

**REOLOGIA SISTEMELOR
POLIMERICE MULTIFAZICE**

CONSTANTA IBANESCU

CUPRINS

I. INTRODUCERE	4
I.1. Noțiunile și conceptele de bază ale reologiei	7
I.2. Tipuri de solicitări și parametrii solicitării	8
I.2.1. Tensiunea	8
I.2.2. Deformația	9
I.2.3. Viteza de deformare	12
I.2.4. Relații între tensiune și deformație sau viteza de deformare	13
II. ADITIVI (MODIFICATORI) REOLOGICI	14
II.1. Introducere	14
II.2. Clasificarea aditivilor reologici	14
II.3. Tipuri principale de aditivi reologici	15
II.3.1. Polimeri naturali	15
II.3.1.1. Polimeri naturali originari din plante	15
II.3.1.1.2. Polimeri naturali modificați	18
II.3.2. Polimeri sintetici	22
II.3.3. Compuși anorganici	30
III. REOLOGIA UNOR PRODUSE SPECIFICE	38
III.1. Curgerea produselor cosmetice și de toaletă	38
III.2. Măsurători reologice	41
III.3. Reologia produselor deodorante	47
III.4. Istoricul reologiei produselor antiperspirante/deodorante	47
III.5. Tipuri de măsurători reologice și aplicațiile lor	57
IV. REOLOGIA ACOPERIRILOR ORGANICE	58
IV.1. Introducere	58
IV.2. Viscositate, tixotropie și profil reologic	58
IV.3. Relația vitezei de forfecare cu proprietățile acoperirilor	59
IV.4. Efectul aditivilor reologici asupra proprietăților acoperirilor	64
V. CURGERI MULTIFAZICE ÎNTÂLNITE ÎN PRELUCRAREA POLIMERILOR	65
V.1. Curgerea multifazică dispersată în prelucrarea polimerilor	81

V.2. Curgerea stratificată multifazică în prelucrarea polimerilor	82
V.3. Reologia amestecurilor și dispersiilor polimerice	92
V.4. Comportarea la curgere a fluidelor vâscoelastice	95
V.4.1. Dezvoltarea ecuațiilor constitutive	98
V.4.2. Curgerea fluidelor de ordinul doi prin conducte	102
V.4.3. Fenomene secundare în curgere	104
V.4.4. Curgerea a două fluide în echicurent	105
V.4.4.1. Curgerea în echicurent a două fluide newtoniene	105
V.4.4.2. Curgerea în echicurent a două fluide vâscoelastice	106
V.5. Reologia sistemelor polimerice cu umplutură	109
V.6. Aplicații ale curgerii multifazice în prelucrarea polimerilor	112
V.7. Comportarea reologică a sistemelor polimerice înalt șarjate	114
V.7.1. Observații experimentale asupra comportării reologice a topiturilor de polimeri înalt șarjați	114
V.7.2. Efectele agenților de cuplare asupra proprietăților reologice ale polimerilor șarjați	119
VI. REOMETRIE	122
VII. BIBLIOGRAFIE GENERALA	134

I. INTRODUCERE

De la atomi la galaxii, totul este într-o continuă mișcare. Florile se leagănă-n vânt, sângele circulă prin corpul nostru; chiar și continentele se deplasează. Se poate afirma, astfel, că mișcarea este o componentă inerentă a lumii micro- sau macroscopice. Pentru a descrie varietatea de forme de mișcare existente se apelează la o multitudine de termeni: curgere, vibrație, alunecare, alergare, țâșnire, scurgere, prelingere, infiltrare etc. Fiecare termen are semnificația sa specifică și ne sugerează imediat tipul de mișcare la care se referă.

Curgerea sau mișcarea tuturor tipurilor de materiale poate fi, de asemenea, descrisă cu ajutorul unor ecuații specifice care au fost dezvoltate de-a lungul timpului. Atât gazele, cât și solidele curg, dar în mod obișnuit când auzim termenul *curgere* ne gândim la produsele în stare lichidă. Din această cauză termenul reologie este, cel mai adesea, legat de curgerea lichidelor. Aceasta nu exclude și existența unei reologii a stării gazoase și a unei reologii a stării solide. Cel mai elocvent exemplu de reologie a stării solide sunt proprietățile mecanice ale corpurilor, care reprezintă răspunsul acestora la diferite solicitări la care sunt supuse.

Curgerea multifazică (multicomponentă) apare frecvent în procesele chimice ce presupun reacții chimice sau procese de separare. De-a lungul timpului au apărut numeroase studii referitoare la acest tip de curgere, referitoare fie la amestecuri de fluide newtoniene (ex. emulsii de apă în ulei), suspensii de particule solide în fluide newtoniene, fie la mișcarea bulelor de gaz în fluide newtoniene. Totuși relativ puține lucrări se referă la studiul cazurilor ce implică fluide neneutroniene. Sistemele multifazice ce implică cel puțin un lichid neneutronian vâscoelastic apar în multe operații de prelucrare a polimerilor, cum ar fi prelucrarea sistemelor compozite, a produselor expandate sau a poliblenzurilor și copolimerilor. Datorită comportării reologice complexe a lichidelor polimerice și comportarea reologică a sistemelor polimerice multifazice devine foarte complicată în comparație cu cea a sistemelor multifazice ce conțin lichide newtoniene.

Astăzi, sute de homopolimeri sunt disponibili comercial. Însă, deoarece numai un anumit tip de polimer, în general, nu poate satisface toate cerințele referitoare la un ansamblu de proprietăți fizice, mecanice, optice, termice sau electrice, necesare într-o serie de aplicații specifice, devine firească încercarea de a folosi, în același scop, amestecuri sau aliaje polimerice, sau materiale compozite (materiale polimerice împreună cu materiale nepolimerice).

Dar în cazul amestecării mai multor homopolimeri sau a unui homopolimer cu materiale nepolimerice apar o serie de probleme fundamentale care își caută răspunsul :

- ◆ Va fi compatibil amestecul acestor materiale?
- ◆ Cum poate fi cineva sigur de obținerea unei dispersări uniforme a componentelor?
- ◆ Care sunt cele mai eficiente utilaje ce pot fi folosite?

Când doi sau mai mulți polimeri trebuie să fie prelucrați împreună, există două căi în care ei pot fi manipulați. Una este de a obține un preamestec care apoi este alimentat la dispozitivul de formare (cap de profilare sau matrița), iar cealaltă cale se referă la alimentarea separată a componentelor amestecului la același dispozitiv de formare.

Cel mai adesea amestecurile de doi sau mai mulți homopolimeri precum și cele de homopolimeri cu alte materiale, se prezintă sub forma unei dispersii în care una din faze, *faza discretă*, se găsește dispersată în celălalt component care formează *faza continuă*.

Teoria clasică a dinamicii fluidelor s-a dezvoltat prin cercetările teoretice asupra unui fluid ideal sau perfect, incompresibil și lipsit de vâscozitate și elasticitate, denumit *fluidul lui Pascal*. Pînă la introducerea conceptului de strat limită de către Prandtl rezultatele acestor cercetări au avut aplicabilitate limitată.

Teoria stratului limită consideră că efectele de frecare sunt concentrate într-un film subțire de fluid situat în imediata vecinătate a frontierei solide. Limitările teoriei curgerii fluidelor lipsite de vâscozitate au

contribuit la dezvoltarea teoriei hidrodinamice a celor mai simple fluide reale numite fluide newtoniene.

Dezvoltarea a numeroase ramuri industriale ce prelucrează materiale a căror comportare în curgere nu este newtoniană (materiale plastice, fibre sintetice, cauciuc etc.) a dus la o nouă etapă în evoluția dinamicii fluidelor și a impus constituirea reologiei ca știință.

Reologia poate fi considerată ca o ramură a fizicii ce se ocupă cu comportarea corpurilor deformabile care posedă cel puțin una din următoarele proprietăți: *elasticitate*, *plasticitate* sau *vâscozitate*.

În anul 1929 Societatea Americană de Reologie a acceptat definiția dată de E.C. Bingham "*reologia este studiul deformării și curgerii materiei*". Dar acest obiect de studiu aparține și altor științe care derivă din ramura de bază a fizicii: mecanica. De asemenea, poate fi remarcat că și curgerea este un tip de deformare.

Reiner, remarcând tautologia, definește reologia ca *știința ce se ocupă cu studiul deformării materialelor, incluzând și curgerea*. Nici această definiție nu este însă completă. Analizând obiectul reologiei, interferența ei cu științele adiacente și precizându-se locul ei în ansamblul științelor ce studiază curgerea și deformarea corpurilor s-a propus următoarea definiție:

"Reologia este știința ce studiază interdependența între solicitările mecanice, răspunsul corpurilor și proprietățile acestora".

Această știință stabilește modelele matematice care formează funcția răspuns a unui corp supus la solicitari. O forță sau un sistem de forțe aplicat unui corp conduce la mișcarea acestuia. Mișcarea corpului poate consta în *deplasări* sau/și *deformări*. În general, deplasarea nu modifică poziția relativă a elementelor ce formează corpul, dar modifică poziția acestuia, în raport cu un sistem de referință exterior. Ea constă din *translația* sau/și *rotația* corpului.

În alte condiții, prin aplicarea unei forțe sau a unui sistem de forțe, corpul poate fi deformat, ceea ce determină modificarea poziției relative a elementelor constituente. Un corp este deformat atunci când sub acțiunea solicitărilor se modifică forma sau/și volumul. Deformarea, în cazul solidelor,

are loc până la atingerea echilibrului între forțele interne și externe, în timp ce fluidele, prin aplicarea unei forțe anizotrope și neomogene, nu ajung la o deformație de echilibru. Gradul de deformare se schimbă continuu în timp. Deformația a cărei valoare crește continuu și nu se mai recuperează după îndepărtarea forței se numește **curgere**.

Fluidele opun rezistențe mici la deformare, iar forțele de frecare internă, ce iau naștere în timpul curgerii, diminuează viteza de deformare. Sub acțiunea unei forțe viteza de deformare a fluidelor crește până ce se stabilește echilibrul cu forța de frecare, după care viteza de deformare rămâne constantă.

Răspunsul corpurilor la solicitări mecanice este funcție de proprietățile lor și poate fi:

- ◇ *neelastic (rigid)* - deformația este egală cu zero;
- ◇ *perfect elastic* - deformație temporară recuperabilă;
- ◇ *pur vâscos* - deformație permanentă nerecuperabilă;
- ◇ *simultan elastic și vâscos* - deformație parțial temporară, parțial permanentă;
- ◇ *succesiv elastic și vâscos* - deformație temporară sau/și permanentă;
- ◇ *nevâscos* - deformație permanentă pentru solicitare egală cu zero.

Curgerea este un proces cheie în majoritatea operațiilor specifice tehnologiilor de sinteză și prelucrare a compușilor macromoleculari. Apelul la reologie este indispensabil dată fiind contribuția acesteia la elucidarea comportării în curgere a diverselor sisteme formate din compuși macromoleculari.

I.1. Noțiunile și conceptele de bază ale reologiei

Mărimile de bază care dau informații cantitative asupra efectelor provocate de forțe sunt *deformația specifică* și *viteza de deformare*. Descrierea cantitativă a procesului de deformare se face cu ajutorul unor

ecuații care leagă forțele de proprietățile corpurilor și de mărimea efectelor provocate.

I.2. Tipuri de solicitări și parametrii solicitării

Se considera un corp care un timp foarte îndelungat nu a suferit acțiunea unei forțe exterioare, încât forma și dimensiunile sale au rămas invariabile. Dacă o forță sau un sistem de forțe va acționa asupra corpului se spune că este solicitat. Forțele care acționează se numesc *solicitări*. Totalitatea solicitărilor formează *starea de solicitare* sau *starea de tensiune* a corpului.

Asupra unui corp pot acționa forțe exterioare, concentrate sau repartizate, forțe sau momente volumice, forțe de inerție, forțe centrifugale, sarcini produse de un câmp termic, electromagnetic sau de radiații radioactive etc. Din punct de vedere reologic primele trei tipuri de solicitări sunt de o deosebită importanță, iar forfecare stă la baza curgerii fluidelor.

Se va insista, în continuare pe parametrii solicitării care includ: *tensiunea (efortul unitar), deformația și viteza de deformare*.

I.2.1. Tensiunea

Se consideră un corp cu suprafața A asupra căruia acționează o forță F , uniform distribuită. Raportul F/A definește efortul unitar. Limita raportului când suprafața tinde către zero, reprezintă *efortul unitar într-un punct* și poartă denumirea de *tensiune*. A cunoaște starea de tensiune în vecinătatea unui punct înseamnă a cunoaște tensiunile ce acționează pe toate elementele de suprafață ce trec prin acel punct.

Se numește *tensiune internă* sau *tensiune proprie* starea unui corp tensionat care nu este solicitat din exterior.

Tensiunea de încărcare sau simplu *încărcarea* și *tensiunea de descărcare* sau *descărcarea* reprezintă creșterea, respectiv descreșterea monotonă a unei solicitări externe.

I.2.2. Deformația

Sub acțiunea unei tensiuni un corp se deformează. Deformația poate modifica volumul sau forma corpului. De asemenea, deformația poate fi elastică și se recuperează la descărcarea corpului, sau poate fi curgere și rămâne nerecuperată.

Se consideră un corp ce formează un continuu, supus la solicitări externe. Problema care se pune constă în stabilirea mijloacelor de exprimare analitică a deformației unui mediu și corelarea lor cu starea de tensiune.

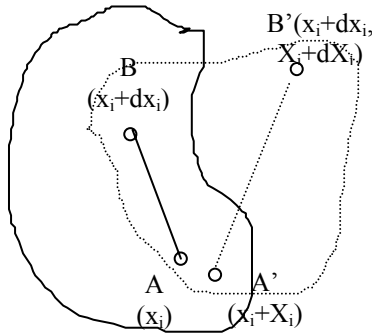


Fig. I.1. Elementele pentru stabilirea tensorului deformației

Se consideră conform Fig.I.1, două puncte învecinate A și B, ale căror coordonate sunt x_i și respectiv $x_i + dx_i$. Segmentul AB cu componentele dx , dy și dz devine, după deplasare, A'B' cu componentele $dx+dX$, $dy+dY$, $dz+dZ$. Pentru prima componentă se poate scrie:

$$dx + \frac{\partial X}{\partial x} dx + \frac{\partial X}{\partial y} dy + \frac{\partial X}{\partial z} dz \quad (1.1)$$

Această sumă se poate scrie sub o altă formă pentru a pune în evidență componentele translației și rotației:

$$\begin{aligned}
dx + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} \right) dy - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} \right) dz + \frac{\partial X}{\partial x} dx + \\
+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X}{\partial y} + \frac{\partial Y}{\partial x} \right) dy + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial z} \right) dz
\end{aligned} \tag{1.2}$$

Primii trei termeni corespund unei deplasări globale, formată dintr-o translație paralelă cu axele și o rotație. Ultimii trei termeni ai sumei corespund deplasării relative a două elemente învecinate, ceea ce se numește deplasare pură. Acești termeni scriși pentru trei direcții vor forma matricea ce definește *tensorul deformației*:

$$\gamma'_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial X}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial y} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial y} \right) & \frac{\partial Y}{\partial y} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} + \frac{\partial Y}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{\partial Z}{\partial y} \right) & \frac{\partial Z}{\partial z} \end{bmatrix} \tag{1.3}$$

Sau introducând notațiile corespunzătoare pentru componentele deformației rezultă:

$$\gamma'_{ij} = \begin{bmatrix} \gamma'_{xx} & \gamma'_{xy} & \gamma'_{xz} \\ \gamma'_{yx} & \gamma'_{yy} & \gamma'_{yz} \\ \gamma'_{zx} & \gamma'_{zy} & \gamma'_{zz} \end{bmatrix} \tag{1.4}$$

În acest caz γ'_{xx} , γ'_{yy} și γ'_{zz} reprezintă alungirea relativă a corpului în direcția x, y și z, iar componentele γ'_{xy} , γ'_{yz} și γ'_{xz} reprezintă deformațiile relative în planurile xy, yz și respectiv xz. Întrucât matricea (1.3) este simetrică, termenii se pot scrie sub o formă generală:

$$\gamma'_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j} + \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \right) \tag{1.5}$$

din care pentru cazul $i = j$ se obțin ușor termenii de pe diagonală.

Când asupra unui corp acționează numai tensiunile normale după cele trei direcții va avea loc o deformare care va modifica volumul și va lăsa forma neschimbată (*compresie* - tensiunile normale sunt orientate spre interiorul corpului și volumul se micșorează și *dilatare* - tensiuni orientate în sens invers și volumul se mărește). Compresia și dilatarea formează o clasă de deformații numite *deformații volumice*. Valoarea medie a deformației volumice este dată de relația:

$$\overline{\gamma'_{ij}} = \frac{1}{3}(\gamma'_{xx} + \gamma'_{yy} + \gamma'_{zz}) \quad (1.6)$$

Există o a doua clasă de deformații care se caracterizează prin modificarea formei corpului și menținerea neschimbată a volumului. Acestea au loc sub acțiunea tensiunilor tangențiale (*forfecare simplă*, *forfecare pură* și *rotație* - fig. 1.2 a, b, c).

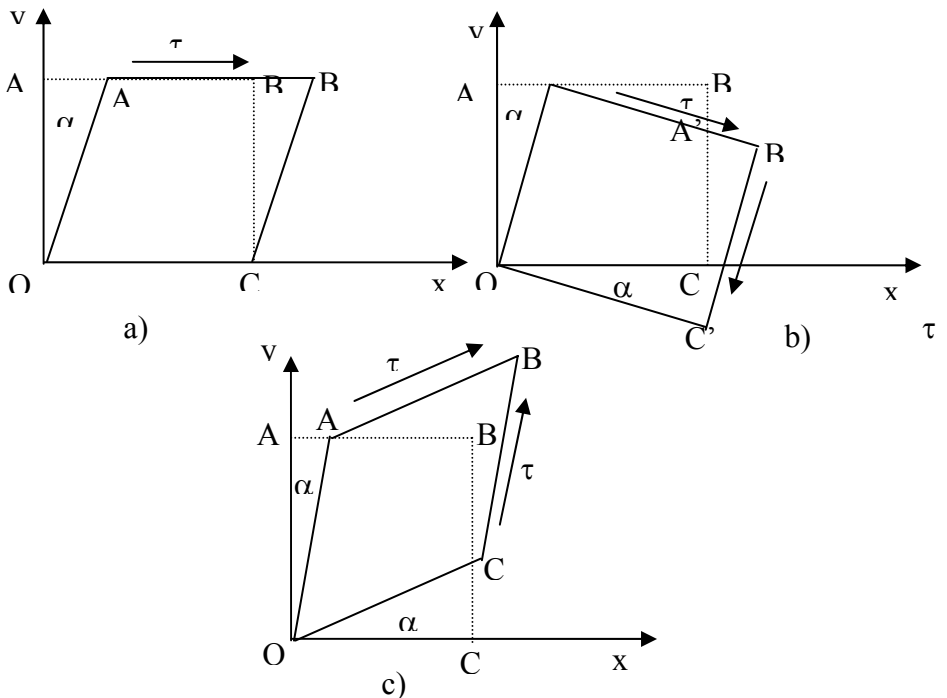


Fig.1.2. Deformații prin forfecare simplă și forfecare pură
a) forfecare simplă
b) rotirea corpului în jurul axei Oz
c) forfecare pură

I.2.3. Viteza de deformare

Sub acțiunea unor solicitări externe corpurile deformabile se pot deforma cu viteze diferite. Deformarea poate fi instantanee sau are loc într-un interval finit de timp. În timpul curgerii fluidelor în mod obligatoriu trebuie să se țină cont de factorul timp, care trebuie luat în considerare și în cazul solidelor numai pentru stările de echilibru de dinainte și de după încărcare.

Un corp fluid, sub acțiunea unei tensiuni tangențiale τ , prezintă la timpii t și $t + dt$ două deformații diferite. Viteza de deformare este definită de:

$$\dot{\gamma}'_{yz} = \frac{(\gamma'_{yz})_{t+dt} - (\gamma'_{yz})_t}{dt} \quad (1.7)$$

sau, mai departe, când intervalul de timp tinde către zero:

$$\dot{\gamma}'_{yz} = \frac{\partial \gamma'_{yx}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (1.8)$$

Din ultima ecuație rezultă că viteza de deformare și gradientul de viteză sunt noțiuni identice, dar care nu se pot substitui reciproc. Aplicarea a două tensiuni tangențiale asupra unui corp (Fig. I.2, b) pentru care se poate scrie:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{\partial v_y}{\partial x} \quad (1.9)$$

are drept efect o rotație rigidă a corpului. Pe de altă parte două forfecări simple (fig. I.2 c) pentru care:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{\partial v_y}{\partial x} \quad (1.10)$$

conduc la o forfecare pură. Aceste exemple demonstrează că numai gradientii de viteză nu pot constitui o măsură a vitezei de forfecare. Astfel, în rotația rigidă gradientii de viteză nu trebuie să dispară chiar dacă nu este vorba de o deformare. Măsura vitezei de forfecare o constituie media gradientilor de viteză:

$$\dot{\gamma}'_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \quad (1.11)$$

Cu ajutorul gradientilor de viteză se mai definește o mărime numită *vorticitate* în conformitate cu termenii 2 și 3 din suma (1.2):

$$\dot{\gamma}'_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \quad (1.12)$$

Vorticitatea este o măsură a vitezei de rotație în jurul unei axe. În forfecarea pură vorticitatea dispare.

Pe baza definiției vitezei de deformare și analogiei cu matricea (1.3) se poate scrie tensorul vitezelor de deformare:

$$\dot{\gamma}'_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

Suma termenilor de pe diagonală reprezintă *viteza de deformare cubică*, cu ajutorul căreia se poate obține ecuația continuității curgerii.

1.2.4. Relații între tensiune și deformare sau viteza de deformare

Diversitatea proprietăților corpurilor din natură face ca ele să reacționeze în moduri diferite la solicitările externe. De asemenea, diversitatea solicitărilor și a modurilor de aplicare a acestora conduce la o gamă largă de răspunsuri ce se concretizează prin deformații și viteze de deformare diferite.

Ecuatiile ce corelează tensiunile cu deformațiile, în cazul corpurilor elastice, sau tensiunile cu viteza de deformare pentru corpurile vâscoase

conțin un număr de coeficienți de material. Pentru mediile anizotrope și neomogene sunt necesari 81 de coeficienți de material. Numărul acestora, pentru corpurile omogene se reduce la 21, iar pentru cele omogene și izotrope sunt necesari numai 2 coeficienți.

II. ADITIVI (MODIFICATORI) REOLOGICI

II.1. Introducere

Unele din cele mai importante caracteristici ale produselor finite sunt legate de îmbinarea performanțelor de utilizare cu stabilitatea la depozitare și estetica. Reologia produselor joacă un rol semnificativ în definirea și controlul acestor atribute, iar modificatorii reologici permit reglarea acestora.

Adesea, aditivii reologici sunt cunoscuți ca *îngroșători*. Creșterea consistenței sau îngroșarea reprezintă o funcție importantă în controlul reologiei materialelor deoarece consumatorii asociază consistența cu calitatea. Un produs viscos implică un conținut mai mare de substanțe active și, în consecință, o eficiență sporită, totuși, creșterea viscozității unui material reprezintă numai una din multiplele proprietăți afectate de utilizarea aditivilor reologici. Reologia, sau comportarea în curgere, poate fi modificată pentru a produce pseudoplasticitate, tixotropie, structuri de gel sau curgere fibrilară. Abilitatea unui modificator de a influența reologia unui produs finit are impact direct asupra stabilității la depozitare, fie datorită controlului viscozității, stabilității emulsiei sau suspensiei sau prin prevenirea sinerezei. Includerea aditivilor reologici într-un produs poate afecta și alte proprietăți nereologice cum ar fi: claritatea, integritatea filmului, lubrifierea, eliberarea componentelor active etc.

II.2. Clasificarea aditivilor reologici

Există mai multe variante de clasificare, dar cele mai multe se referă la organizarea pe clase generale în funcție de originea sau sursa lor. Clasele generale sunt:

Rășini naturale - colectate direct din plante, din surse animale sau microbiene.

Materiale naturale modificate - derivați sintetici ai rășinilor naturale, cunoscute și sub numele de *materiale semisintetice*.

Materiale sintetice - polimeri sintetizați din materii prime derivate din petrol sau alte hidrocarburi.

Materiale anorganice - derivate ale substanțelor anorganice, fie extrase din natură, fie produse de sinteză.

II.3. Tipuri principale de aditivi reologici

II.3.1. Polimeri naturali

Categoria polimerilor naturali cuprinde numeroși polimeri solubili în apă cu diverse structuri, derivați în special de la proteine sau polizaharide

Utilizarea unor polimeri naturali drept modificatori reologici tine mai mult de istoria reologiei. În particular, cauciucurile și rășinile extrase din copaci sau semințe, deși utilizate pe scară largă în trecut, și-au pierdut mult din valoarea de utilizare mai ales datorită costurilor de obținere ridicate, surselor de disponibilitate adeseori imprevizibile și potențialului ridicat de contaminare cu microbi sau alte componente nedorite.

Polimerii naturali, chiar și cei modificați, utilizați în reologie se bazează pe polizaharide liniare sau ramificate.

Câteva exemple de astfel de aditivi naturali sunt furnizate în cele ce urmează.

II.3.1.1. Polimeri naturali originari din plante

1. Guma Karaya

Descriere:

Polizaharidă cu masă moleculară mare, parțial acetilată.

Extrasă din arborele *Sterculia urens*, originar din India și, din această cauză, cunoscută și sub numele de gumă Sterculia, este unul din extrasele naturale cu solubilitatea cea mai mică în apă.

Procesul de obținere

- arborii tineri sunt loviți ușor sau crestați;

- latexul (guma) exudează la suprafață timp de câteva zile sub forma unor „lacrimi” mari;
- „lacrimile” uscate sunt colectate, se înepartează coaja și se fragmentează aceste lacrimi;
- guma este transformată în pulbere sau granule, apoi este sortată pe baza diferențelor de culoare și conținutului de impurități;
- calitatea este puternic dependentă de perioada anului în care se realizează recoltarea.

Chimism:

- formată dintr-un amestec complex de polizaharide;
- conține: 8% - grupe acetilate;
37% acizi uronici, incluzând D-galactoză,
L-ramnoză, D-acid glutaronic și alte zaharide.

Proprietăți în soluție:

- slabă solubilitate în apă și particulele se prezintă sub formă de geluri umflate;
- formează mucilagii apoase viscoase a căror proprietăți sunt cu atât mai bune cu cât guma este mai proaspătă;
- guma prezintă scăderi de viscozitate semnificative după depozitare în formă purificată;
- cea mai importantă proprietate este excepționalul micoadeziv format cu o mică cantitate de apă, ceea ce a determinat utilizarea sa ca adeziv în stomatologie;
- hidratarea este funcție directă a dimensiunii particulelor, particulele fine hidratându-se mai repede.

Reologie:

- comportarea reologică este ne-Newtoniană, tixotropă și reversibilă termic.

