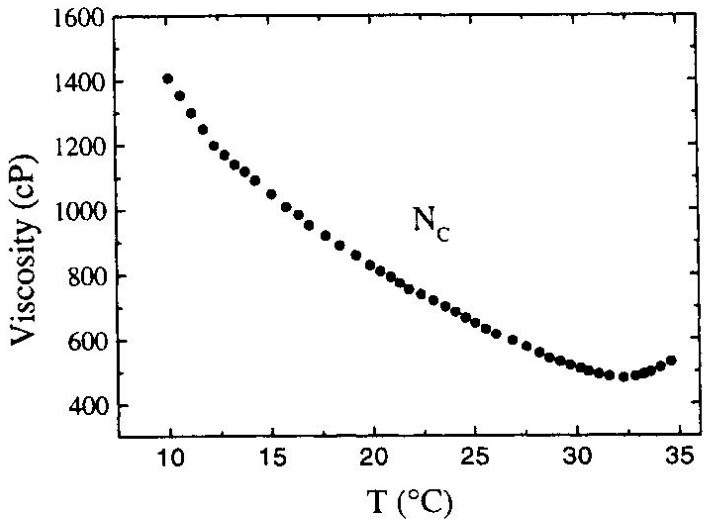

FIGURE 2 Viscosity vs temperature at nematic calamitic phase; KL(34.5)/KCl (3)/H_2O (62.5) wt %.

In a typical phase diagram of the lyotropic ternary mixtures increasing the decanol concentration the curvature of the amphiphile-water interface decreases. Neutron-scattering experiments[8] show that the alcohol concentrates at the flat core of the micelles rather than at the high-curvature rim. Otherwise, when the relative concentration water content is increased, the curvature of

the amphiphile-water interface increases and the stacking of the aggregates becomes more disordered[9].

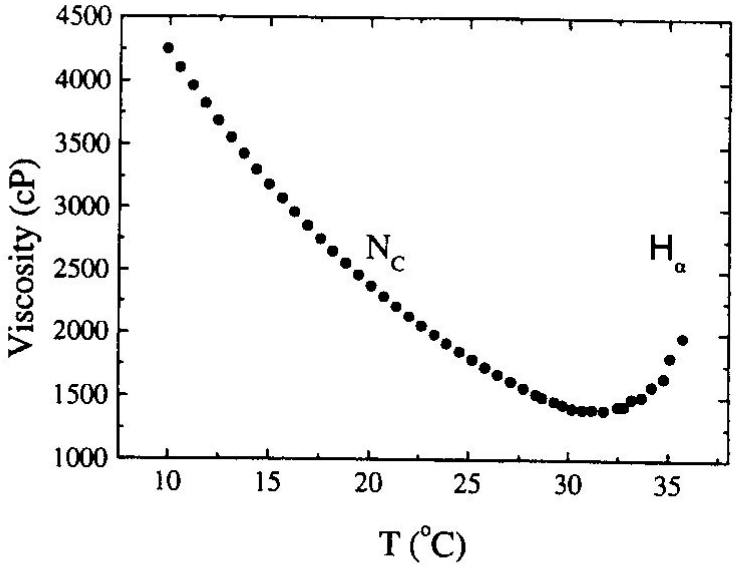

FIGURE 3 Viscosity vs temperature at nematic-to-hexagonal phase transition; KL(36.34)/KCl (3.16)/H_2O (60.5) wt %.

In the mixtures 2 and 3 the decanol was replaced by a salt (potassium chloride). In this case, under convenient concentration conditions, can occur an increase of the ionic contribution in the system near the amphiphile-water interface. This fact, point out for a growth of the micellar aggregate correlation.

Macroscopically the phases of these systems appear rather viscous. The higher values of the measured viscosities in mixture 2 and 3 are probably due to the replacement of DeOH by KCl. It is confirmed by ours experimental data. To our knowledge, there is no independent measurements of this parameter regarding this micellar system ($KL/KCl/H_2O$).

To sum up, we have carried out a detailed viscosity study in the range of the nematic calamitic phases and near the isotropic – N_C and N_C-hexagonal phase transitions for ternary mixtures of some lyotropic systems. The results are consistent with the viscosity studies realized by Labes[4] *et al.* and confirm the viscous nature for the samples ($KL/KCl/H_2O$). The study of the density[10] and kinematic viscosity in these lyotropic systems would be of considerable interest.

ACKOWLEDGMENTS

We are indebted to PADCT/ CNPq (Brazilian Agency) for partial financial suport. Special thanks go to O. S. Filho for his very helpful suggestions.

References

[1] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals,* (Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, 1993).
[2] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso and M.C. Holmes, *J. Phys. Chem.,* **87,** 3991 (1983).
[3] L.J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.,* **45,** 1000 (1980).
[4] M. Kuzma, Y. W. Hui and M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **172,** 211(1989).
[5] A.A. Barbosa, Master Thesis, Florianopolis-SC, Brazil (1989).
[6] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals,*(Cambridge, 2nd edition, 1992).
[7] A.V.A. Pinto and L.Q. Amaral, *J. Phys. Chem.,* **94,** 3186 (1990).
[8] Y .Hendrikx, J. Charvolin and M.Rawiso, *J.Colloid Interface Sci,* **100,** 597 (1984).
[9] Y. Hendrikx and J. Charvolin, *J. Physique,* **10**, 1427 (1981).
[10] A.A. Barbosa and A.J. Palangana, *Phys. Rev. E* **56**, 2295 (1997).