2. Guma Tragacanth

Descriere:

- exudat al tipului *Astragalus*, originar din Asia mică, Iran, Turcia și Siria;
- sare slab acidă conținând un amestec complex de polizaharide cu caracter acid sau neutru;
- în natură se găsește sub forma sărurilor polimerice anionice de calciu, magneziu și potasiu;
- doi componenți principali sunt traghantinul solubil în apă și basorinul ce se umflă în apă.

Procesul de obținere:

- exudatul este produs de plantă sub formă de panglici sau fulgi;
- prelucrarea ulterioară este similară celei pentru guma karaya.

Chimism:

- ca și karaya este un amestec complex de polizaharide;
- Tragacanth-ul este descris ca fiind format din două componente majore:
 - Basorin (cunoscut și ca acid tragacanthic) – 60-70%
 - un amestec, cu caracter acid, de polizaharide ramificate, incluzând D-acid galacturonic;
 - Tragachantin (o arabinogalactină) – un amestec, cu caracter neutru, de polizaharide puternic ramificate, incluzând L-arabinoza și D-galactoza;
- Masa moleculară $M_w = 840.000$.

Proprietăți în soluție:

- fracția basorinică:
 - se umflă în apă, dar nu se dizolvă;
- fracția tragacanthică:
 - se dizolvă în apă formând un gel coloidal;
 - solubilă în etanol 70%;
 - etanolul poate fi folosit pentru separarea fracțiilor neutre de cele acide.
- reduce tensiunea superficială a apei – utilizat drept coemulsificator pentru suspensii.

Reologie:

- pseudoplastic;
- formează mucilagii viscoase, similare gelurilor de pectină, care conțin, de asemenea, D-acid galacturonic;
- viscozitatea se structurează proporțional conținutului de grupări metoxilice;
- măcinarea în particule fine poate reduce structurarea viscozității;
- tipurile panglică tind să manifeste viscozități ale soluțiilor mai ridicate decât cele fulgi;
- bifuncțional – îngroașă faza apoasă și emulsifică faza uleioasă;
- reversibile termic.

Alte tipuri de polimeri naturali sunt cei extrași din semințele diferitelor plante.

II.3.1.1.2. Polimeri naturali modificați

Eteri celulozici

Descriere:

- celuloza, polimer natural, polizaharidă insolubilă în apă, poate fi eterificată pentru a forma derivați cu diferite hidrofilicități și proprietăți ale soluțiilor;
- solubilitatea în apă poate fi obținute la nivele scăzute de substituție;
- eterii celulozici cu substituenți hidrofobi și un grad înalt de substituție prezintă solubilitate în solvenți organici;
- viscozitatea soluțiilor, pentru tipurile nemodificate nehidrofobe, este funcție de lungimea lanțului celulozic, sau de gradul de polimerizare.

Surse:

- două tipuri de surse celulozice:
 - fibre de bumbac (alese, în general, pentru derivați cu masă moleculară mare);
 - pastă de lemn.

Procesul de obținere:

- mărunțirea fibrelor;
- umflarea în alcalii;
- adăugarea reactanților potriviți;
- purificarea prin spălare;
- uscarea;
- măcinarea.

Caracteristicile chimice ale etrilor celulozici

În timpul procesului de fabricație pot fi controlate următoarele variabile:

- gradul de polimerizare;
- nivelul de substituie;
- uniformitatea substituirii;
- dimensiunea particulelor.

În cele ce urmează vom exemplifica câțiva eteri celulozici utilizați mai frecvent drept modificatori reologici.

a) Rășină (gumă) celulozică

Descriere:

Este numele comercial (mai ales în industria alimentară și cosmetică) pentru sodiu carboximetilceluloză (CMC), care este un polimer anionic, solubil în apă (hidrocoloid). Pentru aplicațiile obișnuite puritatea uzuală este de 99,5%.

Chimism:

CMC se prepară prin reacția dintre alcali celuloză și acidul monoclor acetic, prezentând un nivel maxim de substituție $DS = 1,4$.

Pentru valori DS mai mici de 0,3 CMC este solubilă numai în alcalii. Solubilitatea în apă fierbinte și rece se obține numai pentru valori DS mai mari de 0,6.

Reologie/proprietăți în soluție:

- soluții viscoase, pseudoplastice;

- tixotropia crește cu scăderea gradului de substituție (DS) și a uniformității (datorită solubilității mai scăzute în apă) și cu creșterea gradului de polimerizare (DP);
- soluțiile prezintă capacități deosebite de stabilizare a suspensiilor, capacități care cresc cu creșterea DP și scăderea DS;
- capacități excepționale de legare a apei.

Aplicații principale:

- realizarea pastelor de dinți – legarea apei, controlul viscozității, tixotropiei, formei;
- adezivi dentari – îmbunătățirea adeziunii, consistenței;
- suspensii – stabilizarea suspensiilor, controlul viscozității;
- produse de machiaj – stabilitatea suspensiilor, proprietăți de curgere.

b) Hidroxietil celuloza

Descriere:

Hidroxietilceluloza (HEC) este un polimer neionic, solubil în apă, obținut prin reacția dintre alcali celuloză și etilen oxid.

Chimism:

Grupele hidroxetilice se pot atașa în două locații, determinând apariția ramificațiilor laterale oligomerice oxietilenice.

Substituția molară (MS) cu etilen oxid întâlnește în produsele comerciale are valori cuprinse între 1,3 și 3,4.

Reologie/Proprietăți în soluție:

- pseudoplastic;
- îngroșător eficient în medii apoase;
- evidențiază onctuoșitatea.

Aplicații principale:

- produse pentru întreținerea părului (șampoane, vopsele, balsamuri) – controlează viscozitatea, stabilitatea emulsiilor, onctuoșitatea, claritatea.

- produse sub formă de suspensii – controlul viscozității, stabilității suspensiei, al subțierii prin forfecare.

Alte produse din această clasă cu largi aplicații ca modificatori reologici sunt: cetil hidroxietilceluloza, nonoxinol hidroxietilceluloza, derivați de metilceluloză, hidroxipropilceluloza etc.

b) Derivați pe bază de Guar

Descriere:

Hidroxipropil guarul (HPGuar) este un polimer neionic, solubil în apă, preparat prin reacția gumei guar cu propilenoxidul în prezența alcaliilor.

Chimism:

Ca și în cazul derivaților celulozici, grupările hidroxipropilenice se pot atașa scheletului de guar în două locații preferențiale:

- hidroxili la inelele de manoză sau galactoză;
- grupe hidroxilice terminale de substituenți hidroxipropilici, conducând la formarea ramificațiilor laterale oligomerice;
- Guar-ul are un indice de substituție (DS) teoretic maxim de 3;
- tipurile de HPGuar comerciale au un indice de substituție cu propilen oxid (HPMS) de până la 0,6.

Reologie/Proprietăți în soluție:

- pseudoplastic;
- puternic onctuos;
- îmbunătățește solubilitatea în apă, claritatea soluțiilor, stabilitatea termică;
- soluțiile sunt translucide;
- sunt disponibile comercial și tipuri dispersabile în apă rece.

Aplicații principale:

- în diverse produse sub formă de soluții, emulsii sau suspensii, permițând controlul viscozității, pseudoplasticității și îmbunătățind stabilitatea termică.

II.3.2. Polimeri sintetici

Polimerii sunt bine cunoscuți pentru aplicațiile diverse într-o largă gamă de domenii, sub formă de materiale plastice, elastomeri și fibre. Un domeniu mai nou și oarecum diferit este cel al aplicațiilor legate de controlul reologiei soluțiilor și dispersiilor. Această nouă lume include domenii diverse cum ar fi cel al combustibililor, lubrifiantilor, uleiurilor, tratarea apei, acoperiri organice, produse alimentare și cosmetice. În aceste domenii polimerii influențează comportarea în curgerea cu forfecare și elongațională și, din acest motiv, performanțele fluidului în timpul și după aplicare.

Polimerii afectează reologia sistemului în care sunt incluși datorită masei lor moleculare mari, formei și rearanjării macromoleculilor precum și a interacțiunilor polimer—solvent. De asemenea, efecte adiționale se obțin datorită modificărilor de fază și formării diferitelor asociații. În aplicații speciale fluidele polimerice pot căpăta proprietatea de a răspunde în mod particular câmpurilor electrice externe aplicate.

Capacitatea deosebită a polimerilor de a influența reologia fluidelor derivă din volumul mai mare al macromoleculii în soluție în comparație cu dimensiunea totală a macromoleculii formate prin repetarea unităților structurale. Volumul ocupat de lanțul polimeric în soluție este cunoscut sub numele de *volum hidrodinamic* (HDV) și depinde de parametrii structurali ai polimerului, cum ar fi lungimea catenei și elasticitatea sa, precum și de interacțiunile polimer-solvent, la fel ca și de asocierile sau respingerile care apar între macromolecule. De asemenea HDV depinde de temperatură, concentrația soluției, masa moleculară și viteza de deformare.

Soluțiile polimerice prezintă o creștere liniară a viscozității cu masa moleculară. La o anumită valoare a masei moleculare (M_c), dependența viscozității de masa moleculară devine exponențială. Pentru un polimer cu o anumită greutate moleculară, viscozitatea soluției crește monoton cu concentrația, până la atingerea unei valori critice. Ambele observații reflectă consecințele asocierilor macromoleculare.

Fenomene asemănătoare pot fi observate și în cazul studierii soluțiilor de polimeri pe un domeniu crescător al vitezelor de forfecare.

Viscozitatea soluțiilor scade cu creșterea vitezei de forfecare ca o consecință, în parte, a ruperii legăturilor dintre macromolecule, proces care nu poate fi decât parțial compensat de capacitatea lor de asociere. Viteza de forfecare la care apare comportarea ne-Newtoniană crește cu scăderea masei moleculare, reflectând timpul mai scurt de relaxare necesar polimerilor cu masă moleculară mai mică. Acest fenomen poate fi sesizat și crescând concentrația unui polimer cu o anumită masă moleculară, atât în medii apoase, cât și în medii de solvenți organici.

Multe aplicații practice implică faze disperse, care, și în absența polimerilor manifestă fenomenul de subțiere la forfecare. Viscozitățile acestor dispersii, la viteze de forfecare mici, sunt mai mari decât viscozitățile componentilor individuali; fenomenul rezultă din multiplele rotații din câmpul de forfecare, și din captarea fazei continue în aglomeratele formate. Pe măsură ce deformația prin forfecare crește, aceste „asocieri” multiple sunt distruse conducând la o scădere previzibilă a viscozității.

Structurarea polimerilor în soluție în timpul curgerii se concretizează într-o multitudine de observații experimentale, unul din cele mai evidente fiind îngroșarea la forfecare. Acest fenomen apare atât în soluțiile, cât și în dispersiile polimerice. În cazul soluțiilor de polimeri acest fenomen a fost atribuit fie interacțiilor intramoleculare hidrodinamice datorate modificărilor neuniforme a distanțelor moleculare în timpul deformărilor (descolăciri și încolăciri) ale lanțurilor polimerice (mai ales în solvenți viscoși), fie tranzițiilor asociațiilor intramoleculare la asociații mai puternice intermoleculare. Fenomenul este caracteristic ionomerilor, sistemelor apoase cu legături de hidrogen, complecși ionici și în cazul polimerilor solubili în apă, modificați cu surfactanți.

Aplicații tipice:

- fluidificare sau îngroșare a unui fluid (soluție sau dispersie) în condiții de solicitare la forfecare;
- modificatori de fază dispersă; stabilizare emulsii;
- obținerea unor fluide cu componentă extensională predominantă;

- obținere de suspensii cu caracteristici electro-reologice.

Modificatori de viscozitate.

Deoarece polimerii au un volum hidrodinamic (HDV) intrinsec mare, pentru a crește substanțial viscozitatea unui fluid sunt necesare concentrații relativ mici. Exemplu tipic pentru sistemele neapoase este îmbunătățirea indicelui de viscozitate (VI) pentru uleiurile lubrifiante din industria automobilelor. Indicele de viscozitate este un număr empiric care indică rezistența viscozității unui lubrifiant la modificările de temperatură. Polimerii utilizați în acest scop se prezintă sub formă de ghemuri compacte în uleiul rece (solvent „slab”) și se umflă cu cerșterea temperaturii datorită îmbunătățirii solubilității. Acest răspuns al soluțiilor de polimeri la modificarea temperaturii a permis realizarea de uleiuri lubrifiante cu răspuns specific la diferite temperaturi. Acțiunea lor se concretizează într-o pornire mai ușoară pe vreme rece și menținerea nealterată a proprietăților lubrifiante la temperaturile înalte implicate de funcționarea motorului.

O altă proprietate necesară a polimerilor utilizați pentru îmbunătățirea VI este stabilitatea la forfecare. Stabilitatea la forfecare este necesară în cazul uleiurilor supuse unor viteze de deformare mari între piston și peretele cilindrului sau în pompele cu roți dințate, în care vitezele de forfecare ating valori de 10^5 până la $3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Cei mai utilizați polimeri pentru astfel de aplicații sunt copolimerii olefinici, copolimerii hidrogenați stiren – dienici și poli(alchil metacrilatii).

Fluide cu o componentă extensională semnificativă

Agenții de reducere a frânării sunt polimeri care au capacitatea de a inhiba turbulențele și a ușura curgerea unui fluid printr-o conductă sau printr-un spațiu de o anumită geometrie. Adăugarea unui astfel de polimer în proporții echivalente părților pe milion poate îmbunătăți curgerea cu 100%. Reducerea frânării în curgere apare prin extinderea regimului de curgere laminar spre numerele Reynolds mari. În acest scop s-au utilizat atât sisteme apoase, cât și neapoase de polimeri. Mecanismul prin care

polimerii reduc frânare în curgere exte complex, și încă nu există concordanță între toți cercetătorii în ceea ce privește detaliile sale. Unul din mecanismele propuse postulează că moleculele izolate de polimeri sunt întinse peste limita arbitrară a spiralei rezultând o creștere a viscozității locale și o blocare a turbulenței. O astfel de reducere a frânării curgerii este asociată cu o curgere tranzitorie elongațională și o viscozitate elongațională. Pe de altă parte, acele molecule care pot forma agregate pot, prezumtiv, să suprima turbulențele la scară mică prin rezistența opusă schimbărilor rapide de orientare. Există o dependență între volumul spiralei polimere și capacitatea de a reduce frânarea în curgere. Astfel, s-a observat o tendință de creștere a acestei capacități cu creșterea lungimii lanțului polimeric și cu cât solventul utilizat este mai „bun”. Din nefericire, o dată cu creșterea volumului spiralei polimerice apare și tendința intensificării proceselor de degradare. În cazul curgerii petrolului brut prin conducte au fost încercați numeroși polimeri cu masă moleculară mare, solubili în hidrocarburi. Unul din cei mai eficienți polimeri s-a dovedit a fi poli(1-octena) de masă moleculară ridicată. Limitările în utilizarea acestui polimer sunt legate de degradările pe care le suferă la trecerea prin fiecare stație de pompare ceea ce impune necesitatea adăugării de noi cantități de polimer.

Modificatori de fază dispersă

Dispersiile stabile sunt deosebit de utile într-un număr mare de aplicații practice, putând fi utilizate pentru controlul viscozităților la viteze de forfecare reduse în absența componentei extensionale, care, de altfel, nici nu este de dorit în aplicarea acoperirilor prin spray-iere.

Electroreologie: controlul viscozității pe bază de câmp electric

Când suspensiilor le sunt aplicate câmpuri electrice intense se observă o creștere reversibilă a viscozității lor. Această modificare în abilitatea transferului tensiunii aplicate este cunoscută sub numele de *răspuns electroreologic* sau, pe scurt, *răspuns ER* și interesul care i se acordă în lumea științifică este în continuă creștere datorită multiplelor perspective tehnologice pe care le oferă. Aplicațiile potențiale ale răspunsului ER includ absorbere de șoc, creșterea puterii motoarelor, dispozitive de

comandă robotizate, amortizoare acustice. Totuși aceste aplicații sunt încă în faza de cercetare dezvoltare din cauza înțelegerii limitate a modului în care câmpul electric conduce la modificările de viscozitate și a modului concret în care pot fi optimizate proprietățile unor astfel de suspensi.

Suspensiile ER sunt formate, tipic, dintr-o fază dispersă, solidă, cu particule cu dimensiunile cuprinse între 0,5 și 100 microni, care se găsesc în suspensie într-o fază organică cu constantă dielectrică scăzută.

Reprezentanți tipici

a) Polimeri ai acidului acrilic

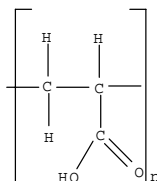
Polimerii bazați pe acid acrilic sunt considerați, în general, hidrogeluri anionice care se umflă în apă, dar nu se dizolvă. Pentru a se umfla trebuie transformați în sare „solubilă” prin neutralizare cu o bază.

O caracteristică interesantă a celor mai mulți polimeri derivați ai acidului acrilic este eficacitatea deosebită ca îngroșători și stabilizatori de suspensie, conferind produselor apoase o structură de gel și un caracter pseudoplastic pronunțat. Acești polimeri sunt, în general, electroliți, sensibili la modificările de pH. În cazul vitezelor de forfecare mari poate apărea modificări ireversibile ale viscozității. De asemenea acești polimeri sunt sensibili la degradarea sub acțiunea radiațiilor ultraviolete [69].

1. Carbomer

Descriere

Polimer al acidului acrilic cu solubilitate ridicată, reticulați cu esteri alilici ai pentaeritritei sau zaharozei pentru a forma un polimer anionic, hidrofil, cu masă moleculară ridicată. Se prezintă sub forma unei pulberi albe, fine, iar structura sa generală este următoarea:



Proprietăți funcționale

Se umflă rapid, fără a necesita încălzire.

Conduce la formarea unor soluții sau geluri clare, spumante.

Agent de îngroșare deosebit de eficient, înalt pseudoplastic, prezentând limită de curgere.

Compatibil cu solvenții miscibili cu apa.

Mecanismul de acțiune ca modificador de vâscozitate (îngroșător)

În forma acidă, carbomerul nu se umflă semnificativ datorită puterii de solubilizare limitată a grupelor carboxilice. În formă „solubilă”, carbomerul formează o structură tridimensională de microgel. Se cunosc două tehnici mai importante de solubilizare:

1. Neutralizarea (cea mai frecventă).

Carbomerul este convertit sub formă de sare. Selecția agentului de neutralizare este esențială pentru a se asigura solubilizarea în solventul dorit. Supraneutralizarea conduce la pierderi de vâscozitate.

Mecanismul: Spirala polimerică se descolățește rapid datorită respingerilor dintre sarcinile anionice și astfel apare o creștere instantanee de vâscozitate (îngroșare).

2. Donor de grupări hidroxilice

Adăugarea donorului de grupări hidroxilice conduce la îngroșare datorită formării legăturilor de hidrogen între grupările hidroxilice ale donorului și grupările carboxilice ale polimerului. Formulări cu reactivi polihidroxilici și polietoxilați pot forma astfel de legături cu carbomerul neneutralizat (ex. agenți superficiali neionici etoxilați, polioli). Această tehnică este utilizată destul de rar ca mecanism primar de solubilizare a carbomerului.

Mecanismul: Îngroșarea este dependentă de timp și poate dura între 5 minute și câteva ore. Prezența agenților de suprafață neionici în rețetă poate conduce la creșterea vâscozității.

Tipurile de carbomeri pot diferi prin proprietățile funcționale datorită utilizării diferitelor tipuri de solvenți.

Aplicații tipice:

Loțiuni și alte tipuri de emulsii – pentru creșterea vâscozității, stabilității emulsiei, inducerea unei curgeri puternic pseudoplastice, apariția limitei de curgere.

2. Polimeri reticulați acilați/alcool vinilic

Descriere:

Copolimeri carboxivinilici cu masă moleculară mare, dispersabili în apă, sub formă de pulbere albă fină.

Proprietăți funcționale

Agenți de îngroșare foarte eficienți, puternic pseudoplastici determinând apariția limitei de curgere, cu o excelentă stabilitate termică.

Reologie

Mecanismul de creștere a vâscozității asemănător cu cel al carbomerilor – solubilizarea fiind realizată fie prin neutralizare, fie prin utilizarea donatorilor de grupări hidroxilice.

3. Polimer acrilat cu punți de acrilat de alchil (C₁₀₋₃₀)

Descriere:

Polimer al acidului acrilic cu grupări hidrofobe legate covalent, rezultând o rășină care se adsoarbe la interfața ulei/apă. În acest mod polimerul poate acționa ca stabilizator de emulsie.

Mecanismul de stabilizare a suspensiilor cuprinde următoarele faze:

- porțiunea hidrofobă se adsoarbe la interfața ulei/apă;
- atunci când este neutralizată, porțiunea hidrofobă se umflă (ca și în cazul carbomerilor);
- emulsiile sunt stabilizate electrosteric și în acest fel picăturile mari de fază uleioasă (50-100 μm) pot fi menținute în suspensie.

Aplicații tipice:

În cazul emulsiilor cresc vâscozitatea și ajută la stabilizarea emulsiei.

4. Copolimeri acrilat/ acrilonitril

Descriere:

Copolimeri sub formă de hidrogeluri constituite din blocuri dure, cristaline, polare de poliacrilonitril alternând cu blocuri moi, amorse hidrofile care conțin secvențe de derivați ai acidului acrilic.

Proprietăți funcționale:

Se umflă în apă și solvenți polihidroxicum cum sunt glicerina sau propilenglicolul. Conduce la formarea unor soluții clare până la translucide. Are caracter tixotrop. Emulsificator principal pentru sisteme ulei/apă și apă/ulei. Insolubil în solvenți organici.

Mecanismul de modificare a vâscozității (îngroșare):

Blocurile cristaline de poliacrilonitril formează o rețea tridimensională, nefiind necesară (ca, de altfel, în cazul tuturor hidrogelurilor) reticularea covalentă. Aceste blocuri asigură rezistența mecanică a produsului și nu se umflă în solvenți.

Blocurile amorse de derivat acrilic permit umflarea în apă și asigură proprietățile elastice.

Combinăția acestor două tipuri de blocuri asigură acțiunea de emulsificator a copolimerului.

b) Polimeri alchilen / alchilenoxid

1. Polietilena și copolimerii săi

Descriere:

Homo- și copolimeri ai etilenei cu masă moleculară scăzută utilizați pentru îngroșarea și/sau asigurarea stabilității suspensiilor în formulări neapoase. Se prezintă sub formă de pulbere sau granule.

Proprietăți funcționale:

Masa moleculară este cuprinsă între 1300 și 4200. Crește rezistența compoundingurilor la apă, asigurând stabilitatea și rezistența filmelor formate. De asemenea îmbunătățește stabilitatea termică a produselor în care se includ.

Aplicații tipice:

Se utilizează la îmbunătățirea caracteristicilor reologice pentru o gamă largă de produse cosmetice și de toaletă. În cazul deodoranțelor și

antiperspirantelor roll-on îmbunătățește consistența, duritatea, stabilitatea formei conferind produselor un caracter tixotrop. În cazul emulsiilor are rol în creșterea stabilității emulsiilor, creșterea vâscozității și îmbunătățirea aspectului. De asemenea este utilizată pentru a mări rezistența la apă a tuturor produselor în care este folosită ca adaos.

Pe lângă compușii enumerați numeroși alți polimeri și copolimeri sunt utilizați ca modificatori reologici pentru diferite aplicații specifice: copolimeri etilenă/acid acrilic, etilenă/alcool vinilic, polietilenglicoli, polioli etc.

II.3.3. Compuși anorganici

Pe lângă compușii naturali sau sintetici, de natură organică o mare varietate de compuși anorganici sunt utilizați drept modificatori reologici. Câteva exemple din cei mai utilizați compuși vor fi prezentate în cele ce urmează:

Argile smectitice

Descriere:

Această grupă este reprezentată de o familie de argile naturale, stratificate, care prezintă proprietatea de a se umfla în prezența apei și care sunt utilizate, în primul rând, datorită abilității lor de a forma dispersii structurate, dar care totuși curg. Prin reacția cu compușii organici formează argile organofile.

Acest tip de argile se prezintă sub formă de plăcuțe tristrat: un strat octoedric de oxid de aluminiu sau magneziu plasat între două straturi tetraedrice de bioxid de siliciu (fig.II.1.).

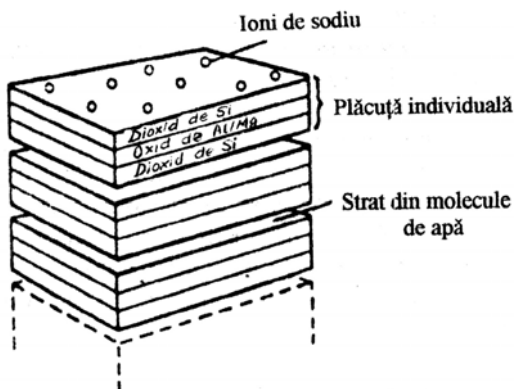


Fig.II.1. Structura unei plăcuțe de argilă smectitică

Plăcuțele individuale sunt separate printr-un strat de molecule de apă. Suprafața plăcuțelor este dipolară – vârfurile au sarcină pozitivă, iar fața are o încărcare negativă, astfel încât cationii (Na, Mg, Ca sau K) sunt atrași spre fețele plăcuțelor. Stratul octoedric de oxid de aluminiu/magneziu are o rețea cristalină care poate fi fie dioctoedrică, fie trioctoedrică.

Acest tip de argile sunt utilizate pentru aplicații în compoziții neapoase.

1. Argile hidrofile

Comportarea la umflare

Gradul de umflare a acestui tip de argile depinde de numeroși factori, cum ar fi:

- sursa de proveniență a argilei
- cationii prezenți în stratul octoedric
- gradul de puritate.

Cationii au o influență semnificativă asupra capacității de umflare a argilelor hidrofile:

- cationii trebuie să fie prezenți între plăcuțe pentru a avea loc umflarea și separarea plăcuțelor individuale;
- când cationii sunt prezenți numai la vârfurile plăcuțelor umflarea nu va avea loc;
- tipul de cation prezent va afecta gradul de umflare; prin modificarea tipului de cationi se poate controla procesul de umflare. Na^+ va conduce la o argilă care prezintă abilitatea de a se dispersa complet și a se umfla în apă. Ionii divalenți, cum este Ca^{2+} vor determina o umflare minimă.

Mecanismul de hidratare și activare a argilelor hidrofile presupune câteva etape:

- *Hidratarea* – moleculele de apă se atașează cationilor prezenți pe fața plăcuțelor. Este cazul tipic care apare în prezența

cationilor de sodiu. În acest mod sarcina negativă a fețelor plăcuțelor devine și mai pronunțată.

- *Umflarea* – plăcuțele încărcate negativ, menținute, în mod normal, împreună de cationii hidratați, sunt separate.
- *Formarea stratului dublu-electric* – cationii hidratați difuzează de pe suprafața plăcuțelor, formând stratul dublu electric.
- *Separarea plăcuțelor* – fețele încărcate negativ ale plăcuțelor hidratate se resping reciproc.
- *Formarea structurii de echilibru* – plăcuțele formează o structură tip „castel din cărți de joc”, față-vârf, pe măsură ce sistemul ajunge la echilibru.

Acest mecanism este ilustrat în figura II.2.

Bentonita este denumirea tehnică a unui tip de rocă vulcanică având ca principală componentă montmorilonitul. Bentonitele cu sodiu sunt folosite, pentru capacitatea lor de umflare, ca agent de îngroșare și de suspensie.

Aplicații tipice – suspensii (tixotropie, menținerea particulelor în suspensie); - *loțiuni* (stabilitatea emulsiei); - *pușcă presată* (întăritor); - *lacuri și vopsele* (tixotropie); *aerosoli* (distribuție omogenă a elementelor active).

Montmorilonitul are o concentrație mai mare de SiO₂ și MgO decât bentonita.

Hectoritul este o smectită hidrofilă foarte eficace, datorită dimensiunilor foarte mici ale plăcuțelor, în comparație cu plăcuțele de bentonită.

Hectoritul sintetic este o argilă anorganică sintetică coloidală, obținută hidrotermal din silicați și săruri de magneziu și litiu.

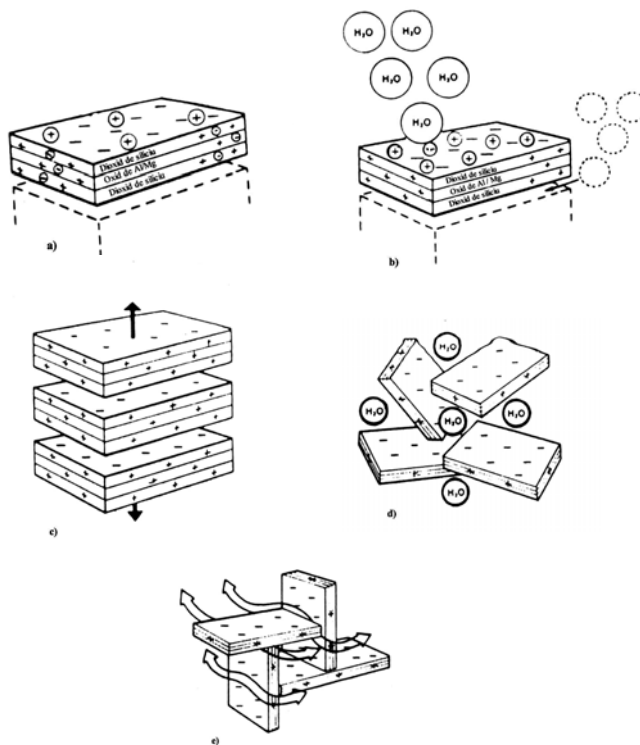


Fig. II.2. Mecanismul de hidratare și activare a plăcuțelor de argilă
 a) plăcuță dipolară; b) hidratarea plăcuței produce o creștere semnificativă a sarcinilor de suprafață; c) umflarea plăcuțelor; d) separarea plăcuțelor; e) formarea structurii tip „castel din cărți de joc”

Aplicații tipice:

Acest tip de argile sunt utilizate ca modificatori reologici pentru loțiuni, șampoane, acoperiri organice.

2. Argile organice

Argilele smectitice hidrofile reacționează cu compușii cuaternari pentru a forma argile organice complexe. Lanțurile alifaticе se atașează pe fața plăcuțelor, lăsând vârfurile libere pentru a forma legături de hidrogen. Lanțurile alifaticе asigură solubilitatea în medii organice, pe când legarea vârf la vârf a plăcuțelor prin legături de hidrogen asigură abilitatea de a forma suspensii. Acest tip de argile este utilizat în produse neapoase pentru a asigura formarea și stabilizarea suspensiilor și pentru controlul vâscozității.

Aplicații tipice: în cazul acoperirilor organice și al produselor cosmetice de tipul lacului de unghii și a produselor antiperspirante.

Organo-argilele trebuie activate cu un solvent polar pentru a apărea dispersia și creșterea vâscozității.

Ca activatori se utilizează amestec metanol/apă, etanol/apă, carbonat de propilenă/apă și acetonă/apă, proporția fiind în toate cazurile 95/5. Apa este esențială pentru formarea gelului, structura fiind de colivie. Ușurința cu care această structură poate fi distrusă și regenerată determină natura tixotropă a acestui tip de argile. În fig.II.3. sunt ilustrate punțile de apă care unesc grupele hidroxilice de pe muchia plăcuțelor de argilă, iar în fig.II.4. sunt prezentate etapele necesare pentru a realiza activarea și dispersia completă a argilei.

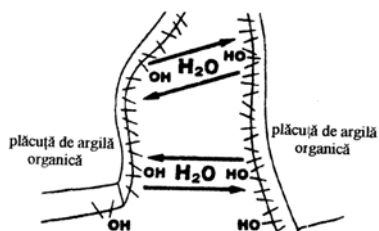


Fig.II.3. Formarea punților de apă între plăcuțele argilelor organice

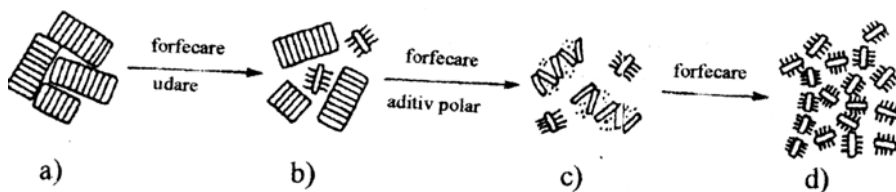


Fig.II.4. Mecanismul de activare și dispersie al unei argile organice

Aditivii organici de tip Bentone se găsesc inițial sub formă de aglomerări de teancuri de plăcuțe (fig.II.4.a). În prima etapă are loc *umezirea* cu solvent și

aplicarea unei forfecări care permite pătrunderea lichidului în interstițiile capilare, ducând la *dezaglomerarea* teancurilor de plăcuțe (fig.II.4.b). În acest moment se observă deja o creștere însemnată a vâscozității sistemului. Adăugarea unui activator chimic polar, tot în condiții de forfecare, duce la *separarea plăcuțelor* prin pătrunderea activatorului între plăci (fig.II.4.c). Menținerea în continuare a forfecării determină *separarea completă* și *dispersarea totală* a plăcuțelor, formându-se o structură reologică activă de tip muchie la muchie (fig.II.4.d) (pe fețele plăcuțelor s-au figurat catenele organice atașate).

Ordinea de introducere a diferitelor materiale în formulările ce folosesc drept aditivi reologici argile este foarte importantă. Astfel, dacă o substanță este capabilă să blocheze legăturile de hidrogen dintre plăcuțele de argilă, aceasta trebuie introdusă după ce argila a fost tratată cu activatorul polar, pentru că altfel se distribuie în jurul unui agregat de plăcuțe sub formă de scut care face imposibilă acțiunea ulterioară de delaminare și dispersare după schema prezentată în fig. II.4. Un exemplu este cel al utilizării agenților activi de suprafață pentru a ajuta udarea și dispersarea pigmentilor, agenți care se vor adăuga numai *după* introducerea argilei și a activatorului chimic în sistem.

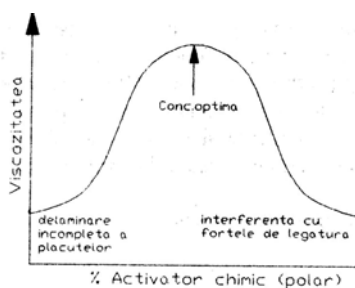


Fig.II.5. Efectul teoretic al aditivilor polari asupra vâscozității

Activatorul are rol dublu: asigură dispersarea (delaminarea) argilei și păstrează apa în sistemul hidrofob. Cantitatea de activator trebuie să fie optimă, deoarece o cantitate insuficientă va duce la separarea incompletă a plăcuțelor și deci la un gel slab, iar un exces de activator va face ca acesta

să migreze către muchiile plăcuțelor, interferând cu legăturile de hidrogen și slăbind gelifierea. aceasta se reflectă asupra variației vâscozității cu concentrația de activator chimic din argilă (fig. II.5.).

Cele mai utilizate argile din această categorie sunt **Hectorit benzilamoniu**, **Hectorit Quaternium 18**, **Bentonită Quaternium 18**, **Bentonită Stearalkonium**, care formează geluri organice, mai ales în uleiuri siliconice și minerale.

Aplicații: produse cosmetice (lacuri de unghii, ruj de buze, loțiuni), lacuri și vopsele de uz general.

3. Bioxid de siliciu amorf

Silicea hidratată

Această denumire reprezintă numele generic aplicat tuturor bioxidurilor de siliciu sintetici obținuți printr-un proces în fază lichidă.

Silicele hidratate conțin între 4 până la 10% apă totală, incluzând apa liberă, cea legată chimic sau fizic. Există două tipuri principale de silice hidratate: gelurile de silice și silicele precipitate. Ele diferă, în principal, prin procesul de fabricare, concentrația grupărilor silanol (Si-O-H), suprafața specifică și densitatea în grămadă.

Silicea precipitată

Este o formă de silice hidratată obținută printr-un proces alcalin, prin precipitare. Precipitatul astfel format este filtrat, spălat, uscat și apoi măcinat. Proprietățile acestui tip de silice sunt controlate de umiditatea precipitatului de la filtrare, înaintea uscării. Astfel silicea cu o umiditate ridicată este înalt structurată, fiind de tip îngroșător, iar cea cu un conținut redus de umiditate este mai puțin structurată având un caracter abraziv.

Aplicațiile principale ale acestui tip de modificador reologic sunt legate de capacitatea de a genera geluri clare în cazul conținuturilor ridicate de apă, controlând vâscozitatea, structurarea și abrazivitatea compușilor în care este adăugată.

Silicagel (gelurile de silice)

Se formează în mediu lichid, sub formă de foaie. Hidrogelul astfel format conținând între 70-80% apă este apoi mărunțit, spălat, uscat și măcinat. În timpul spălării se formează o structură tridimensională, viteza de îndepărtare a apei determinând structura și proprietățile finale. Se deosebesc două tipuri de geluri de silice:

- aerogel – îndepărtare rapidă a apei, structură necompresată, un silicagel cu efect de îngroșător;
- xerogel – îndepărtare lentă a apei, structură compresată, silicagel abraziv.

Silicagelurile sunt caracterizate prin structură, volumul porilor, absorbția de ulei și indicele de refracție.

Aplicațiile principale se referă la capacitatea de a genera geluri clare, vâscoase, la conținuturi reduse de apă.

4. Stearat de hidroxid de aluminiu/magneziu

Complex hidrofob format de acidul stearic cu hidroxidul de aluminiu/magneziu.

Utilizat mai ales pentru obținerea gelurilor incolore, lipsite de miros.

Structura sa sub formă de plăcuțe se umflă în uleiuri, conducând la creșterea vâscozității produselor în care se adaugă. Vâscozitatea uleiurilor gelificate nu se modifică pe domenii largi de temperatură, ceea ce permite menținerea în suspensie a formațiunilor active în timpul proceselor de obținere a compușilor în care se adaugă. Datorită proprietăților sale permite reducerea proporțiilor de ceruri și alcoli grași în diferite formulări, îmbunătățind omogenitatea produselor.

III. REOLOGIA UNOR PRODUSE SPECIFICE

III.1. Curgerea produselor cosmetice și de toaletă

După cum se cunoaște reologia a fost la început definită ca știință a curgerii, dar mai apoi a fost stabilită cea mai recentă și mai cuprinzătoare definiție:

"Reologia este știința ce studiază interdependența între solicitările mecanice, răspunsul corpurilor și proprietățile acestora".

Rolul specialiștilor ce stabilesc reipurile produselor cosmetice, constă, adesea, în a învinge cât mai bine tendințele naturale. Lor li se cere, de obicei, să asigure suspensii stabile de solide care în mod natural au tendința de sedimentare, să stabilizeze amestecul a două lichide care nu vor altceva decât să se separe și să prepare materiale care uneori au viscozitate redusă iar alteori mai ridicată. Din fericire ei au la îndemână un arsenal de materiale pe care le pot utiliza pentru a-și atinge scopurile. Privite ca și grup de sine stătător aceste materiale sunt cunoscute sub denumirea de *aditivi* sau *modificatori reologici*.

Există mai multe modalități de clasificare a aditivilor reologici. Cea mai generală clasificare se bazează pe compatibilitatea lor cu apa. Prin convenție putem diferenția două clase: *compatibili cu apa* și *compatibili cu sistemele ulei/solvent*. Tabelul III.1 furnizează câteva exemple de aditivi reologici din ambele categorii.

Tabelul III.1. Aditivi reologici

Compatibili cu apa	Compatibili sisteme ulei/solvent
Cauciucuri	Argile organice
Argile	Polietilenă
Polimeri	Silice
Silice	Hidroxistearați
Celuloză	Rășini

Fiecare produs cosmetic dispune de propriile sale caracteristici cosmetice de interes (Fig.III.1).

Multe produse cosmetice sunt suspensii pentru care reologia este deosebit de importantă. Principalul aspect reologic implicat este legat de

tendința fracțiilor solide de a sedimenta la partea inferioară a recipientului, dislocuind fracțiunile lichide. Dacă componentul solid nu rămâne uniform distribuit în produs, sau dacă nu este resuspendat cu ușurință prin agitare consumatorul va fi nemulțumit de calitatea produsului, acesta devenind inefficient sau chiar iritant.

	EMULSION STABILITY	SPREADABILITY	SUSPENSION	LEVELING	FLOW CONTROL	PAYOFF	THERMAL STABILITY	EXTRUDABILITY	THICKENING
ANTIPERSPIRANTS/ DEODORANTS									
Aerosols									
Roll ons									
Sticks									
Creams									
EYE PRODUCTS									
Eye Shadows									
Eye Liners									
Mascaras									
Makeup Removers									
Eye Shadow Sticks									
LIP PRODUCTS									
Lipstick									
Lip Gloss									
Lip Balm									
HAIR CARE									
Shampoos									
Conditioners									
Cream Relaxers									
NAIL CARE									
Nail Enamels									
MAKEUP									
Face Makeup									
Rouges/Blushes									
Facial Mask									
CREAMS/LOTIONS									
Hand Products									
Night Creams									
Treatment Products									
Suntan Oil/Creams/Lotion									
Massage Creams									
Protective Creams									

Fig.III.1. Proprietăți reologice de interes pentru diferite produse comerciale

Și în cazul rujurilor, influența reologiei este deosebit de importantă, transferul produsului pe buze trebuind să se realizeze ușor și uniform. Dacă aceste deziderate nu sunt atinse produsul devine inacceptabil. De asemenea rujul trebuie să-și mențină forma și consistența și în condiții de temperaturi mai ridicate.

După cum se poate observa din aceste exemple cei ce stabilesc rețeturile trebuie să se preocupe nu numai de partea reologiei ce implică curgerea ci să folosească reologia pentru a asigura absența curgerii atunci când este necesar. Astfel o pastă de dinți trebuie să-și recupereze structura și viscozitatea inițială imediat ce se depune pe periuță, iar o cremă ecran sau un șampon trebuie să aibă o consistență suficientă pentru a nu curge cu ușurință din mână înainte de a fi aplicată. Chiar și faza de spumă a șamponului trebuie cu grijă proiectată din punct de vedere reologic astfel încât să fie stabilă pe păr și să nu curgă cu ușurință iritând ochii utilizatorului.

În timpul fabricării și utilizării, produsele cosmetice sunt supuse unui larg domeniu de viteze de forfecare, începând cu valori mici implicate de turnarea unei loțiuni din ambalaj, până la valorile considerabile implicate de aplicarea lacului de unghii. Câteva exemple sunt prezentate în tabelul III.2.

Tabelul III.2. Valori tipice ale vitezelor de forfecare la care sunt supuse produsele cosmetice

Tipul acțiunii la care sunt supuse produsele	Viteza de forfecare ($\dot{\gamma}$) (s⁻¹)
Aducerea pigmentilor și a altor aditivi în suspensie	10 ⁻³ - 10 ⁻¹
Golirea unui recipient	10 ¹ - 10 ²
Scoaterea pastei de dinți din tub	10 ²
Aplicarea tipică a loțiunilor sau cremelor de mâini	10 ² - 10 ⁴
Aplicarea rujului	10 ³ - 10 ⁴
Aplicarea lacului de unghii	10 ³ - 10 ⁴
Aplicarea aerosolilor cu ajutorul spray-urilor	10 ³ - 10 ⁵

Odată ce formulatorul și-a îndeplinit cu succes sarcina de a stabili rețetura optimă, străbătând labirintul alegerii celor mai potriviți aditivi reologici, munca sa nu poate, totuși, fi considerată încheiată. Pentru ca un produs să cucerească piața de desfacere el trebuie să fie stabil. Din această cauză trebuie efectuate numeroase teste de stabilitate pentru a ne asigura că produsul nu se va degrada înainte ca utilizatorul să aibă șansa să-l folosească. Modificări minore, uneori insesizabile, în timpul depozitării pot conduce la inconveniente majore dacă produsul devine inutilizabil. Chiar modificări minore ale aspectului și consistenței sale, precum și ale

aplicabilității, pot conduce la respingerea sa. Concomitent cu verificarea proprietăților fizice, chimice sau biologice, un program extensiv de verificare a stabilității va include și verificarea unui număr semnificativ de proprietăți reologice: viscozitatea, stabilitatea suspensiei, etalarea, aplicabilitatea, capacitatea de curgere ușoară prin duze de diferite dimensiuni.

III.2. Măsurători reologice

În multe procese industriale fluidele sunt supuse unor curgeri complexe și unor solicitări termice repetate. Pentru a înțelege aceste curgeri complexe se studiază răspunsul fluidelor pe domenii simple de curgere cu scopul de a determina *funcțiile (proprietățile) de material* cum sunt: viscozitatea, coeficienții tensiunilor normale sau diferitele module dinamice. La rândul lor aceste funcții de material sunt utilizate pentru a selecta cele mai potrivite modele matematice pentru descrierea reologiei acestor fluide (așa numitele *ecuații constitutive*) care permit prezicerea tipului de curgere în cazul geometriilor complexe. Mai mult, funcțiile de material pot fi utilizate pentru caracterizarea sistemelor. De exemplu, masa moleculară medie a polimerilor poate fi determinată din măsurătorile de viscozitate la viteză de forfecare zero a soluțiilor de concentrații mari. În continuare vom încerca să trecem în revistă, pe scurt, câteva tipuri principale de curgeri simple, cu funcțiile de material asociate. Măsurarea acestor funcții constituie domeniul **reometriei**, tehnică cu largă aplicabilitate în multiple domenii. Să ne reamintim, de asemenea, și câteva noțiuni reologice de bază.

Efort (tensiune) și deformare. Definiția tensiunii necesită specificarea direcției de acțiune a forței și a orientării suprafeței pe care aceasta acționează. Similar, definirea vitezei de deformare sau a gradientului de viteză implică specificarea direcției vitezei și direcției după care aceasta variază. În fig.III. 2 sunt prezentate cinci domenii (tipuri) de curgere utilizate pe scară largă în măsurătorile reologice: curgerea cu forfecare constantă, viteză de forfecare în treaptă, alungire uniaxială, alungire biaxială și forfecare oscilatorie.

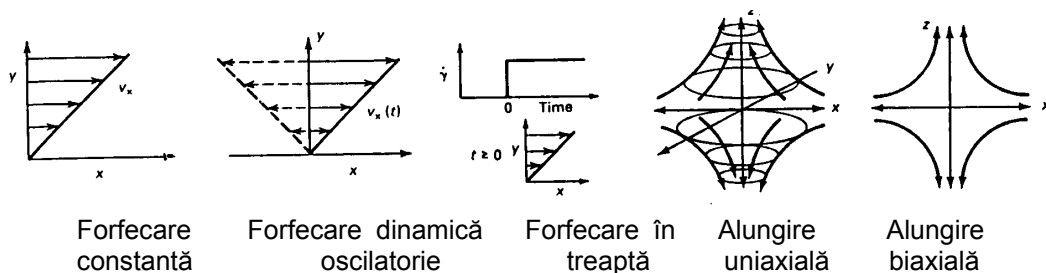


Fig.III.2. Tipuri comune de curgere utilizate pentru definirea funcțiilor de material

Curgeri cu forfecare constantă. Considerăm tipul de curgere prezentat în fig.III.2 în care un fluid plasat între două plăci este forfecat datorită faptului că placa superioară se deplasează cu o viteză U_x pe direcția x . Gradientul de viteză, sau viteza de forfecare este dat de expresia:

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{dv_x}{dy} = \dot{\gamma} \quad \text{(III.1)}$$

iar microscopic de U_x/δ , în care δ reprezintă distanța dintre plăci. Tensiunile generate de curgere acționează paralel cu direcția forfecării (cum sunt tensiunile de forfecare) și perpendicular pe direcția forfecării (tensiunile normale). Tensiunile perpendiculare pe direcția de forfecare observabile experimental includ tensiunea rezultată datorită deplasării fluidului și presiunea hidrostatică izotropă. Se obișnuiește ca, experimental, să se elimine această presiune prin considerarea diferenței tensiunilor normale, care, de fapt, și sunt măsurate:

$$\tau_{yx} = \text{tensiunea de forfecare}, \quad \text{(III.2)}$$

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = N_1 = \text{prima diferență a tensiunilor normale}, \quad \text{(III.3)}$$

$$\tau_{yy} - \tau_{zz} = N_2 = \text{a doua diferență a tensiunilor normale}. \quad \text{(III.4)}$$

Aceste tensiuni sunt corelate cu gradientul de viteză $\dot{\gamma}_{yx}$, definindu-se astfel funcțiile de material pentru acest tip de curgere:

$$\tau_{yx} = -\eta \dot{\gamma}_{yx} \quad \text{definește viscozitatea} \quad (\text{III.5})$$

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = -\Psi_1 \dot{\gamma}_{yx}^2 \quad \text{definește coeficientul primar al tensiunilor normale} \quad (\text{III.6})$$

$$\tau_{yy} - \tau_{zz} = -\Psi_2 \dot{\gamma}_{yx}^2 \quad \text{definește coeficientul secundar al tensiunilor normale} \quad (\text{III.7})$$

Aceste funcții de material de obicei variază cu viteza de forfecare. Coeficienții tensiunilor normale sunt definiți în termeni de pătrat al gradientilor de viteză deoarece diferențele tensiunilor trebuie să fie putere pară a vitezei de forfecare; această înseamnă că modificând direcția de forfecare ($\dot{\gamma}_{yx}$ negativ) nu se modifică direcția sau sensul tensiunilor normale, pe când modificarea direcției gradientului de viteză schimbă direcția tensiunii de forfecare.

Alungire/Compresie uniaxială. Considerăm o curgere convergentă sau divergentă față de axa z, ca în fig. III.2. Acest tip de curgere apare fie la etirarea unui filament (alungire), fie la etirarea biaxială a unei folii (compresie după direcția z). Tensiunile măsurabile sunt tensiunile normale de tracțiune și, din nou, pentru a elimina termenii de presiune izotropă, diferențele de tensiuni sunt folosite pentru a defini viscozitatea elongațională ca funcție de material:

$$\tau_{zz} - \tau_{xx} = \text{tensiunea de alungire} \quad (\text{III.8})$$

Și aceste tensiuni sunt corelate cu gradientul de viteză:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d v_z}{d z} \quad (\text{III.9})$$

definindu-se astfel viscozitatea elongațională:

$$\tau_{zz} - \tau_{xx} = -\eta_0 \dot{\epsilon} \quad \text{relație de definire a viscozității elongaționale} \quad (\text{III.10})$$

Alungire plană. În alungirea plană materialul este etirat după direcția z dar este constrâns să nu se deformeze după direcția y . Acest tip de deformație apare când o foaie de material este etirată pe o direcție. Viscositatea elongațională plană este definită tot prin intermediul diferenței tensiunilor de tracțiune:

$$\tau_{zz} - \tau_{xx} = -\eta_p \dot{\epsilon} \text{ relație de definiție a funcției elongaționale plane} \quad (\text{III.11})$$

în care $\dot{\epsilon} = d v_z / d z$, dar $d v_y / d y = 0$ și $d v_x / d x = 0$ spre deosebire de alungirea uniaxială la care $d v_y / d y = -1/2 (d v_z / d z)$ și $d v_x / d x = -1/2 (d v_z / d z)$.

Curgere cu forfecare dinamică oscilatorie. În cazul măsurătorilor de forfecare oscilatorie sau a celor dinamo-mecanice asupra unui fluid se aplică un câmp de forfecare ce variază sinusoidal și se măsoară amplitudinea tensiunii de forfecare rezultate și unghiul de fază între forfecarea impusă și tensiune. Se spune că testarea este în regim *liniar viscoelastic* dacă tensiunea este liniar proporțională cu deformarea impusă și răspunsul tensiunii este sinusoidal. Considerăm câmpul de viteze oscilatorii prezentat în fig.III.2:

$$v_x = [\dot{\gamma}_{\max} \cos(\omega t)] y \quad (\text{III.12})$$

în care ω este frecvența, $\dot{\gamma}_{\max}$ gradientul de viteză maxim iar valoarea maximă a deformației este dată de $\gamma_{\max} = \dot{\gamma}_{\max} / \omega$. Tensiunea va oscila, de asemenea, și va prezenta o valoare maximă, τ_{\max} , și o oarecare deviere de fază, ϕ , față de forfecarea impusă.

$$\tau_{yx} = \tau_{\max} \cos(\omega t - \phi) \quad (\text{III.13})$$

Tensiunea poate fi descompusă în doi termeni, unul în fază cu viteza și celălalt defazat cu 90° . Aceștia pot fi scriși în termeni de gradient maxim de viteză:

$$\tau_{yx} = -\eta' \dot{\gamma}_{\max} \cos(\omega t) - \eta'' \dot{\gamma}_{\max} \sin(\omega t) \quad (\text{III.14})$$

în care:

$$\tau_{\max} \cos\phi \equiv \eta' \dot{\gamma}_{\max} \quad \text{și} \quad \tau_{\max} \sin\phi \equiv \eta'' \dot{\gamma}_{\max} \quad (\text{III.15})$$

Prin aceste relații se definesc cei doi coeficienți dinamici de viscozitate η' și η'' . La frecvențe joase η' aproximează viscozitatea la viteză de forfecare zero din curgerea cu forfecare constantă. Alternativ coeficienții pot fi definiți și în termeni de deformație maximă în loc de viteză de deformare:

$$\tau_{yx} = -G' \gamma_{\max} \cos(\omega t) - G'' \gamma_{\max} \sin(\omega t) \quad (\text{III.16})$$

în care:

$$\tau_{\max} \cos\phi \equiv G' \gamma_{\max} \quad \text{și} \quad \tau_{\max} \sin\phi \equiv G'' \gamma_{\max} \quad (\text{III.17})$$

Aceste ultime relații definesc două noi funcții G' și G'' care reprezintă modulul de acumulare și modulul de pierderi. G' , proporțional cu tensiunea în fază cu deformația, furnizează informații referitoare la elasticitatea unui material. De exemplu, o bandă de cauciuc ideal va avea întreaga sa solicitare în fază cu deformația sau cu translația. G'' , modulul de pierderi, este proporțional cu solicitarea defazată de deplasare, și va fi, deci, în fază cu vireza de deplasare sau cu viteza de forfecare. Pentru un fluid pur viscos toate solicitărilor vor fi defazate față de deplasări. Ambele module liniare viscoelastice sunt funcții de frecvență, furnizând informații despre structura soluțiilor și gelurilor polimerice.

Măsurătorile liniare viscoelastice pot fi corelate cu teoria cinetică clasică a plimerilor pentru a stabili legătura între modulul de acumulări și densitatea numărului de reticulări. Cinetica chimică a formării gelurilor poate fi urmărită prin măsurarea variației modulului de acumulări în timp. S-a stabilit relația:

$$G' = G^0 = \nu k T + G_{en} \quad (\text{III.18})$$

în care G^0 este modulul de forfecare la echilibru, ν este densitatea nodurilor rețelei, k - constanta lui Boltzmann, T - temperatura absolută și G_{en} factor rezultat din contribuția legăturilor care nu sunt reticulări covalente.

Deformație în treaptă. În cadrul experimentelor cu deformație în treaptă materialului i se aplică o deformație instantanee și se urmărește și se urmărește diminuarea în timp a tensiunii. Astfel se definește modulul de forfecare $G(t)$, pentru o deformație la forfecare de magnitudine γ_0 :

$$\tau_{xy}(t) = G(t)\gamma_0 \text{ definește modulul de forfecare} \quad (\text{III.19})$$

Modulul lui Young, $E(t)$, se poate defini atunci când se aplică o deformație elongațională de magnitudine ε_0 :

$$\tau_{xx}(t) - \tau_{yy}(t) = E(t)\varepsilon_0 \text{ definește modulul lui Young} \quad (\text{III.20})$$

Experimente de fluaj la tensiune constantă. acest tip de experimente reprezintă inversul experimentelor cu viteză de forfecare în treaptă; materialului i se aplică o tensiune constantă τ_{xy}^0 și se urmărește variația deformației în timp. Astfel se poate defini complianța J :

$$\gamma_{xy}(t) = J(t)\tau_{xy}^0 \text{ definește complianța } J(t) \quad (\text{III.21})$$

Bucla de tixotropie. Bucla de tixotropie reprezintă o măsură a istoriei deformațiilor care furnizează informații despre reologia dependentă de timp a materialelor. În cadrul acestor experimente viteza de forfecare este crescută continuu de la zero la o valoare stabilită într-o anumită perioadă de timp. Se măsoară tensiunile de forfecare corespunzătoare. Se repetă apoi experimentul în sensul descrescător al vitezelor de forfecare. Această determinare este sensibilă la evoluția structurii materialului analizat, aspect important în studiul dispersiilor cu agregate coloidale. Dacă structura materialului este desfăcută datorită forfecării și nu poate fi refăcută în perioada de revenire a vitezei de forfecare, atunci tensiunea de pe ramura descrescătoare a vitezei de forfecare va fi mai mică decât cea de pe ramura crescătoare. Deci, la aceeași viteză de forfecare vom avea valori diferite ale tensiunii pe cele două ramuri, între cele două curbe apărând o buclă de histerezis cunoscută și sub numele de *buclă de tixotropie* care oferă informații complexe despre comportarea materialului la sollicitări.

III.3. Reologia produselor deodorante

Utilizatorul unor astfel de produse sesizează acut proprietățile lor reologice. S-ar putea ca el să nu știe că viscozitatea este dată de raportul între tensiunea de forfecare și viteza de forfecare, sau că roll-on-ul folosit este o suspensie tixotropă, dar în mod sigur știe la ce tip de comportare ar trebui să se aștepte. Atunci când cineva achiziționează un roll-on nu se așteaptă ca el să picure din recipient în timpul aplicării, ci să poată fi transferat cu ușurință pe piele. Odată aplicat, produsul nu trebuie să curgă sub acțiunea forței gravitaționale, ci trebuie să rămână pe locul aplicării. Modul în care produsele răspund așteptărilor utilizatorilor are un impact deosebit asupra viabilității lor pe piețele de desfacere.

Bineînțeles că mai există o mulțime de alte condiții pe care un astfel de produs trebuie să le îndeplinească din punct de vedere reologic. Deoarece produsele din această categorie sunt incluse în categoria produselor farmaceutice, uniformitatea lor este o condiție esențială. Ultima picătură din produs trebuie să conțină aceeași cantitate de ingredient activ ca și prima. Dacă nu se întâmplă așa este posibil ca o cantitate prea mare de compus activ ce ar putea să apară în primele fracțiuni să producă iritații ale pielii, iar cantitatea prea mică din același compus din ultimele fracțiuni să-l facă inefficient.

III.4. Istoricul reologiei produselor antiperspirante/deodorante

Pot fi evidențiate câteva aspecte importante în istoricul dezvoltării produselor din această categorie care le-au afectat semnificativ caracteristicile reologice. De multe ori s-au remarcat modificări notabile în modul de prezentare al acestor produse, fără însă ca proprietățile de curgere necesare pentru a susține aceste modificări să poată fi garantate. Primele produse antiperspirante erau soluții simple de clorură de aluminiu în alcool. O astfel de soluție este rece, greu de aplicat și, odată aplicată, manifesta tendința de a curge necontrolat deoarece prezenta proprietatea de a-și reduce viscozitatea în prezența apei. De asemenea, datorită caracterului pronunțat acid putea cauza iritații destul de severe ale pielii, iar la

temperatură determina distrugerea, în timp, a țesăturilor cu care venea în contact. Câțiva ani mai târziu, s-au creat produse „mai prietenoase”, pe bază de clorhidrat de aluminiu. Componentul de bază era reprezentat tot de clorura de aluminiu originală, însă „tamponată” cu grupări hidroxilice. În acest mod pH-ul soluției creștea semnificativ, reducându-se potențialul iritativ și acțiunea distructivă asupra țesăturilor. Un alt mare avantaj al clorhidratului de aluminiu era reprezentat de faptul că putea fi introdus în rețete ale unor produse sub formă de emulsii. Acest aspect a reprezentat, de fapt, posibilitatea oferită formulatorilor de a controla comportarea reologică a antiperspirantelor. Produsele din această categorie au început să apară sub formă de creme sau chiar roll-on. Din acest moment, produsul poate fi proiectat astfel încât, odată ce este aplicat, să rămână pe locul aplicării. Acest lucru se obține prin utilizarea modificatorilor reologici.

Deși cele mai multe proprietăți reologice au fost îmbunătățite prin utilizarea clorhidraților de aluminiu, mai există o serie de aspecte la care încă se lucrează. Unul din cele mai importante este legat de adezivitatea sistemului. Rezolvarea sa a ridicat alte probleme. Astfel lipiciozitatea a fost eliminată prin utilizarea suspensiilor de ingrediente activi în silicon volatil, eliminându-se folosirea apei ca mediu de suspensie. Dezavantajele unui astfel de produs sunt legate de prețul mai mare al siliconului în comparație cu apa și de tendința ingredientelor active aflate în suspensie de a sedimenta la partea inferioară a ambalajului. Dar s-a dovedit disponibilitatea consumatorilor de a plăti un preț mai mare pentru un produs calitativ superior, cel de-al doilea dezavantaj fiind eliminat prin agitare energetică a produsului înainte de utilizare.

Un alt eveniment deosebit în istoria reologiei acestor produse a fost legat de interzicerea utilizării freonului (CFC) din condiții de protecție a mediului înconjurător. Drept înlocuitori s-au propus diverse hidrocarburi. Deoarece acestea sunt mai puțin dense decât clorofluorcarbonii și, în concordanță cu legea lui Stoke viscozitatea joacă un rol important în determinările vitezei de sedimentare, produsele au trebuit reformulate. Din

fericire, nivelele de modificatori reologici (argile organice) au putut fi reglate cu ușurință pentru a încetini considerabil viteza de sedimentare.

Considerații asupra curgerii

Produsele sub formă de roll-on sunt foarte fluide și, ca atare, necesită un control reologic deosebit de riguros. Dacă reologia unei astfel de formulări nu este echilibrată corect calitățile sunt total necorespunzătoare produsul fiind lipicios, cu o curgere mult prea ușoară, picurător, neuniform. Un roll-on corect formulat trebuie să fie destul de viscos pentru a nu curge prin spațiul îngust din jurul rolei și totuși suficient de fluid pentru a asigura o aplicare facilă și uniformă. Pentru a atinge aceste deziderate fabricantul trebuie să tindă spre realizarea unui sistem care să se fluidifice la forfecare – pseudoplast – („shear thinning” system) (fig.III.3). Astfel de sisteme manifestă viscozități mari la viteze de forfecare reduse și viscozități mici la viteze de forfecare ridicate, deci permit o aplicare corectă.

Cele mai multe roll-on-uri sunt suspensii, pentru care fenomenul de sedimentare al ingredientului activ este deosebit de important. În acest caz nu numai că viteza de sedimentare trebuie să fie acceptabilă, dar este deosebit de semnificativ și modul în care se realizează această sedimentare. Atunci când în urma sedimentării se formează un depozit compact, dens, readucerea sa în suspensie devine o problemă dificilă, uneori chiar imposibilă, conducând la dozări improprii.

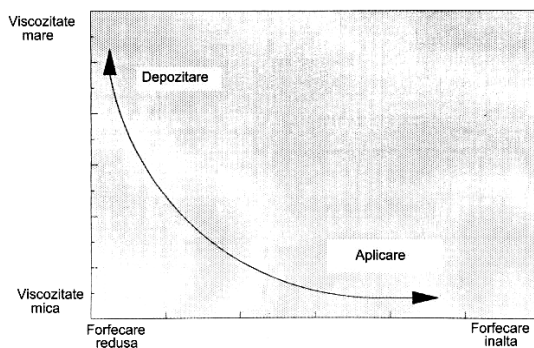


Fig.III.3. Sisteme pseudoplaste

La ora actuală există două categorii principale de produse roll-on pe piață: pe bază de apă și pe bază de silicon.

Sisteme reologice

Produse pe bază de apă

Componentul major al acestor sisteme este apa, putând ajunge până la 75% în greutate, ceea ce le face cele mai ieftine produse de acest tip de pe piață. Atât clorhidrații de aluminiu, cât și clorhidrații de aluminiu-zirconiu sunt utilizați ca ingrediente activi, într-un procent de minim 15%. Alți componenți sunt reprezentați de fracția uleioasă, cu rol în îngroșarea produsului și în scăderea lipiciozității, agenți antibacteriali și odorizanți.

Aditivii reologici utilizați în astfel de sisteme sunt folosiți mai ales pentru realizarea unei viscozități corespunzătoare, putând fi împărțiți în două categorii principale: argile și agenți de suprafață. Cel mai des se utilizează silicat de aluminiu-magneziu, gliceril stearat și stearat de polietilenglicol. Modificarea reologiei sistemului presupune, de cele mai multe ori, creșterea viscozității sale și acest lucru poate fi obținut fie prin creșterea proporției de aditiv reologic, fie prin creșterea fazei uleioase interne. Bilanțul reologic trebuie astfel gândit încât să se obțină un produs suficient de fluid pentru a curge ușor prin spațiul foarte mic dintre bilă și recipient, dar suficient de consistent pentru a nu picura pe lângă bilă și a rămâne pe locul aplicării.

Produse pe bază de silicon

Prin realizarea unei suspensii a ingredientilor activi în uleiuri siliconice volatile se evită lipiciozitatea inerentă a clorhidraților. Prin înlocuirea apei cu silicon compozițiile antiperspirante își îmbunătățesc mult estetica, devenind uscate, calde, mătăsoase.

Secretul al succesului unui astfel de produs constă în simplitatea rețetelor. Roll-on-urile tipice conțin numai cinci componenți: ciclometicon, ca mediu, clorhidrat de aluminiu/zirconiu ca ingredient activ, modificator reologic (o formă de hectorit), activator al modificatorului reologic (carbonat de propilenă) și odorizanți.

Reușita realizării unui sistem reologic echilibrat reprezintă un factor critic în succesul unui astfel de produs. Ținând cont de procentul mare al siliconului volatil (peste 75%) în compoziție și de tensiunea superficială scăzută a siliconului, devine evident că o astfel de suspensie are tendința de a curge foarte ușor, având o vâscozitate redusă. În plus, ingredientul activ, în formă solidă, prezintă o accentuată tendință de sedimentare în ciclometicon, formând în timp un depozit consistent și greu de readus în suspensie. Datorită acestor aspecte, modificatorul reologic utilizat în astfel de sisteme trebuie să îndeplinească mai multe funcții: să asigure creșterea consistenței suspensiei (implicit creșterea vâscozității), să fie stabilizator de suspensie pentru a asigura uniformitatea acesteia în timpul utilizării și agent de resuspendarea, minimizând consistența depozitului format la partea inferioară a ambalajului în timpul depozitării și permițând readucerea sa ușoară în suspensie atunci când este necesar. Mulți aditivi reologici clasici s-au dovedit improprie în sisteme de acest tip: polietilena necesită temperaturi de activare ridicate, improprie pentru silicon, iar silicele tind să modifice estetica produsului. Cel mai potrivit modificator reologic pentru astfel de emulsii s-a dovedit a fi o argilă organică modificată (hectorit) produsă de firma Rheox, Inc. sub denumirea comercială de Bentone 38.

Această argilă modificată asigură menținerea ingredientilor activi în suspensie, perioade îndelungate de timp, prevenind formarea depunerilor, îngroșă produsul pentru a evita curgerile nedorite în momentul agitării flaconului și funcționează ca tampon între particulele ingredientului activ evitând formarea depunerilor consistente greu de readus în suspensie.

Reologia emulsiilor: creme și loțiuni

Introducere

Producătorul de cosmetice trebuie să utilizeze măsurătorile reologice din diferite motive: pentru a dobândi înțelegerea efectelor pe care variațiile în tensiunea sau în viteza de forfecare le au asupra proceselor de fabricație, necunoașterea acestora putând determina obținerea unor emulsii inconsistente sau cu comportare necorespunzătoare; pentru a înțelege rolul

diferitelor ingrediente în asigurarea stabilității emulsiilor și pentru a prevedea modul în care produsul finit se comportă în timpul aplicării când este supus unor viteze de forfecare importante.

Compoziție și structură

Emulsii în două faze

O emulsie, în cea mai simplă formă a sa, se prezintă sub forma unui sistem bifazic din două lichide nemiscibile, din care unul este dispersat în celălalt sub forma unor picături microscopice sau submicroscopice. Cele două faze sunt, în general denumite faza de ulei (o) și faza apoasă (w) obținându-se astfel fie emulsii de tip ulei în apă (o/w), fie emulsii de tip apă în ulei (w/o). Nomenclatura tradițională a acestor sisteme plasează întotdeauna la început faza dispersă. Prezența unui emulgator ca stabilizator evită separarea fazelor și are contribuție majoră la caracteristicile de curgere ale întregului sistem. Aceasta se datorează efectului emulgatorului asupra viscozității fazei continue, mai curând decât efectelor cauzate prin modificarea dimensiunilor particulelor sau a concentrației fazei interne. Emulsiile reprezintă un mod eficient de a evita livrarea către consumator a unor produse cu aspect sau generator de senzații neplăcute. Pentru a minimiza potențialul răspuns nefavorabil al utilizatorului, uleiurile și emolienții care generează o senzație neplăcută de gras se plasează în interiorul unei faze apoase. Așa cum se poate observa din figura III.4, structura unei emulsii este alcătuită dintr-o serie de picături dispersate într-o fază continuă, cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între 1 și 100 μm .

Emulgatorul, care conferă stabilitate emulsiei, este o moleculă cu forma generală din figura III.5, cu un capăt hidrocarbonat nepolar și unul polar. Există, totuși, o mare gamă de materiale care pot fi utilizați ca emulgatori, așa cum se poate observa din Tabelul III.3.

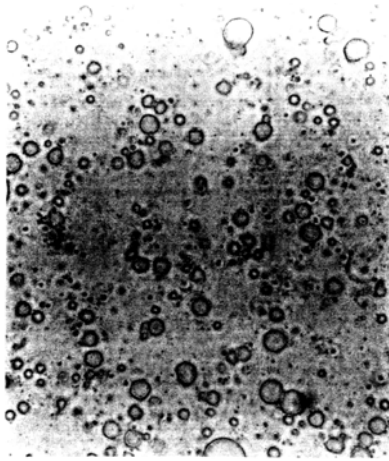


Fig.III.4. Într-o emulsie ulei/apă, picăturile de ulei sunt dispersate în faza apoasă

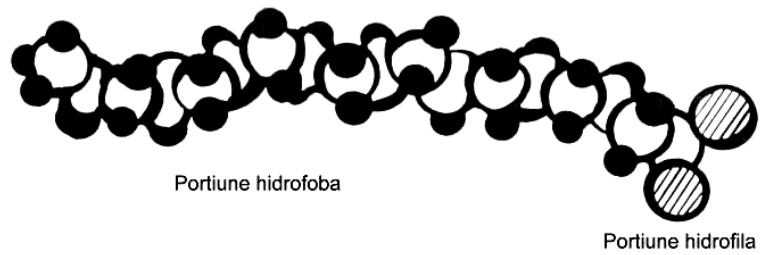


Fig.III.5. Un emulgator conține o porțiune hidrofobă și o porțiune hidrofilă

Tabelul III.3. Clasificarea emulgatorilor

Clasa în care poate fi încadrat compusul	Solubilitatea		
	Solubil în ulei	Intermediar	Solubil în apă
Surfactanți anionici			
Esteri	Monostearat de glicerol Distearat de glicerol Lanolină		
Săpunuri ale metalelor grele	Stearați de Zn, Mg, Al		
Alcoolii	Cetilalcool Colesterol		Etanol Propanol
Fotosfolipide		Lecitină	
Surfactanți	Sulfonați uleioși solubili în uleiuri minerale	Esteri ai zahărului	Sulfat de lauril sodiu
Surfactanți neionici			
Polimeri	Anumiți polimeri solubili în uleiuri	Anumiți copolimeri aleatori sau bloc	Pectine Cauciucuri Proteine

Pentru stabilirea tipului de emulsie formată de o mare importanță este, în afară de tipul și concentrația surfactantului, și localizarea sa inițială (în faza apoasă sau uleioasă). S-a demonstrat că emulsia finală poate avea proprietăți fizice diferite pentru diferite distribuții inițiale ale surfactantului.

Emulsii multifazice

Când o emulsie este emulsionată într-o fază dispersă suplimentară se formează o emulsie dublă sau multifazică. O emulsie ulei/apă (o/w) care dispersează picăturile de apă într-o fază uleioasă continuă este numită

emulsie ulei în apă în ulei (o/w/o). Invers, se poate forma și o emulsie apă în ulei în apă (w/o/w).

Emulsiile trifazice w/o/w permit realizarea de creme și loțiuni cu o consistență dorită a fazei apoase prin varierea liberă a raportului între componenții fazei interne ulei/apă. Alte posibilități implică creșterea solubilității compușilor în hidrocarburi sau apă și eliminarea lentă a ingredientelor activi din picăturile emulsiilor.

Dependent de numărul fazelor apoase și uleioase este și necesarul de energie ce trebuie adăugată sistemului pentru a forma suprafața de separație dintre faze. Această energie este cunoscută sub numele de energie liberă de suprafață, sau tensiunea superficială dintre faze. Un emulgator cu grupări finale polare și nepolare va fi atras la interfață, obținându-se o reducere a tensiunii superficiale la interfață. Măsurarea acestei reduceri va furniza informații cu privire la cantitatea de emulgator necesară. În comparație cu energia necesară învingerii forțelor viscoase, energia necesară pentru formarea emulsiei este mică, dar deosebit de importantă deoarece variația sa cu cantitatea de emulgator este o măsură a absorbției acestuia la interfață. Deși pare plauzibil ca o tensiune interfacială mai scăzută să favorizeze formarea unor emulsii mai stabile, nu există încă dovezi experimentale care să confirme acest fapt.

Microemulsii

Mai înainte am amintit că dimensiunea particulelor unei emulsii convenționale este cuprinsă între 1 și 100 μm . Formarea emulsiilor cu dimensiuni ale particulelor mult mai mici, cuprinse între 0,01 și 1 μm , a determinat apariția unui nou tip de sisteme cunoscut sub numele de microemulsii. Microemulsiile sunt, în general, transparente sau translucide deoarece dimensiunile particulelor sunt mai mici decât un sfert din lungimea de undă a luminii. De asemenea, ele tind să se formeze spontan, spre deosebire de macroemulsii.

Caracteristici de curgere

Numai puține materiale au comportare newtoniană în curgere, deci prezintă directă proporționalitate între tensiunea și viteza de forfecare. Materialele cu comportare newtoniană a o viscozitate independentă de viteza de forfecare, deci, pentru a le caracteriza reologic, necesită doar o măsurătoare de viscozitate într-un singur punct.

Materiale comportare nenewtoniană nu prezintă proporționalitate directă a tensiunii cu viteza de forfecare, de aceea, deoarece viscozitatea va varia după o anumită funcție, cu viteza de forfecare, fiecare valoare a viscozității trebuie însoțită de valoare vitezei de forfecare la care s-a făcut măsurătoarea.

Cremele și loțiunile sunt, în general, materiale viscoplastice, ce prezintă limită de curgere și comportare pseudoplastă. Acești doi parametri sunt foarte importanți deoarece furnizează informații despre caracteristicile de curgere importante atât pentru proiectant, cât și pentru tehnolog sau consumator.

Tixotropia este, probabil, una din cele mai importante trăsături caracteristice a produselor cosmetice. Tixotropia este definită ca „o scădere a viscozității sub tensiune, urmată de o recuperare treptată, în momentul îndepărtării tensiunii. Efectul este dependent de timp.” El poate fi, de asemenea, dependent de temperatură. Un exemplu de comportare tixotropă este prezentat în figura III.6.

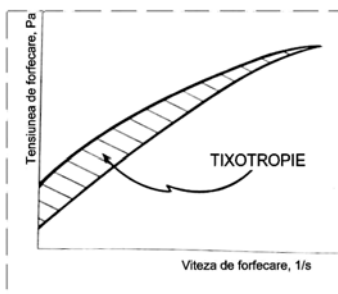


Fig.III.6. Comportare tixotropă

III.5. Tipuri de măsurători reologice și aplicațiile lor

A. Măsurători în punct unic, în punct multiplu

Măsurătorile în punct unic nu pot fi aplicate decât în cazul materialelor cu comportare newtoniană. În cazul fluidelor nenenewtoniene trebuie realizat profilul reologic pe un domeniu cât mai larg de viteze de forfecare. De asemenea, este deosebit de important ca domeniul de viteze de forfecare selectat pentru măsurători să fie cât mai apropiat de cel întâlnit în procesul ce urmează a fi modelat.

În final, de o importanță deosebită, este alegerea tipului adecvat de aparat de măsură. Comercial există o gamă foarte largă de astfel de aparate, dar cele mai ieftine sunt indicate doar pentru măsurători în cazul fluidelor newtoniene și sunt improprie pentru determinarea proprietăților reologice ale fluidelor nenenewtoniene. Din nefericire ele sunt utilizate și în acest caz.

Cel mai utilizat reoviscozimetru este cel de tip Brookfield.

B. Măsurători de viscoelasticitate

Măsurători statice

Regiunea liniară viscoelatică a unei emulsii apare în porțiunea în care tensiunea este independentă de deformare, astfel încât structura rețelei de gel se comportă ca un solid elastic. Totuși, structura de gel a unei emulsii este fragilă astfel încât forțe sau deformații foarte mici o pot deranja.

Soluția pentru realizarea de măsurători eficiente este de a realiza un test static, în care se impune materialului fie o tensiune, fie o deformare constantă, modificările rezultate în deformare sau tensiune fiind măsurate ca funcție de timp. Testele de fluaj se realizează cu un instrument cu tensiune controlată, în timp ce testele de relaxare se realizează cu instrumente cu deformare controlată.

Testele de fluaj sunt utilizate pentru a evidenția proprietățile viscoelastice ale fluidelor nenenewtoniene. S-a evidențiat prin aceste măsurători influența temperaturii, concentrației emulgatorului și a lungimii lanțurilor asupra structurii rețelei de gel.

Testele de fluaj sunt utile pentru descrierea proceselor pe timp lung, fiind capabile să determine contribuția relativă a elementelor unei structuri, în timp ce experiențele de relaxare pun accentul pe procesele pe termen scurt, deoarece deplasarea elastică apare imediat.

Măsurători dinamice

Utilizarea acestui tip de măsurători asigură o gamă largă de informații. De exemplu, localizarea și dimensiunea regiunii viscoelastice liniare reprezintă o măsură inerentă a tăriei structurii rețelei de gel.

Măsurătorile dinamice permit determinarea modulelor de pierdere și de acumulare. Astfel prin reprezentarea grafică a variației modulului de acumulare, sau de elasticitate, în funcție de deformație se poate determina capacitatea produsului de a-și pierde capacitățile elastice. Prin reprezentarea grafică a acestor module în funcție de timp, menținând constante viteza unghiulară și deformația, pot fi evidențiate orice modificări de structură datorate, de ex. reacțiilor chimice, modificărilor de temperatură sau proceselor de reticulare.

Prin reprezentarea $\tan \delta$ (raportul între energia pierdută și cea acumulată) în funcție de viteza unghiulară ω , se pot obține informații referitoare la relația viscos/elastic, independent de modulul complex G^* .

IV. REOLOGIA ACOPERIRILOR ORGANICE

IV.1. Introducere

Se poate observa, la ora actuală, o tendință permanentă și constantă pentru perfecționarea metodelor de control ale proprietăților de curgere ale acoperirilor. Chimistul ce lucrează în acest domeniu poate acum alege cel mai potrivit adaos care să-i permită obținerea exactă a proprietăților dorite.

Multe firme renumite oferă o gamă cuprinzătoare de produse permițând o selecție optimă a adaosurilor atât pentru sisteme pe bază de solvenți cât și pentru sistemele pe bază de latexuri. Zonele de fabricație ale

acestor produse includ Charleston, St. Louis și Newberry Springs în SUA; Livingstone în Scoția; Leverkusen și Nordenham în Germania.

Aditivii reologici își dezvoltă propria lor structură stabilă atunci când sunt introduși în acoperiri. Într-o acoperire tipică aceste adaosuri asigură protecția pigmentilor dispersați, producând în același timp apariția unei viscozități tixotrope, un control al gradului de șiroire și al uniformității dispersiei, prevenind sau controlând sedimentarea pigmentilor.

IV.2. Viscozitate, tixotropie și profil reologic

Introducere

Pentru orice formulator ce dorește să proiecteze o acoperire cu proprietăți de curgere optime și care să satisfacă la cel mai înalt nivel necesitățile beneficiarilor este esențială o înțelegere elementară a reologiei, știință ce studiază curgerea și deformarea materiei. Și pentru a înțelege reologia acoperirilor termenii *viscozitate*, *tensiune de forfecare* și *viteză de forfecare* trebuie să fie foarte bine înțeleși.

Definiția viscozității

Viscozitatea este o măsură a rezistenței opuse la curgere de către un fluid, deci raportul dintre efortul de forfecare și viteza de forfecare.

$$\text{Viscozitate} = \frac{\text{Efort de forfecare}}{\text{Viteza de forfecare}}$$

(Rezistența la curgere)

Definirea efortului (tensiunii) de forfecare

Un model reologic tipic (Fig.IV.1) este reprezentat dintr-un corp lichid, rectangular, realizat din straturi foarte subțiri plasate unul deasupra celuilalt. Presupunem partea inferioară staționară și partea superioară mobilă. Dacă o forță F acționează asupra suprafeței superioare de arie A și aceasta la rândul ei este antrenată lateral, acțiunea de antrenare este

definită ca tensiune de forfecare (τ) și este egală cu raportul F/A (Newton¹/m²).

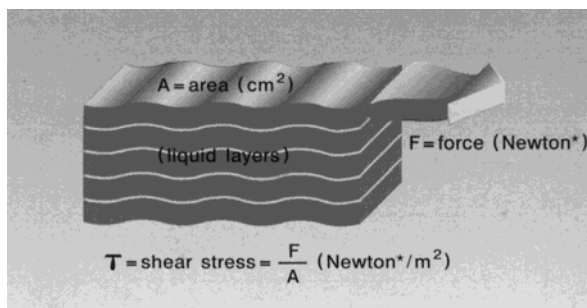


Fig.IV.1. Model reologic tipic

Definirea vitezei de forfecare

Pe măsură ce stratul superior începe să se deplaseze sub acțiunea tensiunii de forfecare (Fig.IV.2), el antrenează și stratul adiacent inferior. La rândul său acesta antrenează al treilea strat ș.a.m.d. Acest tip de acțiune din aproape în aproape este, eventual, transmisă prin intermediul *viscozității de frânare (de rezistență)* în întreg ansamblul rectangular până la bază care este menținută staționară față de substrat.

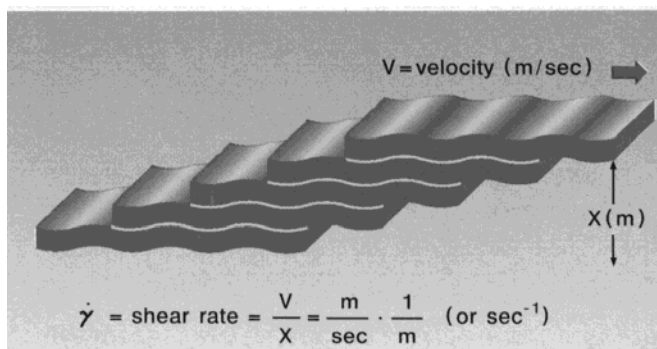


Fig.IV.2. Definirea vitezei de forfecare

¹Un Newton este forța ce imprimă unei mase de 1 kg o accelerație de 1 m/sec²

Dacă viteza stratului superior este V iar grosimea ansamblului de straturi este X , atunci gradientul de viteză este definit ca viteză de forfecare ($\dot{\gamma}$) și este egală cu raportul V/X .

Viscozitatea: raport tensiune de forfecare/viteză de forfecare

Viscozitatea este definită ca raport între tensiunea de forfecare și viteza de forfecare (ec.1).

Din ecuația 1 utilizând sistemul KMS se obține:

$$\text{Viscozitatea} = \frac{F/A}{V/X} = \frac{\text{Newton} \cdot \text{sec}}{\text{m}^2} \text{ sau Pascal} \cdot \text{sec} (\text{Pa} \cdot \text{s})^2 \text{ (Ec.2)}$$

Profil de viscozitate

În cazul acoperirilor este important a înțelege reologia lor deoarece aceasta influențează comportarea la depozitare, amestecare și aplicare. Aceasta se poate realiza utilizând profilele de viscozitate. Un profil de viscozitate este definit ca reprezentarea grafică a variației viscozității în funcție de viteza de forfecare aplicată indiferent de tipul de curgere investigat.

În Fig.IV.3 sunt prezentate profilele reologice pentru două tipuri de curgere obișnuite. Curgerea Newtoniană, definită ca un sistem care-și menține viscozitatea constantă indiferent de viteza de forfecare, este specifică solvenților și uleiurilor. Curgerea dilatantă este reprezentată de un sistem a cărui viscozitate crește cu creșterea vitezei de forfecare și este specifică unor sisteme puternic pigmentate (în special cu TiO_2 și material de umplură în suspensie). Nisipul îmbibat cu apă este un exemplu clasic de sistem dilatant. În cazul sistemelor cu modificatori reologici tip argile organice profilul de viscozitate este reprezentat în coordonate dublu logaritmice. Acest lucru este necesar datorită domeniului vast de viscozități și viteze de forfecare implicat în măsurare. Pentru acoperiri tipice viscozitățile se pot plasa într-un interval cuprins între mai puțin de 1 Pa·s

²1 Pascal · secundă (Pa · s) = 10 Poise

până la câteva zeci de mii de Pa.s. Vitezele de forfecare pot fi cuprinse între mai puțin de $0,001 \text{ sec}^{-1}$ și mai mult de 20.000 sec^{-1} .

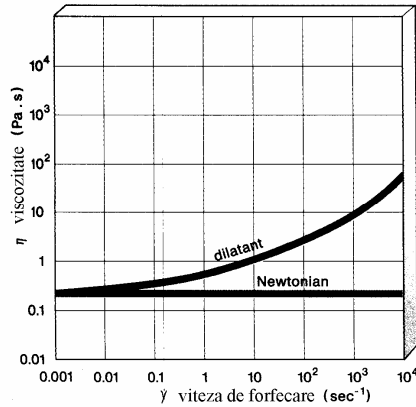


Fig.IV.3. Tipuri de curgere

În Fig.IV.4 este ilustrată curgerea pseudoplastică caracteristică multor sisteme de acoperire sub formă de latexuri. În cazul curgerii pseudoplastice viscozitatea scade pe masura creșterii vitezei de forfecare. La oricare viteză de forfecare dată valoarea viscozității este constantă. Pe măsură ce viteza de forfecare crește structura reologică se modifică (desface) și viscozitatea scade. Scăzând viteza de forfecare structura se reface și viscozitate rămâne constantă pentru o valoare dată a vitezei de forfecare.

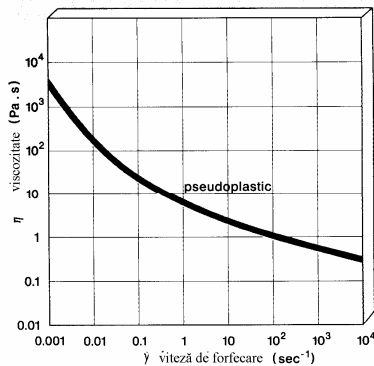


Fig. 4

Fig.IV.4. Curgere pseudoplastică

În cazul unui material tixotrop, pentru fiecărei valori date a vitezei de forfecare îi corespunde un domeniu de viscozități care poate fi măsurat. Cu cât perioada în care materialul este supus forfecării este mai mare cu atât mai mică va fi valoarea obținută pentru viscozitate, până la atingerea unei limite inferioare. Proprietăți de curgere tixotropă pot fi obținute prin utilizarea aditivilor reologici.

În Fig.IV.5 este prezentat un profil de viscozitate a unei acoperiri tixotrope tipice. Pe măsură ce viteza de forfecare crește viscozitatea scade. Când viteza de forfecare scade viscozitatea se reface încet datorita unei pierderi temporare a structurii originale. Comparând cu un material de același tip nesupus forfecării se observă că unei anumite valori a vitezei de forfecare îi corespunde o valoare mai mică a viscozității. Într-un material cu adevărat tixotrop pierderea de structură este temporară și dependentă de timp.

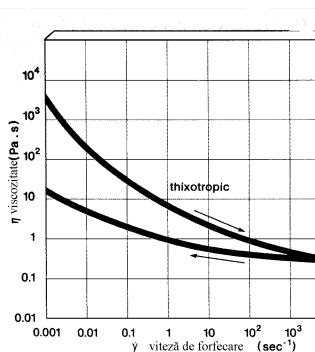


Fig. IV.5. Curgerea tixotropă

Pentru un interval de timp suficient (de ordinul secundelor sau chiar a orelor) structura se reface complet la starea sa inițială neforfecată. Depinzând de istoria forfecării³ în cazul unui material tixotrop viscozitatea măsurată poate fi plasată oriunde în intervalul dintre curbele ce corespund stării forfecate și neforfecate (Fig.IV.5). Aria dintre cele două curbe este o măsura a tixotropiei sistemului. Domeniul este analog buclei de histererezis

³ Ansamblul vitezelor de forfecare și tensiunilor de forfecare, în funcție de timp, la care a fost supus materialul înaintea efectuării măsurătorii.

Într-o reprezentare grafică a vitezei de forfecare funcție de tensiunea de forfecare.

IV.3. Relația vitezei de forfecare cu proprietățile acoperirilor

Profilul de viscozitate din Fig.IV.6 ilustrează relația dintre viteza de forfecare și cele mai importante proprietăți ale unei vopsele.

Șiroirea, etalarea și sedimentarea care apar sunt măsurate la viteze de forfecare mici și foarte mici.

Aspectul ambalării și consistența vopselei amestecate sunt legate de domeniul mediu al vitezelor de forfecare.

În cadrul domeniilor înalte de viteze de forfecare se realizează aplicarea vopselei.

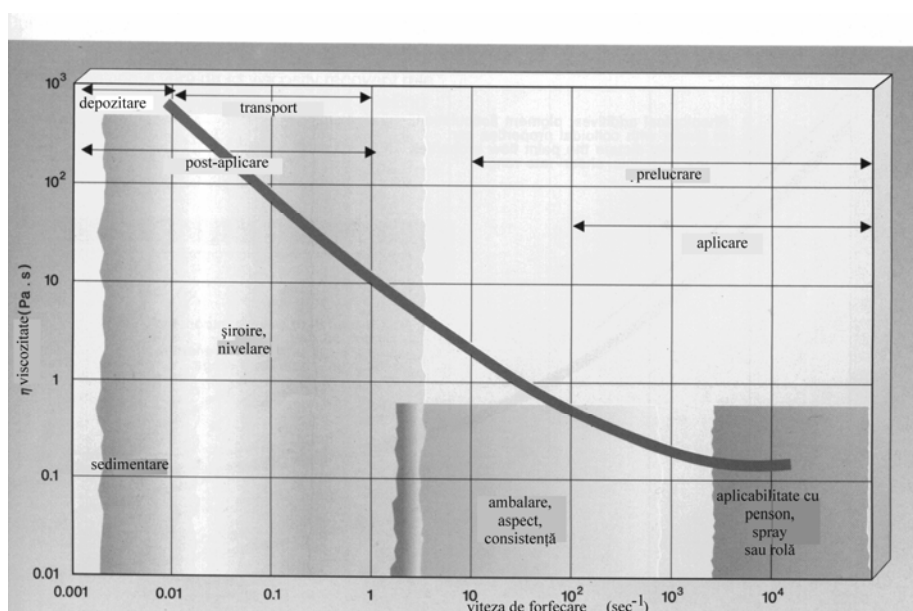


Fig.IV.6. Relația vitezei de forfecare cu proprietățile acoperirilor organice

Viscozimetrele utilizate în mod obișnuit în controlul de calitate, cum sunt cele Stormer sau Brookfield (de tip axial) realizează măsurătorile în domeniul vitezelor de forfecare medii.

Șiroirea, uniformizarea, sedimentarea și aplicabilitatea sunt măsurate obișnuit, subiectiv, prin urmele de pensulă, alungire și probe de vopsea reținută.

Măsurători precise ale viscozităților la viteze de forfecare mici, medii și înalte se pot realiza utilizând viscozimetre relativ sofisticate cum sunt: Wells-Brookfield, Haake Rotovisco, Sisteme reometrice Bohlin VOR, Spectrometru de fluide Rheometrics, reometre Carrymed, Viscolab și Rheolab. Aceste instrumente prin măsurători continui, aleatoare și relaxări elastice sau oscilatorii sunt capabile să măsoare viscozitățile într-un domeniu extrem de larg al vitezelor de forfecare. Informațiile pe care le furnizează permit obținerea unui profil al viscozității.

IV.4. Efectul aditivilor reologici asupra proprietăților acoperirilor

Numai aditivii reologici singuri nu pot determina proprietățile globale de curgere al unei acoperiri. Atât aditivii reologici, cât și solvenții, lianții, materialele de umplutură și pigmenții au un anumit rol în controlul proprietăților reologice ale unei acoperiri.

Lianții, solvenții, materialele de umplutură și pigmenții afectează, în primul rând, viscozitatea unei acoperiri la viteze de forfecare înalte (Fig. IV.7) și de aceea influențează proprietățile de aplicare. Viscozitatea de la viteze de forfecare mari va crește cu creșterea masei moleculare a liantului, a gradului de pigmentare și cu scăderea tariei solventului. Scăderea masei moleculare a liantului, a nivelului de pigmentare și creșterea tariei solventului vor determina o scădere a viscozității la viteze de forfecare mari. În consecință controlul viscozității la viteze de forfecare mari se poate realiza prin manipularea acestor factori (solvent, liant, pigmenți). Aditivii reologici RHEOX pentru sistemele sintetizate în solvenți au un efect neglijabil asupra viscozității la viteze de forfecare mari atunci când sunt utilizați în cantitățile recomandate.

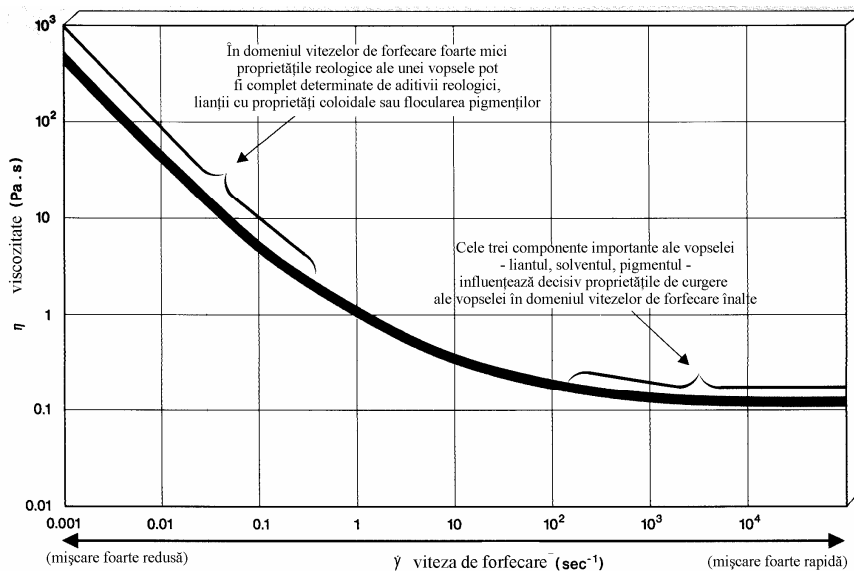


Fig.IV.7. Rolul componentelor din sistemul de vopsire în controlul proprietăților reologice ale unei acoperiri.

Pe de altă parte, aditivii reologici influențează semnificativ viscozitățile la viteze de forfecare mici și medii. În domeniul vitezelor de forfecare mici și foarte mici ei pot influența decisiv proprietățile reologice și modul de realizare a suspensiei de pigmenti. Lianții de tipul rășinilor alchidice tixotrope pot, de asemenea, exercita o oarecare influență asupra viscozității la viteze de forfecare mici și foarte mici. Aditivii reologici permit un control reologic stabil și previzibil.

Recuperarea viscozității dependente de timp

Controlul șiroirii și etalării unei acoperiri implică fenomene opuse. Pentru a avea o etalare perfectă viscozitatea trebuie să rămână la un nivel minim o perioadă de timp suficient de lungă pentru a permite curgerea acoperirii și formarea unui film neted; în același timp acest lucru determină apariția unor probleme de șiroire. Din contra, eliminarea completă a șiroirii presupune viscozități foarte mari care conduc la o curgere mult încetinită sau chiar la absența acesteia și la uniformități reduse. Aditivii reologici

contrabalansează cu succes aceste tendințe contrarii. O bună etalare se obține permițând acoperirii să își desfacă structura până la o vâscozitate scăzută în timpul aplicării și să rămână scăzută în timpul acțiunii întârziate de recuperare în timp a vâscozității, prevenindu-se astfel apariția unei șiroiri notabile o dată ce s-a stabilit un anumit grad de etalare.

În Fig.IV.8 se poate observa modul în care ar trebui să se compare diferite tipuri de acoperiri în cazul în care viteza de recuperare a vâscozității este reprezentată grafic imediat după aplicare la viteze de forfecare înalte. *Viteza de forfecare fixă* la care apar șiroirea și uniformizarea este cea produsă de forțele gravitaționale.

O acoperire caracterizată de o viteză foarte redusă de recuperare a vâscozității (curba 3) ar prezenta o uniformizare completă și probleme serioase legate de șiroire.

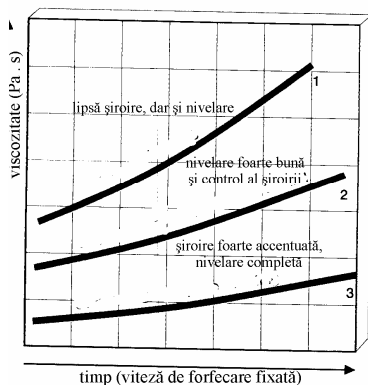


Fig.IV.8. Diferite moduri de comportare ale acoperirilor organice

O acoperire caracterizată de viteză foarte mare de recuperare a vâscozității după forfecare (curba 1) va prezenta o uniformizare slabă dar nu va avea de loc sau va avea probleme foarte mici cauzate de șiroire.

Un echilibru efectiv al vitezei de recuperare a vâscozității, cum este cel conferit de utilizarea majorității aditivilor reologici de tip argile organice este ilustrat de curba 2. Viteza de recuperare a vâscozității se stabilește la o

astfel de valoare încât sa permită obținerea unei etalări corespunzătoare iar nivelul de șiroire să poată fi eficient controlat.

Suspensiile de pigmenți

Studiile efectuate prin măsurători la viteze de forfecare foarte mici au dus la realizarea de aditivi reologici care să asigure o stabilitate excelentă a suspensiei de pigmenți. printre cei mai cunoscuți aditivi de acest tip sunt cei produși de firma RHEOX Inc., SUA.

Aditivi reologici RHEOX pentru acoperiri

Toți aditivii reologici RHEOX au un singur scop principal: să permită producătorului de acoperiri un control reologic sigur, reproductibil al acoperirilor prin mijloace ușor de utilizat.

Sisteme convenționale sintetizate în mediu de solvent

Pentru sisteme pe bază de solvenți există două tipuri de aditivi reologici RHEOX:

1. *Argile organice* - aditivi reologici BENTONE și BENTONE SD;
2. *Substanțe organice* - aditivi reologici THIXCIN, THIXATROL și M-P-A și agenți antideponenți.

Dacă funcția de bază a celor două tipuri principale de aditivi este aceeași, modul lor de comportare până la dezvoltarea unei reologii complete și metoda de formare a structurii de gel diferă.

Argilele organice convenționale - aditivi de tip BENTONE - permit dezvoltarea reologiei funcție de gradul de udare, forfecare și activare chimică (polaritate). Acțiunea reologică a argilelor organice de înaltă performanță - BENTONE SD - depinde de gradul udare și forfecare. În cazul utilizării pentru sisteme convenționale de acoperiri sintetizate în mediu de solvent seria BENTONE SD nu necesită, în general, un activator chimic (polar).

Acțiunea aditivilor organici - TIHCIN, THIXATROL și M-P-A - depinde de umflarea în solvent, forfecare, încălzire și timp de așteptare.

Sisteme sintetizate în mediu apos

Pentru sisteme de acest tip există două tipuri de aditivi reologici RHEOX:

1. *Poliuretani* - aditivi reologici de tip RHEOLATE 255 și RHEOLATE 278;
2. *Argile modificate* - aditivi reologici de tip BENTONE LT și BENTONE EW.

Mecanismul de acțiune al aditivilor din aceste două clase diferă în mod semnificativ. Poliuretanii - RHEOLATE 255 și RHEOLATE 278 - folosesc natura lor asociativă, interactivă pentru controlul curgerii, uniformizării, șiroirii și rezistenței la picurare. Argilele modificate - BENTONE LT și BENTONE EW - depind, pentru a dezvolta o reologie completă, de forfecare, udare și hidratare.

Pentru claritate, diferitele tipuri de aditivi RHEOX - argile organice, substanțe organice - precum și cele două mari clase de acoperiri - sintetizate în mediu de solvenți și în mediu apos - sunt discutate separat.

De observat că în cazul acoperirilor pe bază de solvenți, argilele organice și compușii organici pot fi folosite împreună în diferite proporții atât timp cât sunt asigurate toate condițiile de prelucrare și de sistem impuse de fiecare aditiv reologic. Acest aspect poate fi semnalat și pentru acoperirile sintetizate în mediu apos.

ADITIVI ARGILE SINTETICE

Aditivi reologici BENTONE și BENTONE SD

Structura și funcțiile lor

Firma RHEOX produce câteva tipuri diferite de aditivi reologici argile sintetice de tip BENTONE și BENTONE SD pentru sisteme de acoperire sintetizate în mediu de solvenți. Aditivii pe bază de hectorit sunt: BENTONE

27, BENTONE 38 și BENTONE SD-3, iar cei pe bază de bentonită: BENTONE 34, BENTONE SD-1 și BENTONE SD-2. Deși tipurile BENTONE și BENTONE SD sunt diferite mecanismul prin care ei exercită controlul reologic este identic.

Structura aditivilor de tip BENTONE și BENTONE SD

Argila smectitică ce constituie baza pentru aditivii reologici de tip BENTONE și BENTONE SD este impură și organofobă. Aceste argile devin potrivite utilizărilor în sisteme organice numai după parcurgerea unor etape sofisticate de purificare și reacție cu compuși organici specifici.

O plăcuță de argilă este, în mod normal, considerată a fi dură și rigidă. De fapt, o plăcuță individuală de BENTONE sau BENTONE SD este destul de flexibilă. De fapt flexibilitatea unei astfel de plăcuțe este asemănătoare celei specifice hârtiei, dar cu deosebirea că prezintă o mai mare rezistență.

În figura IV.9 este prezentată o plăcuță singulară, activă reologic, de BENTONE sau BENTONE SD. Ea constă fie dintr-o plăcuță de argilă bentonită sau hectorit având un lanțuri lungi de compuși organici grefate pe ambele fețe.

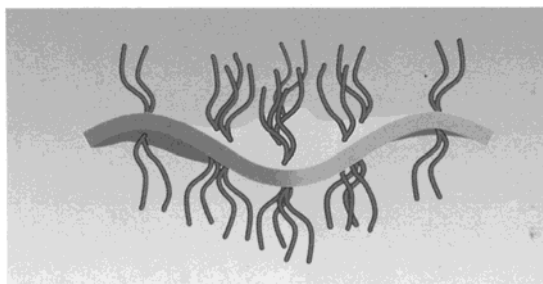


Fig.IV.9. Plăcuță singulară de BENTONE

Într-o acoperire ce conține aditivi reologici de tip BENTONE sau BENTONE SD complet dispersați și activați (Fig. IV.10 și IV.11) se dezvoltă o structură de gel prin formarea legăturilor de hidrogen între grupările hidroxilice de la vârfurile plăcuțelor de argilă. Grupările hidroxilice de la

vârfulurile plăcuțelor adiacente de argilă roganică sunt legate printr-o moleculă de apă. Dacă punțile de apă nu sunt prezente, nu se formează structura de gel. Lanțurile organice lungi stau departe de fețele plăcuței de argilă. Este foarte important să nu se obstrucționeze vârful plăcuțelor de BENTONE sau BENTONE SD, altfel forța legăturilor de hidrogen este diminuată și se reduce eficacitatea reologică a acestor aditivi.

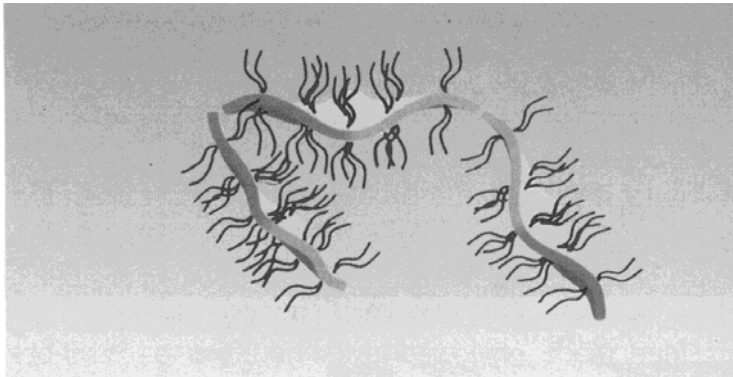


Fig.IV10. Structura de gel formată prin legarea plăcuțelor prin punți de hidrogen

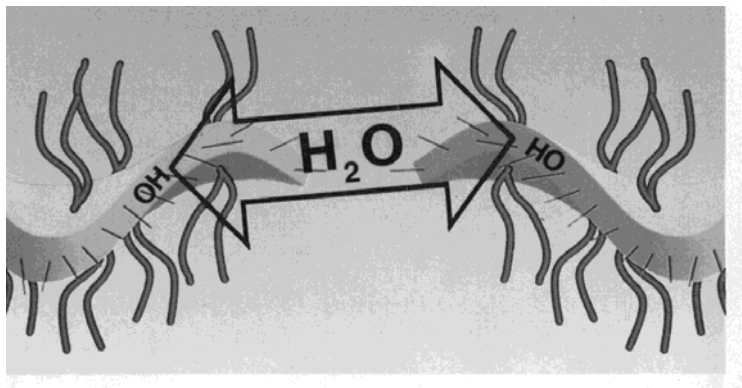


Fig.IV.11. Legarea a două plăcuțe prin punți de hidrogen

Modul de livrare a aditivilor BENTONE și BENTONE SD

Așa cum sunt livrați către beneficiar în saci, aditivii de tip BENTONE și BENTONE SD se găsesc sub forma unor teancuri aglomerate de plăcuțe (figura IV.12).

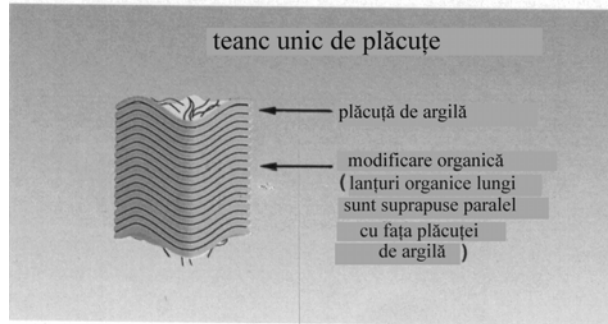


Fig.IV.12. Modul de prezentare al aditivilor reologici BENTONE

Procesul necesar pentru a desface complet aglomeratele de teancuri de plăcuțe de BENTONE sau BENTONE SD și apoi a delamina plăcuțele individuale din teanc implică o combinație între udare și furnizarea de energie mecanică. În plus, aditivii de tip BENTONE necesită o activare chimică (polară). Aditivii de tip BENTONE SD, în general nu necesită o activare (polară) chimică în sistemele convenționale pe bază de solvenți. Deși căldura nu este esențială în cazul celor mai multor sisteme, se preferă temperaturi de procesare de peste 20°C.

Procesul de gelifiere al aditivilor de tip BENTONE

Treptele procesului de gelifiere al aditivilor de tip BENTONE sunt ilustrate în figura IV.13. Teancurile aglomerate de plăcuțe de BENTONE (Fig. IV.13a) trebuie, în primul rând, să fie udate de către solvent sub influența forfecării și prin pătrunderea vehicolului în interstițiile capilare. Aceasta conduce la formarea teancurilor desaglomerate de plăcuțe de BENTONE (Fig. IV.13b). În acest moment se observă, de obicei, o creștere notabilă a viscozității sistemului; totuși numai o mică parte a rezistenței totale de gel a BENTONE s-a dezvoltat. Apoi, în aceleași condiții de forfecare se

adaugă un activator chimic care forțează plăcuțele să se separe (Fig. IV.13c). Continuând forfecare plăcuțele sunt separate complet. Rezultatul este o structură reologică complet separată și complet activă (Fig. IV.13d).

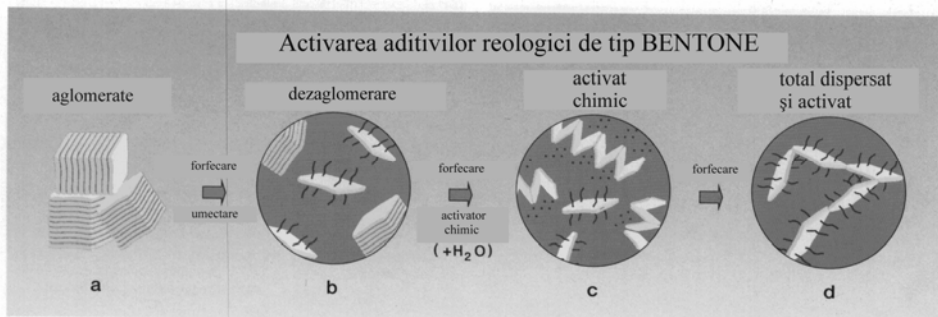
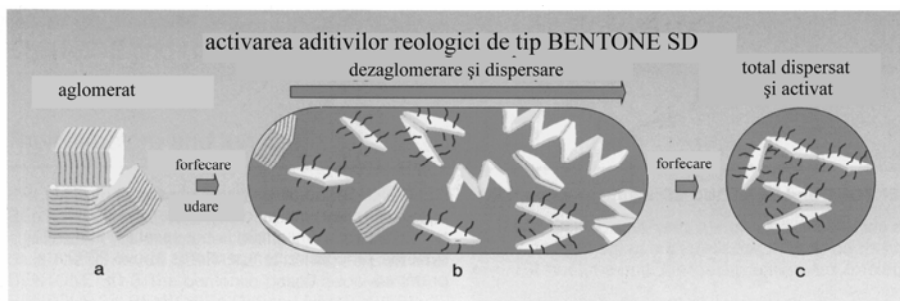


Fig.IV.13. Activarea aditivilor reologici de tip BENTONE

Procesul de gelifiere al aditivilor de tip BENTONE SD

În cazul sistemelor convenționale pe bază de solvenți aditivii de tip BENTONE SD nu necesită, în general, activare chimică. În figura IV.14 sunt prezentate etapele procesului de gelifiere pentru BENTONE SD. Teancurile aglomerate de plăcuțe de BENTONE SD (Fig. IV.14a) sunt, în primul rând, udate de către solvent sub influența forfecării și prin pătrunderea vehicolului în interstițiile capilare. Acest proces conduce la dezaglomerarea și delaminarea parțială ateancurilor de plăcuțe (Fig. IV.14b). Apoi, sub acțiunea continuă a forțelor de forfecare, plăcuțele se delaminează complet conducând la obținerea unui aditiv reologic BENTONE SD complet dispersat și activ (Fig. IV.14c).



Fin 15

Fig.IV.14. Activarea aditivilor reologici de tip BENTONE

Rolul activatorilor chimici (polari)

În cele mai multe cazuri completa delaminare și activare a aditivilor reologici de tip BENTONE implică folosirea unui activator chimic. Acest activator îndeplinește două roluri:

1. Asigură dispersarea (*delaminarea*) argilei organice BENTONE.
2. Introduce apa în sistemul hidrofob pe bază de solvent. Aceasta asigură tăria globală a legăturilor de hidrogen ale argilei organice BENTONE.

Mecanismul delaminării este ilustrat în figura IV.15.

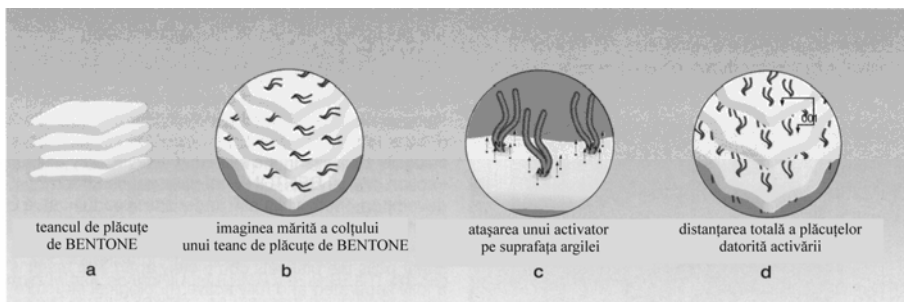


Fig. IV.15. Mecanismul delaminării activatorului reologic

În momentul adăugării activatorului chimic în sistemul ce conține aditiv de tip BENTONE (Fig. IV.15a și IV.15b) el migrează spre fețele plăcuțelor de BENTONE (Fig. IV.15c). Moleculile activatorului sunt suficient de mari din punct de vedere fizic pentru a forța plăcuțele să se separe. Separarea progresivă a plăcuțelor de aditiv slăbește forțele Van der Waals ce le unește și permite completa separare a plăcuțelor Fig. IV.15d). Apa transportată de activatorul chimic migrează în interior între grupele hidroxil ale vârfurilor plăcuțelor adiacente de BENTONE completând legarea prin punți de hidrogen (Fig. IV.11). Aceasta conferă întreaga rezistență a gelului de BENTONE.

Pentru a evita orice probleme trebuie utilizată o cantitate optimă de activator chimic. Dacă nu este utilizată o cantitate suficientă de activator chimic (Fig. IV.16 a-c) atunci, chiar prin aplicarea forfecării, nu se obține

separarea tuturor plăcuțelor de BENTONE. Aceasta va avea drept consecință o delaminare parțială și o rezistență mai scăzută a gelului.

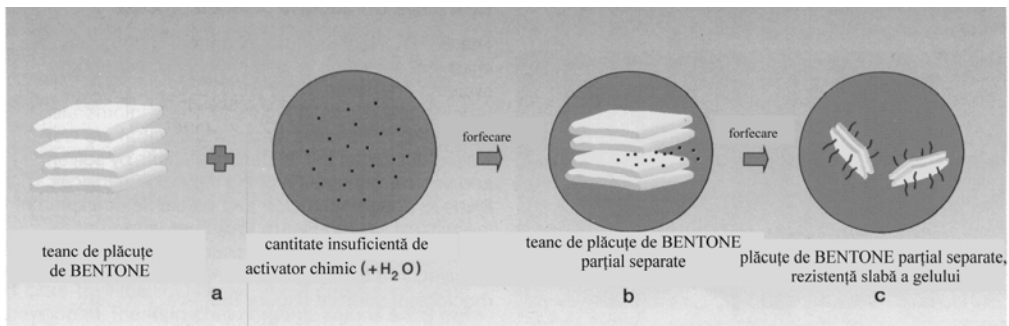


Fig.IV.16. Cantitate insuficientă de activator chimic

Și utilizarea în exces a activatorului cauzează probleme. Cantitatea de activator peste cea minim necesară pentru a separa parțial plăcuțele (Fig. IV.17a) va migra spre vârful plăcuțelor de BENTONE (Fig. IV.17b). La vârfuri activatorul chimic interferează cu legăturile de hidrogen și slăbește forțele de gelifiere (Fig. IV.17c) conducând la o slăbire a rezistenței gelului.

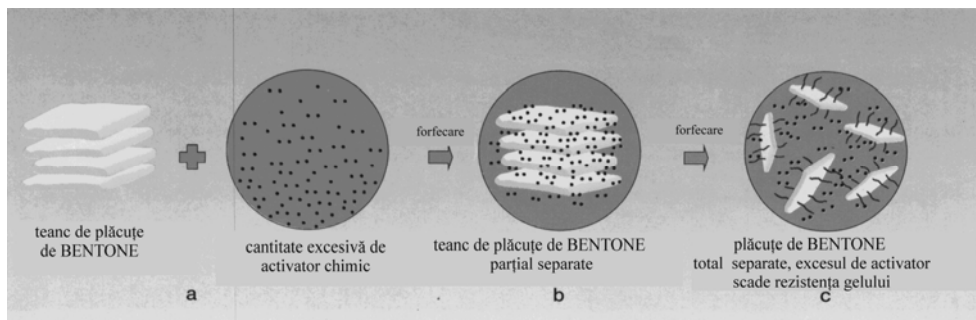


Fig.IV.17. Cantitate în exces de activator chimic

Reprezentând grafic viscozitatea gelului de BENTONE funcție de procentul gravimetric de activator chimic față de cantitatea totală de BENTONE se obține un grafic similar celui din figura IV.18.

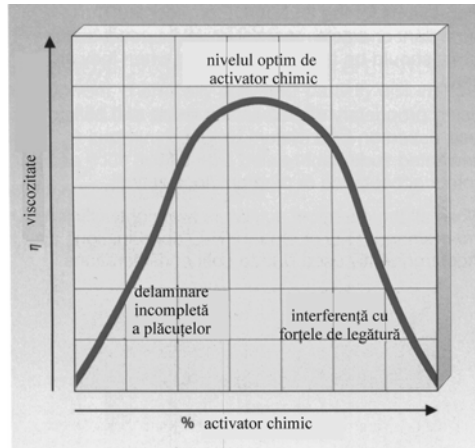


Fig.IV.18. Variația viscozității gelului funcție de conținutul de activator chimic

Degelifianții chimici formează asocieri cu apa mai puternice decât cele formate între apă și hidroxilii de la vârfuri apărând astfel o pierdere în structura de rețea a gelului, aspect evidențiat în figura IV.19.

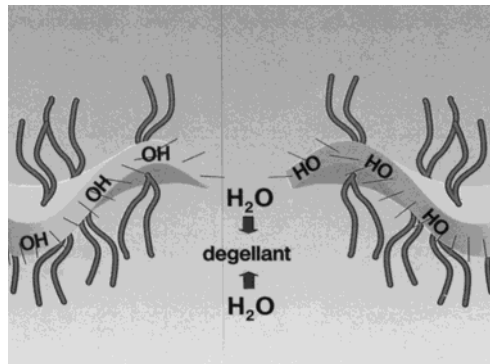


Fig.IV.19. Rolul degelifianților

Cel mai potrivit nivel pentru activatorii chimici uzuali pentru a asigura gelifierea optimă a aditivilor de tip BENTONE este prezentat în Tabelul IV.1.

Oricare din acești activatori chimici listați poate fi inefficient dacă nu li se adaugă apă. Pentru a se asigura eficiență maximă utilizați un amestec 95% activator chimic / 5% apă. Diferența pe care o produc aceste 5 procente de apă adăugată în viscozitatea finală a aditivului reologic BENTONE este dramatică.

Tabelul IV.1. Nivelul optim pentru activatori chimici uzuali

Activator chimic (polar)	% (bazat pe cantitatea de BENTONE)
Metanol/Apă (95/5)	33
Etanol/Apă (95/5)	50
Carbonat de propilenă (vezi în text)	33
Carbonat de propilenă/Apă (95/5)	33
Acetonă/Apă (95/5)	60
Dispersanți brevetati	vezi în text

După cum se poate observa din figura 20 nu se obține aproape nimic dacă se omit cele 5 procente de apă. Dezvoltarea slabă a structurii de gel în absența acestei ape indică un număr insuficient de molecule de apă disponibile pentru formarea punților de hidrogen între grupările hidroxilice de la vârfurilor plăcuțelor adiacente de BENTONE.

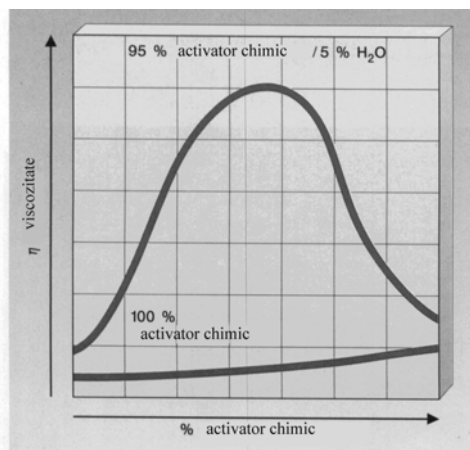


Fig.IV.20. Influența apei asupra eficacității activatorilor chimici

Cei mai utilizați activatori chimici sunt alcoolii cu mase moleculare mici - metanol și etanol, care trebuie utilizați cu adaos de apă (95% metanol sau etanol / 5% apă). Alcoolii cu mase moleculare mai mari (propanol, butanol) nu sunt eficienți ca activatori chimici.

Dacă se dorește utilizarea unui activator chimic cu punct de inflamabilitate mai ridicat se recomandă carbonatul de propilenă care are

punctul de inflamabilitate la 242°C. Carbonatul de propilenă poate fi utilizat în două moduri.

În primul caz, dacă este necesară o cantitate relativ mică de apă se poate utiliza carbonatul de propilenă singur. Apa necesară formării punților de hidrogen între plăcuțele de argilă organică BENTONE provine din materiile prime introduse în sistem. Dacă apa nu este disponibilă se va forma o structură de gel cu o rezistență slabă. În acest caz se poate utiliza carbonat de propilenă / Apă (95/5).

În al doilea caz carbonatul de propilenă se preamestecă cu apă (95/5) ca și în cazul metanolului sau etanolului. Carbonatul de propilenă este efectiv în mod particular pentru sistemele sensibile la apă, plastifianți, izocianați.

Cetonele cu masă moleculară mică, în special acetona, pot fi, de asemenea, utilizate drept activatori chimici. Oricum mirosul și inflamabilitatea lor le limitează utilizările în cazul sistemelor industriale.

De asemenea sunt disponibili anumiți dispersanți chimici brevetați - cei mai mulți fiind surfactanți. Ei acționează ca dispersanți pentru argilele organice de tip BENTONE. Când sunt utilizați trebuie să se ia în considerare și caracterul lor de surfactanți. Utilizarea acestor compuși în proporție de 0,25% sau mai puțin față de greutatea totală a sistemului, minimizează efectele secundare nedorite legate de calitatea lor de surfactanți cum ar fi afectarea culorii sau floclarea pigmentilor.

Deși toți activatorii chimici au o mare eficacitate, cel mai des se utilizează combinațiile metanol/apă sau etanol/apă datorită considerentelor legate de prețul de cost.

Tehnici de incorporare

Luând în considerație echipamentul de fabricație utilizat la ora actuală, există două modalități de bază pentru adăugarea aditivilor reologici de tip BENTONE în acoperirile organice: adăugarea *in-situ* sau pregel. Aditivii de tip BENTONE SD sunt, în general, adăugați *in-situ*. Pentru sistemele convenționale pe bază de solvenți nu este necesar un pregel.

Adăugarea in-situ a aditivilor de tip BENTONE și BENTONE SD

Aceasta se referă la adăugarea aditivilor reologici de tip BENTONE și BENTONE SD sub formă de pulbere uscată în timpul etapei de incorporare a pigmentilor și rășinii. Această abordarea este cea mai indicată în cazul rășinilor cu caracteristici de udare bune și/sau în care este acceptabilă dezvoltarea unei structuri tixotrope în moară.

Adăugarea aditivilor BENTONE sub formă de pregel

Un pregel BENTONE reprezintă o combinație de pulbere uscată de BENTONE, activată chimic, parțial dispersată și gelificată într-un solvent. Este utilizat pentru:

1. Sisteme de rășini cu udare slabă și/sau
2. Paste pentru moară netixotrope.

Pregelul BENTONE este, în general, realizat în utilaje de dispersare de viteză mare.

Sisteme cu conținut mare de solide sau fără solvent

Tehnologia aditivilor de tip BENTONE îi face utili și pentru sistemele cu conținut mare de solide. Totuși solubilitatea slabă a acestor sisteme impune utilizarea unui activator chimic de tipul metanolului, etanolului sau carbonatului de propilenă care funcționează ca agent de solvatare. Nivelul tipic de activator chimic este de 50% până la 60%⁴ din cantitatea utilizată cu argilele organice convenționale BENTONE. Cele mai bune rezultate se obțin când se prepară un concentrat de 10% aditiv BENTONE SD în rășină, plastifiant sau rășină/solvent.

Pentru a prepara concentratul de BENTONE SD se adaugă în ordinea listată:

- Rășină, plastifiant sau rășină/solvent (amestecare)

⁴Metanol / H₂O (95/5).....18%
Etanol / H₂O (95/5).....28%
Carbonat de propilenă / H₂O (95/5).....18%

- Se adaugă aditiv BENTONE SD uscat (10% până la 12% gravimetrice)
- Se dispersează la cea mai înaltă viteză practică într-un dispersor de viteză mare, timp de 10 - 15 minute.
- Se adaugă activatorul chimic (agent de solvatare) și se amestecă 10 minute.

Concentratul finisat este apoi utilizat în etapa de dispersie a pigmentului la fel ca în cazul tehnicii convenționale cu pregel. Dacă se dorește obținerea unui concentrat cu o viscozitate mai mică, care să curgă mai ușor fie se diluează concentratul (după fabricare), fie se utilizează un dispersant chimic potrivit conjugat cu unul din activatorii chimici listați în Tabelul 1.

Surfactanții și aditivii reologici BENTONE

Utilizarea adecvată a surfactanților împreună cu aditivii reologici BENTONE și BENTONE SD va conduce la o eficiență maximă și la eliminarea problemelor.

În general, surfactanții sunt utilizați pentru a ajuta udarea și dispersarea pigmentilor. Utilitatea lor se menține dacă sunt introduși în sistem înaintea pigmentilor.

Pentru a evita dificultățile există o regulă principală de urmat: se adaugă surfactanții numai după introducerea aditivilor BENTONE sau BENTONE SD și a activatorului chimic în sistem.

Un surfactant poate să încapsuleze un teanc reactivat de plăcuțe de BENTONE sau BENTONE SD. Dacă acest fenomen se produce, atunci solventul/rășina (și activatorul chimic) trebuie să treacă prin capsula de surfactant pentru a ajunge la plăcuțe. Acesta este un proces ineficient și poate conduce la obținerea unei slabe dispersări și la o dezvoltare incompletă a gelului de BENTONE sau BENTONE SD.

Un pregel BENTONE evită această situație deoarece activatorul chimic se găsește deja la suprafața plăcuțelor de BENTONE, iar surfactantul nu va interfera cu activarea și dispersarea.

V. CURGERI MULTIFAZICE ÎNTÂLNITE ÎN PRELUCRAREA POLIMERILOR

Pe baza gradului de separare a fazelor pot fi evidențiate două tipuri principale de curgeri multifazice: *curgerea multifazică dispersată*, în care unul sau mai mulți componenți se găsesc sub formă de fază discretă dispersată în celălalt component ce formează faza continuă și *curgerea multifazică stratificată*, în care doi sau mai mulți componenți formează faze continui, separate între ele prin frontiere continui, bine definite.

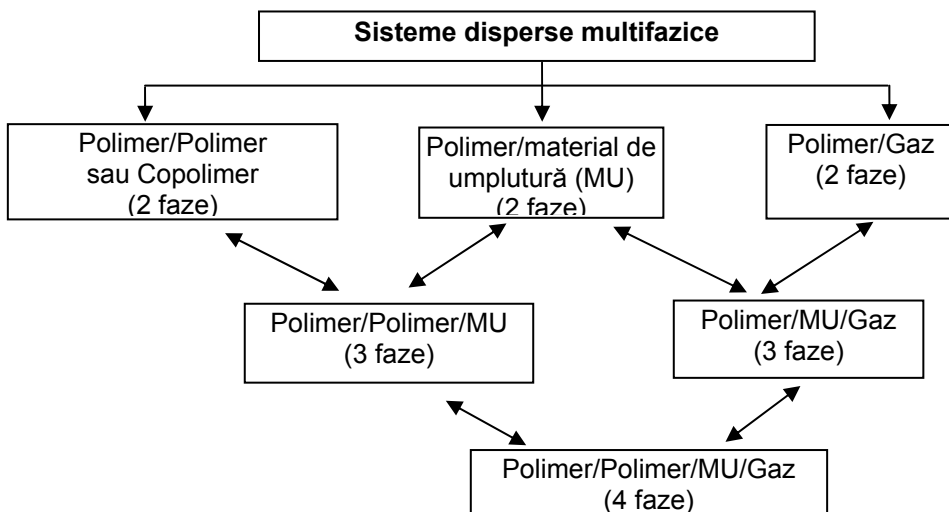


Fig. V.1. Reprezentarea schematică a diferitelor căi de obținere a sistemelor disperse multifazice întâlnite în industria de prelucrare a polimerilor

Proprietățile de curgere în masă ale unui sistem dispersat multifazic pot varia în funcție de natura fazei discrete. Cu alte cuvinte aceste proprietăți vor fi diferite dacă această fază este formată din particule rigide, picături deformabile sau bule de gaz suspendate în faza continuă polimerică.

Toate aceste tipuri de sisteme disperse sunt larg răspândite în industria de prelucrare a polimerilor. Așa cum se poate observa din figura V.1. industria de prelucrare a polimerilor utilizează nu numai sisteme bifazice (lichid-lichid, lichid-solid, lichid-gaz) dar și sisteme trifazice (lichid-lichid-solid, lichid-solid-gaz) și tetrafazice (lichid-lichid-solid-gaz).

Depinzând de geometria spațiului prin care un sistem fluid este forțat să curgă, stratificarea sa poate să apară într-un canal rectangular, tub circular sau spațiu inelar. În figura V.2 sunt sumarizate diferitele aplicații ale curgerii multifazice stratificate, adesea întâlnită sub numele de *coextrudere*.

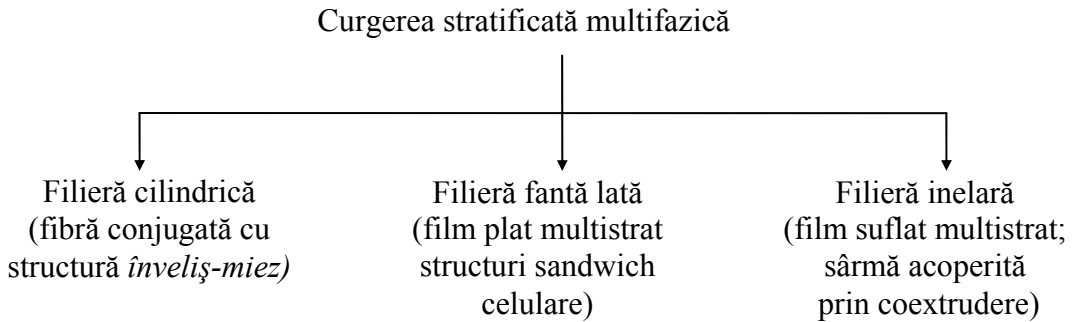


Fig.V.2. *Reprezentarea schematică a diferitelor aplicații ale curgerii multifazice stratificate întâlnite în industria de prelucrare a polimerilor*

Numărul de straturi, grosimea acestora și modul în care sunt aranjați componenții individuali vor determina proprietățile finale fizico-mecanice ale sistemului stratificat și vor controla curgerea sistemului. De asemenea, apar situații în care apare o combinație a curgerii dispersate cu cea stratificată, cum este în cazul în care un curent de polimer ce conține aditivi sau bule de gaz este coextrus împreună cu alt polimer.

V.1. CURGEREA MULTIFAZICĂ DISPERSATĂ ÎN PRELUCRAREA POLIMERILOR

Creșterea rapidă a interesului pentru tehnopolimeri a stimulat dezvoltarea, în industria de polimeri, a sistemelor polimerice multifazice dispersate. Ele cuprind cele mai multe materiale polimerice utilizate în industrie, incluzând materialele plastice ramforsate, amestecurile mecanice de polimeri sau copolimeri și termoplasticele expandate. Dacă se ia în considerare gama largă de materiale de bază disponibile: polimeri și

copolimeri, agenți de ramforsare solizi și agenții de expandare, se constată că apare posibilitatea unui număr enorm de combinații posibile pentru obținerea de materiale polimerice disperse. În toate cazurile se urmărește îmbunătățirea ansamblului de proprietăți mecanice, fizice, termice, electrice, optice etc. ale produsului finit.

Aplicațiile sistemelor polimerice disperse multifazice în cadrul operațiilor de prelucrare a polimerilor includ:

- materiale termoplastice și termoreactive cu umplutură;
- materiale termoplastice modificate cu cauciuc (polistiren rezistent la șoc și rășini acrilonitril-butadien-stirenice) precum și amestecuri mecanice de termoplastice cu elastomeri (amestecuri de PVC cu rezistență sporită la șoc, amestecuri de cauciuc butadien-stirenic cu cauciuc natural);
- materiale plastice sau cauciucuri expandate și spume structurale ramforsate.

În cazul sistemelor cu umplutură (de ex. umpluturi anorganice), îmbunătățirea reală a proprietăților fizico-mecanice ale produsului finit nu poate fi obținută decât în cazul realizării unei bune adeziuni între matricea polimerică și materialul de umplutură. Pentru realizarea acestui deziderat se utilizează, în general, agenți de cuplare.

De obicei, în cazul prelucrării amestecurilor de polimeri și copolimeri heterogeni, ambele faze sunt newtoniene și vâscoelastice. În industria de prelucrare a polimerilor adesea se utilizează amestecuri de doi sau mai mulți polimeri cu aceeași structură moleculară, dar cu diferite distribuții ale maselor moleculare. Astfel de aspecte referitoare la amestecurile de polimeri sunt discutate în literatură.

Principiile termodinamice ale miscibilității sistemelor polimerice și metodele de determinare a miscibilității polimerilor sunt discutate într-o serie de monografii. Este bine de evidențiat faptul că, datorită vâscozității lor în topitură și coeficientului de difuzie mic, omogenitatea amestecurilor polimer-polimer este puternic dependentă de metodele de preparare, precum și de timpul și temperatura la care ele sunt supuse.

În cazul sistemelor polimerice multifazice disperse ansamblul proprietăților fizico-mecanice depinde de o serie de variabile strâns legate între ele. De exemplu, metoda de preparare (modul de amestecare a blendurilor polimerice, intensitatea amestecării în timpul polimerizării copolimerilor) controlează morfologia amestecului (gradul de dispersare, dimensiunea particulelor și distribuția lor) care, la rândul ei determină proprietățile reologice ale amestecului. Pe de altă parte proprietățile reologice influențează puternic alegerea condițiilor de prelucrare (temperatură, grad de forfecare etc.), care, la rândul lor, au o influență determinantă asupra proprietăților fizico-mecanice ale produsului finit (figura.V.3)

În continuare pot fi luate în considerație câteva exemple specifice pentru ilustrarea interdependenței proces de prelucrare - morfologie - proprietăți.

În cazul preparării amestecurilor de polimeri metoda și condițiile de amestecare (timp și temperatură) au o influență profundă asupra caracteristicilor de prelucrare ale amestecului obținut, asupra proprietăților sale reologice în stare topită și a supra proprietăților fizico-mecanice ale produsului finit.

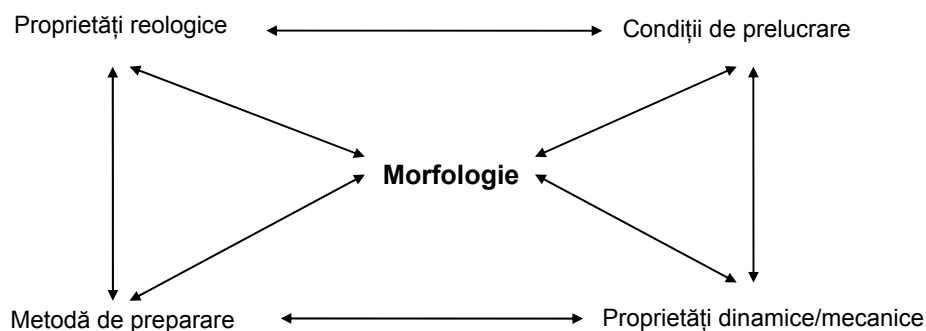


Fig. V. 3. Reprezentarea schematică a relațiilor prelucrare-morfologie-proprietăți în cazul sistemelor polimerice multifazice disperse

Fig. V.4. furnizează reprezentările grafice ale torsiunii în funcție de compoziția amestecurilor, la diferite durate ale amestecării, pentru blenduri

de cauciuc natural (NR) și trans-polipentenmer (TPP) și pentru blenduri de cauciuc natural (NR) și polibutadienă (BR).

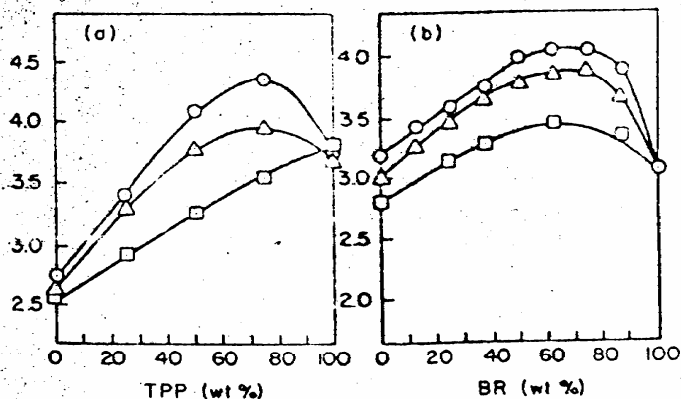


Fig.V.4. Torsiunea în funcție de compoziția amestecului
 (a) amestecuri de NR și TPP la durate de amestecare diferite (min.):
 (O) 2,0; (Δ) 4,0; (□) 10,0.
 (b) amestecuri de NR și BR la durate de amestecare diferite (min.)
 (O) 2,0; (Δ) 4,0; (□) 10,0.

Se poate observa că valorile torsiunii sunt funcții neaditive ale compoziției amestecurilor și torsiunea trece printr-un maxim. Valorile torsiunii din fig. V.4. pot fi interpretate ca fiind echivalente cu vâscozitățile amestecurilor și, de aceea, se poate trage concluzia existenței unui maxim pentru aceasta. Este interesant de observat din această figură că timpul de amestecare influențează gradul de amestecare și, în consecință, vâscozitatea aparentă a amestecurilor studiate.

Fig. V.5. prezintă dependența vâscozității masice funcție de rapoartele de amestecare pentru blenduri de polistiren (PS), în stare topită, la 200°C. Se poate observa prezența unui minim al vâscozității la anumite valori ale rapoartelor de amestecare. Această comportare specifică poate fi explicată numai când se dispune de informații asupra stării morfologice a sistemului la diferite rapoarte de amestecare.

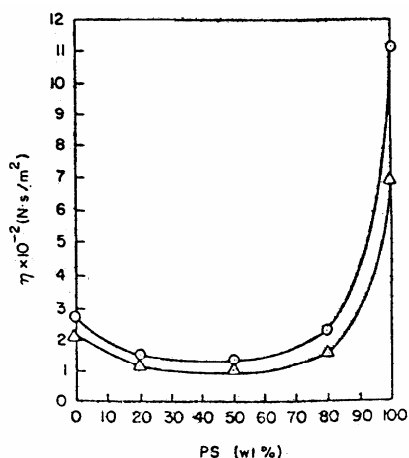


Fig.V.5. Vâscozitatea în topitură funcție de compoziția amestecurilor pentru blenduri de PS și PP la 200°C, la diferite tensiuni de forfecare (N/m^2): (○) $0,41 \times 10^5$; (Δ) $0,48 \times 10^5$.

În general, proprietățile mecanice ale unui produs finit realizat din doi polimeri incompatibili sunt mai reduse decât cele ale fiecărui polimer considerat individual, așa cum se poate observa din figura V.6.

Sunt și situații, însă, în care se poate observa o îmbunătățire a proprietăților mecanice. În fig. V.7. se prezintă variația rezistenței la tracțiune funcție de compoziție pentru un amestec de polietilenă de joasă densitate (LDPE) cu cauciuc etilenă-propilenă-dienă monomer (EPDM), parțial cristalin și pentru amestecuri de LDPE cu cauciuc EPDM amorf. Se poate observa că valorile rezistenței pentru primul amestec sunt mai mari chiar decât ale fiecărui component pur și mult mai mari decât pentru cel de-al doilea amestec. Diferențele observate sunt explicate prin diferențele între morfologiile microfazice ale celor două amestecuri.

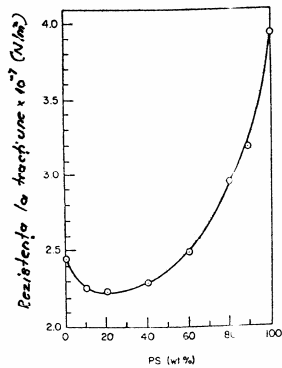


Fig.V.6. Rezistența la tracțiune funcție de compoziția amestecurilor pentru blenduri de PS și PP. Epruvetele utilizate pentru măsurători

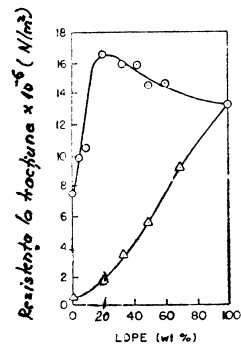


Fig.V.7. Rezistența la tracțiune funcție de compoziția amestecurilor de LDPE și cauciuc EPDM. (o) LDPE cu cauciuc EPDM parțial cristalin; (Δ) LDPE cu cauciuc EPDM

În cazul sistemelor polimerice cu umpluturi sub formă de particule (materiale compozite) sau umpluturi gazoase (materiale expandate) relația prelucrare - morfologie - proprietăți este la fel, dacă nu chiar mai complexă decât în cazul amestecurilor de polimeri și copolimeri. De exemplu, în cazul prelucrării sistemelor termoplastice sau termoreactive cu un grad de umplere mare alegerea dimensiunii particulelor și a distribuției și formei acestora, precum și a gradului de udare a particulelor umpluturii de către polimerul de bază, sunt factori foarte importanți în controlul proprietăților reologice ale amestecului și a proprietăților produsului finit.

În fig. V.8. se prezintă efectul materialului de umplură asupra vâscozității la forfecare a unei polietilene de înaltă densitate topită, cu comportare caracteristică de fluid vâscoelastic nenenewtonian. Se poate observa că pe măsură ce viteza de forfecare tinde spre zero, prezența particulelor solide determină creșterea foarte rapidă a vâscozității topiturii conducând la apariția unui efort de curgere pe măsură ce viteza de forfecare se apropie de zero.

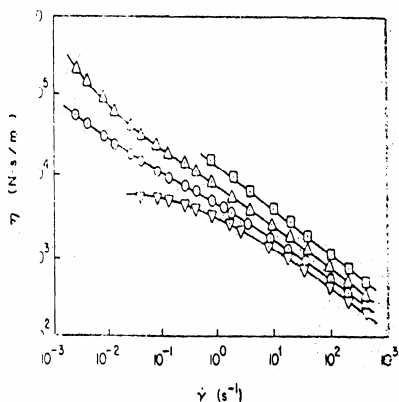


Fig.V.8. Vâscozitatea funcție de viteza de forfecare pentru HDPE ($T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$) cu umplură de TiO_2 (% vol.): (∇) 0,0; (O) 12,7; (Δ) 21,6; (\square) 35,5.

Obiectivul principal al utilizării materialelor de umplură sub formă de particule solide pentru obținerea de compozite cu matrice polimerică este de a îmbunătăți anumite proprietăți fizico-mecanice ale produsului finit. În cazul utilizării acestui tip de adaosuri proprietățile mecanice ale materialului rezultat sunt puternic influențate de natura interfeței dintre faze. De aceea, modificarea de suprafață a particulelor materialului de umplură poate influența, într-un mod decisiv, proprietățile materialului compozit. Asemenea practici sunt curent utilizate în industria de prelucrare a polimerilor. Figura III.9. evidențiază faptul că adăugarea unui agent chimic, numit generic **agent de cuplare**, într-un compozit polipropilenă - carbonat de calciu îi reduce vâscozitatea, ceea ce conduce la ideea că utilizarea agenților specifici de cuplare (de tipul N-octiltrietoxisilanici, produși de Union Carbide Corp.) îmbunătățește prelucrabilitatea sistemului compozit.

Tabelul V.1. furnizează valorile determinate experimental pentru proprietățile mecanice în cazul materialelor compozite, cu și fără agent de cuplare. Se poate observa cu ușurință că prezența agentului de cuplare silanic îmbunătățește amândouă proprietățile.

Tabelul V.1. Efectul agentului de cuplare (N-octiltrietoxisilanic) asupra proprietăților mecanice ale compozitelor cu matrice polipropilenică

Material	Modulul de alungire (N/m ²)	Alungirea la rupere (%)
Polipropilenă (PP)	0,62 x 10 ⁹	500
PP - CaCO ₃	1,41 x 10 ⁹	85
PP - CaCO ₃ - Y9187	1,58 x 10 ⁹	400
PP - bile de sticlă	0,99 x 10 ⁹	350
PP - bile de sticlă - Y9187	1,24 x 10 ⁹	640

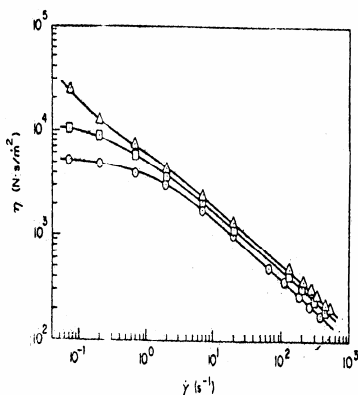


Fig. V.9. Vâscozitatea funcție de viteza de forfecare pentru un compozit PP/CaCO₃ (T=200 °C) în prezența și în absența unui agent de cuplare silanic.
(O) PP pură; (Δ) PP/CaCO₃ = 50/50 fără agent de cuplare;
(□) PP/CaCO₃ = 50/50 cu agent de cuplare(1%)

Spumele din materiale plastice (de exemplu cele poliolefinice, cele pe bază de PVC sau policarbonați) sunt utilizate, pe scară largă, în cele mai diverse aplicații. În procesul de expandare, bulele de gaz, formate fie în urma descompunerii chimice, fie prin injectarea unui gaz, rămân în topitura de polimer în timpul operațiilor de prelucrare.

În prelucrarea acestor materiale, ca de altfel și în extruderea convențională, măsurarea proprietăților reologice ale topiturilor este de

importanță deosebită pentru proiectarea instalațiilor de prelucrare (mai ales a melcilor și a filierelor).

S-a observat că prezența gazului dizolvat în topitura de polimer conduce la scăderea vâscozității, sugerându-se, în mod aparent, o comportare similară cu cea a unui plastifiant. După cum se poate și presupune proprietățile reologice ale unui material polimeric expandat variază în funcție de tipul de agent de expandare, de cantitatea sa precum și de tipul și cantitatea celorlalte adaosuri prezente în sistem (plastifianți, modificatori etc.). De asemenea, în acest tip de proces de o importanță vitală este înțelegerea clară a mecanismului de formare a spumei. În materialele plastice expandate forma și dimensiunea celulelor determină, într-o mare măsură, proprietățile fizice ale produsului finit.

Cunoștințele referitoare la vâscozitatea elongațională a topiturilor de polimeri sunt necesare în modelarea unor operații din procesele de prelucrare cum ar fi: obținerea filmelor suflate, curgerea în matrițe și filiere, curgerea în matrițele de injecție.

Îmbunătățirea prelucrabilității polimerilor uzuali continuă să fie unul din obiectivele primordiale ale cercetării în domeniu. Răspunsurile vâscoelastice ale unor topituri polimerice și, în particular, ale poliolefinelor, variază în funcție de istoricul proceselor de prelucrare. Motivele unor astfel de variații includ influența istoricului forfecărilor asupra stărilor morfologice sau asupra parametrilor ce influențează masa sa moleculară. Studiile unor autori au demonstrat că atât caracteristicile topitunii și unele proprietăți mecanice ale LDPE pot fi modificate reversibil prin forfecarea polimerului înaintea efectuării unui set de observații. O explicație plauzibilă a acestui efect este furnizată de modificările produse de forfecare asupra densității ramificațiilor lanțului polimeric.

În scopul caracterizării comportării pe termen lung a materialelor plastice, se apelează, uzual, la două tipuri principale de experiențe: 1) *experiențe de fluaj*, în care se înregistrează creșterea deformației sub tensiune constantă și din care se deduce complianța fluajului și 2) *teste de relaxare a tensiunii*, în care se măsoară scăderea tensiunii în condițiile unei

deformații constante și din care se poate obține modulul de relaxare a tensiunilor.

Este ușor de observat că experimentele de fluaj sunt mai simplu de condus decât testele de relaxare a tensiunilor, deoarece este mai ușor să se mențină o tensiune constantă decât să se mențină o deformație constantă în zona epruvetei luată în considerare.

În practică, însă, se întâmplă foarte des ca părți structurale realizate din materiale plastice să fie supuse unor condiții de relaxare a tensiunilor. De aceea este foarte important să se găsească o modalitate de aproximare a comportării neliniare de relaxare a tensiunilor pe care o prezintă materialele plastice pe baza datelor din experiențele de fluaj.

Studiul efectelor produse de distribuția maselor moleculare asupra reologiei topiturilor de polimeri s-a dovedit de un real interes pentru mulți cercetători din domeniu. Cunoștințele dobândite contribuie la optimizarea procesului de realizare și proiectare a materialelor, la găsirea formulelor optime pentru diferite procese particulare de prelucrare și pentru utilizări specifice. Un studiu amplu în acest sens a fost realizat de C. Tsenoglou.

O serie de studii reologice au permis dezvoltarea metodelor și perfecționarea aparatului (diverse tipuri de reometre) pentru a realiza studii cât mai complexe. Craig J. Carriere și colab. au realizat un reometru bazat pe teoria impulsurilor a vâscoelasticității liniare. Acest aparat este un dispozitiv de dimensiuni mari cu plăci paralele care funcționează în condițiile de obținere a polimerilor celulari. Reometrul asigură datele de caracterizare reologică ale polimerilor în condițiile de pre-gel (prin intermediul vâscozității de forfecare zero) sau post-gel (utilizând modulul de echilibru) cu o precizie de măsură de $\pm 15\%$. Oakley și colab. au dezvoltat și perfecționat un reometru cu plăci glisante pentru măsurători în cazul topiturilor de polimeri.

C.K. Shih și colab. au realizat un studiu aprofundat al proprietăților reologice ale materialelor multicomponente în timpul compundării.

V.2. CURGEREA STRATIFICATĂ MULTIFAZICĂ ÎN PRELUCRAREA POLIMERILOR

Descoperirile recente din domeniul tehnologiei prelucrării polimerilor au stimulat cercetările îndreptate spre o înțelegere mai corectă și aprofundată a diferitelor probleme implicate de curgerea multifazică stratificată, în general cunoscute în general cunoscută sub numele de **coextrudere**. Produsele comerciale cele mai reprezentative obținute prin coextrudere sunt: fibrele bicomponente, filmele multistrat, cabluri și tuburi coextruse, compozite expandate tip sandwich. Câteva reprezentări schematice ale secțiunilor transversale pentru cele mai uzuale produse obținute prin coextrudere pot fi observate în fig. V.10.

În scopul conducerii corecte a procesului de coextrudere este deosebit de important să se investigheze prelucrabilitatea combinațiilor de materiale polimerice utilizate în funcție de un număr mare de variabile ale procesului și să se evalueze modul în care condițiile de prelucrare influențează proprietățile fizico-mecanice ale produsului finit (ex. adeziunea dintre straturi, proprietățile de alungire, permeabilitatea). De asemenea, este foarte important să se realizeze modele matematice care să simuleze diferite procese de coextrudere în termeni de proprietăți reologice ale polimerilor individuali, de variabile implicate în proiectarea filierelor și de variabile de proces (ex. temperatura de extrudere a topiturii, viteza de extrudere).

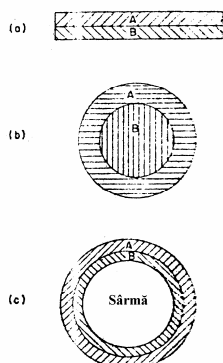


Fig.V.10. *Reprezentarea schematică pentru o serie de secțiuni transversale ale filierelor utilizate în procesul de coextrudere:*
(a) *filieră rectangulară;* (b) *filieră circulară;*
(c) *filieră inelară*

Una din problemele cele mai importante în coextrudare se referă la obținerea unor interfețe de forma dorită între componenții individuali din sistem. S-au prezentat situații în care, în anumite condiții specifice, poziția interfeței migrează pe măsură ce fluidele curg prin filieră, iar direcția acestei migrații depinde de proprietățile reologice ale sistemului polimeric implicat. Fig. V.11. prezintă o sugestie schematică a modului de evoluție a deformării suprafeței în procesul de coextrudare a doi polimeri atât printr-o filieră rectangulară, cât și prin una circulară.

Forma finală sugerată a interfeței presupune o curgere de durată (filieră de lungime mare) ceea ce permite stabilirea echilibrului în forma interfeței, și se bazează, de asemenea, pe presupunerea că vâscozitatea polimerului A este mai scăzută decât a polimerului B.

În literatură au fost prezentate și situații în care, în anumite condiții de curgere, sau pentru anumite combinații de polimeri, interfața dintre faze devine neregulată, ceea ce conduce la o instabilitate a acesteia, aspect ce trebuie evitat dacă se dorește obținerea de produse de calitate corespunzătoare. Fig. V.12. conține o reprezentare schematică a interfețelor de formă neregulată care pot fi observate în procesul de coextrudare.

Este de dorit să se poată corela condițiile de prelucrare la care începe instabilitatea interfețelor cu proprietățile reologice ale fiecărui polimer din sistem, pentru fiecare tip particular de proces de coextrudare. Înțelegerea mai clară a fenomenelor de instabilitate a interfețelor ce pot să apară în fiecare tip particular de proces de coextrudare permite obținerea de compozite coextruse de calitate corespunzătoare.

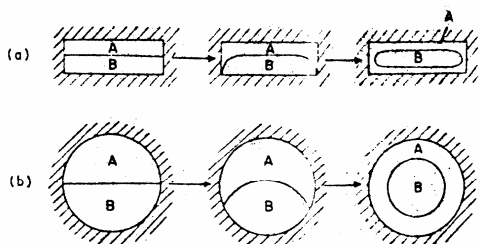


Fig.V.11. Reprezentarea schematică a evoluției deformării interfeței în coextrudarea a doi polimeri printr-o filieră având (a) secțiune transversală rectangulară; (b) secțiune transversală circulară. Se presupune că vâscozitatea polimerului A este mai scăzută decât a polimerului B.

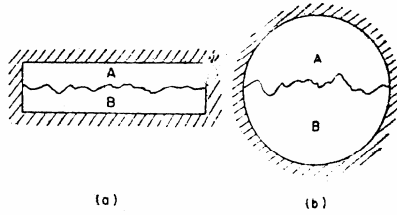


Fig.V.12. *Reprezentarea schematică a interfețelor neregulate între faze în cazul coextruderii prin filiere având:*
 (a) *secțiune transversală rectangulară;*
 (b) *secțiune transversală circulară*

Pentru a obține produse comerciale de larg interes se poate utiliza și o combinație de curgere multifazică dispersată și stratificată. De exemplu pentru obținerea de produse sandwich cu structură celulară, componentul ce formează miezul și care conține bule de gaz înglobate poate fi coextrus cu un alt component ce formează învelișul, printr-o filieră pentru obținerea foilor, fie coinjectat într-o matriță, așa cum se prezintă schematic în figura V.13.

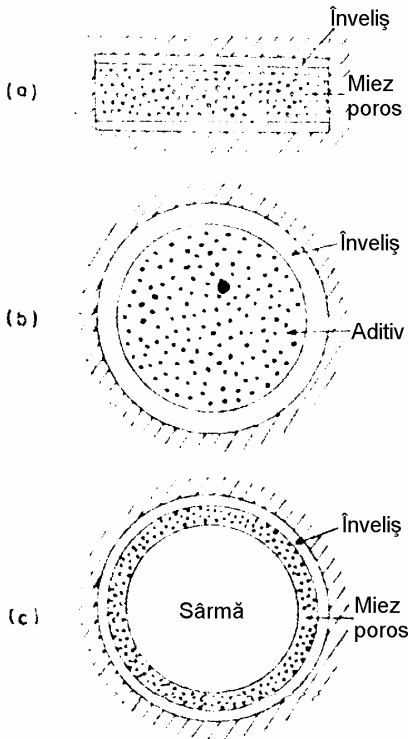


Fig.V.13. *Reprezentarea schematică a secțiunilor transversale ale produselor obținute prin combinarea curgerilor dispersate și stratificate:*
 (a) *foaie stratificată celulară;*
 (b) *bară cu structură înveliș-miez ce conține în miez un aditiv;*
 (c) *cablu coextrus cu miezul celular*

Procesul de coextrudare în structura sandwich a materialelor celulare reprezintă o tehnică relativ nouă de prelucrare a materialelor polimerice și combină procesul de coextrudare a filmelor cu procesul de extrudare a materialelor celulare. În cazul obținerii acestui tip de produse polimerul expandat B ce formează miezul este coextrus împreună cu polimerul A ce va forma învelișul. Se poate folosi un mare număr de combinații de polimeri, A și B putând fi identici (dar B conține agent de expandare) sau diferiți. Dacă se dorește, polimerul A poate să conțină și o serie de aditivi specifici.

V.3. REOLOGIA AMESTECURILOR ȘI DISPERSIILOR POLIMERICE

Amestecurile sau aliajele polimerice prezintă o deosebită importanță practică deoarece amestecarea asigură obținerea unor materiale cu proprietăți mecanice și prelucrabilitate îmbunătățite. De asemenea materialele compozite cu matrice polimerică s-au impus pe scară largă datorită multiplelor avantaje pe care le prezintă pentru aplicații specifice.

Atât în cazul amestecurilor polimerice cât și în cel al compozitelor polimerice îmbunătățirea proprietăților depinde, în mare măsură, de gradul final de dispersare obținut și de orientarea umpluturilor fibroase. Însă, comportarea la curgere și morfologia acestor sisteme nu este, încă, pe deplin elucidată; de aceea interdependența complexă dintre condițiile de prelucrare, morfologie și îmbunătățirea (sau deteriorarea anumitor proprietăți) rămâne, într-o măsură destul de importantă, o problemă ce se bazează pe interpretări empirice sau semiempirice.

Din punct de vedere reologic amestecurile de polimeri pot fi considerate dispersii de particule de tipul lichidelor, iar compozitele polimerice dispersii de particule rigide, asimetrice. În ambele situații comportarea reologică este determinată de gradul de dispersare și de orientarea fazei disperse, precum și de interacțiunile particulă - particulă existente. În cazul amestecurilor dintre un polimer amorf și unul semicristalin, distincția între particulele deformabile (de tip fluid) și cele rigide

(de tip solid) nu este atât de clară deoarece cristalizarea în timpul curgerii a fazei disperse semicristaline va modifica modul de prezentare al acesteia din fluid în solid. Din această cauză comportarea reologică a acestui tip de amestecuri va prezenta trăsături caracteristice ambelor tipuri de dispersii.

Reologia dispersiilor poate fi studiată la două nivele: *nivel macroreologic* care implică măsurarea proprietăților reologice ale dispersiei în sine (vâscozitate, tensiuni normale) și *nivel microreologic* care se concentrează asupra mișcărilor fiecărei particule considerate individual. Teoretic ar trebui să se poată prevedea proprietățile macroreologice din observațiile referitoare la comportarea microreologică. Morfologia, orientarea și distribuția fazei disperse sunt determinate, în mod esențial, de procesele care au loc la nivel microreologic și reflectă forțele hidrodinamice care acționează asupra elementelor fluide.

În scopul descrierii forțelor hidrodinamice este necesar să se dezvolte un sistem de relații care furnizează legătura dintre mișcarea fluidului considerat și forțele necesare menținerii acestei mișcări. Astfel de relații sunt exprimate în termenii *ecuațiilor constitutive*. De aceea ecuațiile constitutive exprimă relații generale între parametri caracteristici curgerii (gradient de viteză și accelerație) și tensiunile generate de această mișcare. Aceste relații generale sunt de o importanță deosebită pentru descrierea comportării la curgere a topiturilor de polimeri, deoarece numai prin intermediul lor se poate ține cont de tensiunile normale considerabile dezvoltate în curgerea cu forfecare a topiturilor de polimeri. Mai mult, tensiunile normale generate în sistem, afectează, într-un mod fundamental forțele ce acționează asupra elementului de fluid. De aceea, în sistemele disperse, în care forțele locale ce acționează asupra particulelor, determină, în mod decisiv, mișcarea și orientarea particulelor dispersate, tensiunile normale pot avea o influență hotărâtoare asupra fenomenelor microreologice.

Cercetările realizate pentru a elucidă influența tensiunilor normale asupra microreologiei dispersiilor, cum sunt stabilirea rapidă a orientării de echilibru a fibrelor și discurilor în suspensii vâscoelastice și modul de

dispersare a blendurilor polimerice, au evidențiat diferențe frapante între dispersiile în medii vâscoelastice, dispersii în fluide ce prezintă tensiuni normale considerabile la curgerea cu forfecare și dispersii în fluide newtoniene, la care tensiunile normale sunt, practic, absente.

S-a observat că ecuații constitutive foarte asemănătoare celor asociate curgerii fluidelor vâscoelastice descriu și comportarea la curgere a dispersiilor. Cu excepția notabilă a suspensiilor diluate de particule sferice, comportarea la curgere a particulelor axisimetrice este descrisă de trei funcții: vâscozitatea, și două funcții în general neegale ale tensiunilor normale. S-a demonstrat că ultimele două tipuri de funcții depind de raportul axelor și de orientarea particulelor. De asemenea, s-a găsit că vâscoelasticitatea mediului de dispersie, în cazul suspensiilor de particule rigide, asimetrice, are o influență deosebită asupra echilibrului de orientare a particulelor în domeniul de curgere. În cazul particulelor deformabile s-a observat că o picătură vâscoelastică apare mai puțin deformabilă decât o picătură vâscoasă echivalentă. În cazul concentrațiilor mari de particule în suspensie, interacțiunea particulă-particulă poate domina comportarea reologică, rezultând caracteristici fluide foarte complexe. Migrarea particulelor de la pereții capilare sau canalului de curgere va da naștere unei configurații de tip *înveliș-miez*, miezul fiind constituit din particule dens împachetate, iar învelișul fiind format din chiar mediul de dispersie. O astfel de comportare este întâlnită atât în cazul suspensiilor de particule rigide cât și în cel al suspensiilor de particule deformabile.

Multe din efectele observate în cazul dispersiilor de particule rigide în medii newtoniene, au fost regăsite și în cazul în care mediul de dispersie este reprezentat de o topitură de polimer. Însă, în cazul amestecurilor polimer-polimer s-au găsit foarte puține corespondențe cu comportarea la curgere a emulsiilor de fluide newtoniene. Atât comportarea macroreologică, cât și cea microreologică, sunt dominate, după cum se evidențiază și din tipul de dispersii obținute, de proprietățile vâscoelastice ale constituenților individuali. O înțelegere detaliată a tuturor acestor fenomene rămâne, încă, o provocare, atât teoretică, cât și experimentală.

V.4. COMPORTAREA LA CURGERE A FLUIDELOR VÂSCOELASTICE

V.4.1. Dezvoltarea ecuațiilor constitutive

În scopul descrierii comportării la curgere a unui fluid este necesar să se stabilească un set de relații care să permită exprimarea, la un grad de generalitate acceptabil, a influenței gradientilor de viteză impuși, accelerațiilor etc., asupra stării de tensiune generate de deplasare în interiorul unui fluid. Astfel de relații sunt cunoscute sub numele de **ecuații constitutive**. De aceea ecuația constitutivă reprezintă o relație funcțională între starea de tensiune descrisă de un tensor de tensiune și gradientul de tensiune și tensorii accelerației.

Pornind de la presupunerea că tensiunea \mathbf{T} este dată, în forfecare de un tensor polinomial, Reiner a arătat că, pentru un fluid izotropice:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + a_0\mathbf{I} + a_1\mathbf{D} + a_2\mathbf{D}^2 \quad (\text{V.1})$$

în care p este presiunea corespunzătoare echilibrului, iar coeficienții a_i sunt funcții scalare ale invariantilor lui \mathbf{D} . Pentru curegerea simplă cu forfecare \mathbf{D} are forma:

$$\mathbf{D} = G \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{V.2})$$

Deci:

$$\mathbf{T} = (-p + a_0) + a_1 G \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} + a_2 G^2 \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{V.3})$$

în care a_i sunt funcții de același ordin de mărime cu a vitezei de forfecare G .
Se ajunge la concluzia caracterizării comportării la curgere de trei funcții:

- 1. - funcția între tensiunea de forfecare și intensitatea forfecării:

$$\mathbf{T}_{12} = a_1 G \quad (\text{V.4})$$

- 2. - două diferențe deviatorice de tensiuni normale:

$$\mathbf{T}_{11} - \mathbf{T}_{33} = \mathbf{T}_{22} - \mathbf{T}_{33} = a_2 G^2 \quad (\text{V.5})$$

Găsirea funcțiilor tensiunilor normale se reflectă în reprezentarea stării de tensiune printr-un tensor polinomial. Deviațiile de la relația liniară dintre tensiunea de forfecare și forfecare sunt de ordinul trei.

Presupunând dependența tensiunilor de gradientii de viteză și accelerație a fost derivată o ecuație constitutivă de forma:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \alpha_1 \mathbf{A}_0 + \alpha_2 \mathbf{A}_1 + \alpha_3 \mathbf{A}_0^2 + \alpha_4 \mathbf{A}_1^2 + \alpha_5 (\mathbf{A}_0 \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_1 \mathbf{A}_0) + \alpha_6 (\mathbf{A}_0^2 \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_1 \mathbf{A}_0^2) + \alpha_7 (\mathbf{A}_0 \mathbf{A}_1^2 + \mathbf{A}_1^2 \mathbf{A}_0) + \alpha_8 (\mathbf{A}_0^2 \mathbf{A}_1^2 + \mathbf{A}_1^2 \mathbf{A}_0^2) \quad (\text{V.6})$$

în care termenii α_i sunt polinomiali în invarianții lui \mathbf{A}_0 și \mathbf{A}_1 , așa numiții *tensori Rivlin-Eriksen*:

$$\mathbf{A}_{ij}^0 = \frac{1}{2} (v_{i,j} + v_{j,i}) \quad (\text{V.7})$$

$$\mathbf{A}_{ij}^{(\alpha+1)} = \mathbf{D}\mathbf{A}_{ij}^{(\alpha)} + \mathbf{A}_{ip}^{(\alpha)} v_{p,j} + \mathbf{A}_{jp}^{(\alpha)} v_{p,i} \quad (\text{V.8})$$

în care v_i este viteza și $v_{i,j} = \partial v_i / \partial x_j$.

În curgerea rectilinie, laminară, cu gradientul de viteză G și un domeniu de curgere: $v_1 = Gx_2$, $v_1 = v_3 = 0$, componentele tensorului tensiunilor \mathbf{T} vor avea următoarea formă:

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{11} &= -p' + G^2 f_1(G^2) \\
\mathbf{T}_{22} &= -p' + G^2 f_2(G^2) \\
\mathbf{T}_{33} &= -p' \\
\mathbf{T}_{12} &= G f_3(G); \quad \mathbf{T}_{23} = \mathbf{T}_{31} = 0
\end{aligned}
\tag{V.9}$$

și:

$$\begin{aligned}
f_1(G^2) &= \frac{1}{4} \alpha_3 \\
f_2(G^2) &= \left(\alpha_2 + \frac{1}{4} \alpha_3 \right) + \left(\alpha_4 + \frac{1}{2} \alpha_6 \right) G^2 + \frac{1}{2} \alpha_8 G^4 \\
f_3(G^2) &= \frac{1}{2} (\alpha_1 + \alpha_5 G^2 + \alpha_7 G^4)
\end{aligned}
\tag{V.10}$$

Factorii α_1 sunt polinomiali în G^2 iar p' este presiunea hidrostatică izotropă.

În concordanță cu Markovitz, aceste ecuații pot fi rescrise în termenii unei presiuni izotropice p :

$$p = -\frac{1}{3} (\mathbf{T}_{11} + \mathbf{T}_{22} + \mathbf{T}_{33})
\tag{V.11}$$

iar termenul deviator al tensiunilor \mathbf{t} va avea componenții t_{ij} astfel încât:

$$\mathbf{t}_{11} + \mathbf{t}_{22} + \mathbf{t}_{33} = 0
\tag{V.12}$$

În aceste condiții comportarea la curgere este caracterizată de trei funcții:

- funcția de vâscozitate:

$$\mathbf{t}_{12} = f_3(G) \cdot G
\tag{V.13}$$

- două funcții ale tensiunilor normale:

$$\mathbf{t}_{11} - \mathbf{t}_{33} = \left[\frac{1}{4} \alpha_3 \right] G^2
\tag{V.14}$$

$$\mathbf{t}_{22} - \mathbf{t}_{33} = \left[\left(\alpha_2 + \frac{1}{4} \alpha_3 \right) + \left(\alpha_4 + \frac{1}{2} \alpha_6 \right) G^2 + \left(\frac{1}{2} \alpha_8 \right) G^4 \right] G^2 \quad (\text{V.15})$$

Pentru curgeri staționare, lente, toate aceste teorii se reduc la o primă aproximație a unei ecuații constitutive de tipul:

$$\mathbf{T} = p\mathbf{I} + \alpha_1 \mathbf{A}_0 + \alpha_2 \mathbf{A}_1 + \alpha_3 \mathbf{A}_0^2 \quad (\text{V.16})$$

Tensiunile sunt descrise de o funcție de vâscozitate:

$$\eta = \mathbf{t}_{12}/G = 1/2 \alpha_1 \quad (\text{V.17})$$

și funcțiile tensiunilor normale:

$$\alpha_1(G) = \mathbf{t}_{11} - \mathbf{t}_{33} = \left(\frac{1}{4} \alpha_3 \right) G^2 \quad (\text{V.18})$$

$$\alpha_2(G) = \mathbf{t}_{22} - \mathbf{t}_{33} = \left(\alpha_2 + \frac{1}{4} \alpha_3 \right) G^2 \quad (\text{V.19})$$

Un fluid care poate fi caracterizat cu ajutorul ecuației (V.16) este cunoscut sub numele de *fluid incompresibil de gradul doi*, sau *fluid de ordinul doi*, deoarece se iau în considerație funcțiile tensiunilor normale care sunt de ordinul doi în gradientul de viteză. Depinzând de modul de considerare al funcției α_1 (constantă sau nu) neliniaritatea funcției de vâscozitate (efect de ordinul trei), poate fi fie inclusă, fie exclusă. În multe studii teoretice aproximarea comportării generale la curgere prin ecuații constitutive de ordinul doi furnizează un punct de plecare pentru analizele ulterioare mai aprofundate. Cu condiția limită $G \rightarrow 0$ funcțiile tensiunilor normale dispar, iar ecuațiile Navier-Stokes își mențin valabilitatea. Mai mult, Coleman și Markovitz au obținut o relație deosebit de importantă între

coeficienții care apar în ecuația constitutivă a unui fluid de ordinul doi și mărimile măsurate într-o curgere periodică cu variații lente:

$$\lim_{G \rightarrow 0} (\mathbf{t}_{11} - \mathbf{t}_{22}) / G^2 = + \eta_0^2 J_e \quad (\text{V.20})$$

în care η_0 este vâscozitatea la forfecare zero, iar J_e reprezintă complianța de forfecare în stare staționară.

Relația între $(\mathbf{t}_{11} - \mathbf{t}_{22})$, prima diferență a tensiunilor normale, și complianța la forfecare în stare staționară, o mărime care apare în teoria vâscoelasticității, evidențiază faptul că un fluid vâscoelastic va prezenta efecte legate de tensiunile normale la curgerea cu forfecare. Dar, fluidele vâscoelastice nu sunt singurele fluide care prezintă efecte ale tensiunilor normale. Astfel de efecte sunt întâlnite la cele mai multe suspensii de particule rigide axisimetrice în fluide newtoniene precum și la emulsiile de fluide newtoniene în fluide newtoniene.

V.4..2. Curgerea fluidelor de ordinul doi prin conducte

Expresiile explicite pentru componenții tensorului tensiunii în curgerea Poisuille a unui fluid de ordinul doi au fost furnizate de Langlois:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(rr) &= -p + \Pi z - \frac{1}{2}(\alpha_3 + 2\alpha_2)G^2 \\ \mathbf{T}(\theta\theta) &= -p + \Pi z - \frac{3}{2}(\alpha_3 + 2\alpha_2)G^2 \\ \mathbf{T}(zz) &= -p + \Pi z - \frac{1}{2}(\alpha_3 + 6\alpha_2)G^2 \\ \mathbf{T}(\theta z) &= \mathbf{T}(r\theta) = 0 \\ \mathbf{T}(rz) &= -\frac{1}{2}\Pi r \end{aligned} \quad (\text{V.21})$$

în care z reprezintă direcția de curgere, r direcția gradientului de viteză, θ direcția neutră, η vâscozitatea, Π gradientul de presiune pe direcția curgerii și G gradientul de viteză.

Funcțiile tensiunilor normale sunt:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(zz) - \mathbf{T}(rr) &= -2\alpha_2 G^2 \\ \mathbf{T}(rr) - \mathbf{T}(\theta\theta) &= (\alpha_3 + 2\alpha_2)G^2 \end{aligned} \quad (\text{V.22})$$

Separarea părții izotropice a tensorului tensiunilor și a tensiunilor deviatoare conduce la:

$$\begin{aligned} \mathbf{t}(rr) &= +\frac{1}{3}(\alpha_3 + 4\alpha_2)G^2 \\ \mathbf{t}(\theta\theta) &= -\frac{2}{3}(\alpha_3 + 4\alpha_2)G^2 \\ \mathbf{t}(zz) &= +\frac{1}{3}(\alpha_3 - 2\alpha_2)G^2 \\ p(r) &= p - \Pi z + \frac{1}{6}(5\alpha_3 + 14\alpha_2)G^2 \end{aligned} \quad (\text{V.23})$$

Se poate observa că presiunea izotropică nu mai este constantă ci depinde de poziția radială.

Pentru a se putea aprecia ordinul de mărime relativ al diferiților termeni, aceste relații pot fi rescrise în termenii diferențelor tensiunilor normale $\mathbf{T}(zz) - \mathbf{T}(rr)$ și $\mathbf{T}(rr) - \mathbf{T}(\theta\theta)$.

Experimental s-a demonstrat că diferența $\mathbf{T}(zz) - \mathbf{T}(rr)$ este pozitivă, deci, pe direcția de curgere se dezvoltă o tensiune. Recent s-a ajuns la un consens și în privința faptului că $\mathbf{T}(rr) - \mathbf{T}(\theta\theta)$ este negativă și mai mică decât $\mathbf{T}(zz) - \mathbf{T}(rr)$.

Atunci când se ia în considerare curgerea prin conducte sau fante rectangulare, variația presiunii izotropice într-un plan perpendicular pe direcția de curgere determină apariția unei distribuții a presiunii la pereți.

V.4.3. Fenomene secundare în curgere

Eriksen și Green și Rivlin au demonstrat că numai dacă este respectată condiția:

$$(\mathbf{T}(\mathbf{r}\mathbf{r}) - \mathbf{T}(\theta\theta)) / \eta(G)G^2 = \text{constant} \quad (\text{V.24})$$

este posibilă curgerea rectilinie a unui fluid de ordinul doi printr-o conductă de secțiune transversală arbitrară, necirculară. Această relație este îndeplinită în cazul fluidelor newtoniene și a celor ce au a doua diferență a tensiunilor normale egală cu zero. În mod experimental s-a demonstrat că cele mai multe fluide vâscoelastice au a doua diferență a tensiunilor normale finită (negativă) și, deci, curge-re a acestui tip de fluide prin fante și conducte rectangulare nu este posibilă din punct de vedere dinamic. Soluții ilustrative pentru curgeri secundare în trasee cu secțiune transevrsală eliptică au fost furnizate de Green și Rivlin. Totuși pentru țevi necirculare este , în general, posibilă, matematic, o deplasare staționară rectilinie. Fenomene secundare la curgere au fost demonstrate, în cazul fluidelor vâscoelastice, și pentru alte situații particulare, cum ar fi curgerea în jurul unei sfere ce se rotește., în care elasticitatea fluidului determină apariția unei regiuni cu lini de curent închise. Curgerile secundare apar, în mod esențial, datorită diferențelor în distribuția presiunii chiar la viteze scăzute și, deci, ar trebui să fie observabile pentru toate valorile numărului Reynolds. Instabilitățile la curgere observate la valori mari ale numărului Reynolds sunt puternic afectate de funcțiile tensiunilor normale. În cazul curgerii Couette, care este o curgere cu forfecare generată între cilindrii în rotație, instabilitatea Taylor s-a dovedit a fi deetminată de semnul cele de-a doua diferențe a tensiunilor normale; când este negativ elasticitatea fluidului este stabilizatoare.

O scădere a rezistenței vâscoase a fost, de asemenea, observată în cazul curgerii fluidelor vâscoelastice prin tuburi spiralate, ceea ce ar părea să indice că prezența curgerilor secundare poate determina reducerea rezistenței vâscoase.

V.4.4. Curgerea a două fluide în echicurent

V.4.4.1. Curgerea în echicurent a două fluide newtoniene

În cazul curgerii în echicurent două curenți de fluid diferite sunt obligate să parcurgă, în același sens, un canal de curgere. Interfața dintre cele două fluide poate fi simetrică sau asimetrică în raport cu pereții incintei de curgere. Astfel de curgeri stratificate au fost studiate de numeroși autori. Configurația schematică a unei astfel de curgeri este prezentată în fig. V.14.

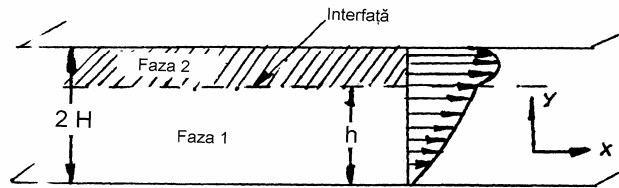


Fig.V.14. Sistemul de coordonate pentru curgerea în echicurent într-un canal de lungime infinită și înălțime $2H$

S-a găsit că profilul vitezelor, în fiecare fază, este dat de:

$$u_1 = U \left(\frac{y}{H} \right) + \frac{1}{2\eta_1} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) (hy - y^2) \quad (V.25)$$

$$u_2 = U \left(\frac{2H - y}{2H - h} \right) + \frac{1}{2\eta_2} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) \left[4H^2 - \frac{4H^2 - h^2}{2H - h} (2H - y) - y^2 \right]$$

în care p este presiunea, η vâscozitatea, iar $u(y,x)$ viteza.

Viteza interfacială U poate fi detrmnată prin utilizarea condiției la limită pentru asigurarea continuității tensiunii de forfecare la interfață (aceasta fiind localizată la $y = h$):

$$U = \frac{h(2H - h)}{2\eta_2} \left[\frac{2H}{(\eta_2/\eta_1)(2H - h) + h} \right] \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (V.27)$$

Debitul volumic pe unitatea de lățime de canal, pentru fiecare component, poate fi obținut prin integrarea expresiilor vitezelor u_1 , u_2 , U .

Din toate aceste considerente devine clar că o dată determinate debitele, localizarea interfeței este, de asemenea, determinată.

V.4.4.2. Curgerea în echicurent a două fluide vâscoelastice

Curgerea bifazică, laminară, unghiulară, a fluidelor de ordinul doi printr-un tub cilindric a fost studiată de către Slattery. În cazul în care densitățile celor două fluide sunt egale, condițiile la limită devin echivalente cu cele din cazul fluidelor newtoniene. Totuși, forma interfeței este determinată de funcțiile tensiunilor normale:

$$[t_{rr}(1) - t_{rr}(2)] = -\gamma/R_{12} \quad (V.28)$$

evaluate pentru localizările interfeței a cărei rază de curbură este R_{12} și tensiunea interfacială γ . Condițiile de stabilitate pentru acest tip de curgere au fost obținute de către Jones. În cazul secțiunilor transversale arbitrare, condițiile sunt deosebit de restrictive pentru curgerea rectilinie, așa cum este de așteptat din considerațiile similare pentru curgerea monofazică a unui fluid vâscoelastic. Patru condiții trebuie îndeplinite în mod simultan, ceea ce nu se întâmplă decât dacă cele două fluide au vâscozitățile și cele diferențele de ordinul doi ale tensiunilor normale identice. În toate cazurile este de așteptat apariția unei curgeri cu vârtejuri.

Han și Khan au realizat o analiză numerică a instabilității interfeței pentru curgerea în echicurent într-o conductă rectangulară. Au putut fi abordate numai perturbațiile bidimensionale. Instabilitatea în planul 1-2 (planul traversat de direcția de curgere și cel al gradientului de viteză) s-a dovedit a fi dependentă numai de diferența între vâscozitățile celor două fluide. Instabilitatea în planul 2-3, planul normal pe direcția de curgere, depinde atât de diferențele în vâscozitate cât și de cele în vâscoelasticitate. De asemenea, Khan și Han au analizat și distorsiunile interfeței în cazul curgerii prin conducte cu secțiune pătrată și prin canale rectangulare. Rezultatele tipice sunt prezentate în fig.V.15.

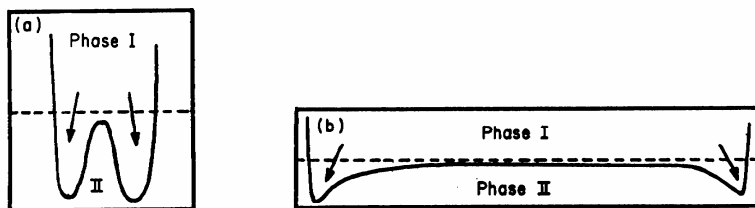


Fig.V.15. Dislocuirea și distorsiunea interfeței în cazul curgerii în echicurent printr-o secțiune pătrată și un canal rectangular, în cazul unei interfețe inițiale plane. Vâscozitatea și diferențele tensiunilor normale sunt mai mari pentru faza I decât pentru faza II

Dislocuirea interfeței plane prin centrul canalului de curgere este similară cu cea rezultată din calculele lui White și Lee și Everage. S-a demonstrat că diferențele în vâscozitate sunt mai hărătoare decât diferențele în paarmetrii de elasticitate.

În rezumat, curgerea în echicurent sau extruderea bicomponentă a două topituri de polimeri este caracterizată, în general, prin instabilitate și este deosebit de sensibilă la condițiile precise de intrare. Dacă, inițial, interfața nu se găsește la poziția ecrută de vâscozități și debitele relative ale celor doi componenți, ea se va deplasa, rapid, în această poziție. La ieșire relaxarea vitezelor spre viteza de preluare uniformă va deetmina, în concordanță cu Everage, o deplasare inversă. O consecință importantă a deplasării reversibile a interfeței o constituie faptul că debitele relative ale componenților nu pot fi determinate din morfologia extrudatului. Deoarece dislocuirea maximă are loc în centrul curentului care reprezintă regiunea cu vitezele cele mai mari, debitul volumic relativ al fazei mai vâscoase este, în general, subapreciat.

În afara deplasării rapide, reevrsibile, a interfeței s-a mai observat și tendința unui component de a-l încapsula pe celălalt. Observațiile lui Southern și Ballman și Everage au indicat că, pentru sistemul particular poliamidă-poliamidă, încapsularea componentului mai vâscos devine

completă după curgerea printr-o capilară cu raportul lungime/diametru de 120. Configurația înveliș-miez astfel rezultată este cea care corespunde energiei de disipație vâscoasă minimă.

Studii experimentale asupra extruderii bicomponente a topiturilor de polimeri prin fante rectangulare au fost realizate și de către Yu și Han. Prin măsurarea presiunilor la perete de-a lungul fantei, de ambele părți, s-a verificat continuitatea presiunii prin interfață. Din măsurătorile de presiune s-a obținut atât gradientul de presiune pe direcția curgerii cât și așa-numita *presiune de ieșire*, care au permis, apoi, atât determinarea efortului de forfecare cât și a primei diferențe a tensiunilor normale. Reprezentările grafice ale gradientului de presiune ca funcție de debit, pentru fante late și filie-re circulare, sunt evidențiate în fig. V.16.

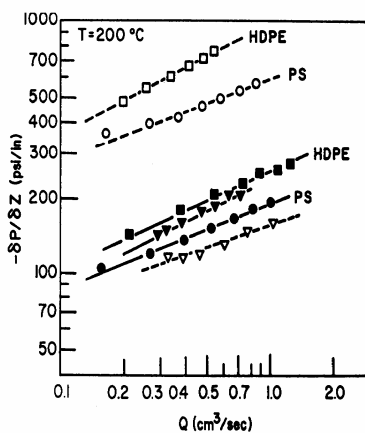


Fig.V.16. Compararea reprezentărilor gradientului de presiune funcție de debitul volumic pentru polistiren și polietilenă cu cele obținute pentru amestecul lor la curgerea printr-o filieră tip fantă lată (simboluri pline) și printr-o capilară (simboluri goale) (▽) HDPE/PS, capilară; (▼) HDPE/PS, fantă lată.

Pentru un debit volumic dat reducerea gradientului de presiune este mai mare în cazul filierelor circulare. La 200°C vâscozitatea polistirenului este mai mare decât a polietilenei, iar la 240°C devine mai mică. Diferențele observate între curburile interfețelor pot fi explicate prin diferențele de vâscozități la cele două temperaturi. Totuși, faza polietilenică prezintă tendința de încapsulare a polistirenului (fig.V.17).

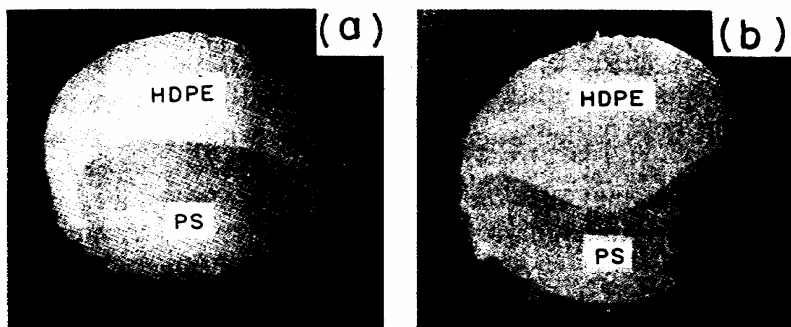


Fig.V.17. Forma interfeței extrudatului pentru sistemul polistiren (PS) și polietilenă (HDPE) coextruse printr-o filieră circulară ($L/D = 11$):(a) $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$

V.5. Reologia sistemelor polimerice cu umplură

Pentru cele mai multe aplicații polimerilor li se adaugă umpluturi de particule rigide în scopul modificării și controlului variabilelor care guvernează procesul și proprietăților fizico-mecanice ale produsului finit. Materialele de umplură pot fi adăugate pentru a crește rigiditatea și a se reduce contracția pieselor injectate. În general, aceste materiale de umplură sunt inerte.

În multe cazuri, ca materiale de umplură se utilizează particule axi-simetrice de tipul fibrelor sau plăcuțelor, pentru creșterea modulului. Pentru controlul proprietăților fizico-mecanice ale produsului finit de importanță crucială este controlul orientării acestor umpluturi.

În cele din urmă merită menționat faptul că, în ultimul timp, au căpătat o importanță deosebită compozițiile polimerice cu un înalt grad de umplere (50% volumice).

Prin prisma largii răspândiri a sistemelor cu umplură devine surprinzătoare constatarea că lucrările reologice în acest domeniu sunt destul de puțin numeroase. În ultimii ani, însă, studiile referitoare la modelarea proceselor de prelucrare a materialelor compozite și studiile

referitoare la obținerea acestora cuprind mult mai multe considerații reologice.

În cazul materialelor de ramforsare o atenție deosebită s-a acordat în găsirea tratamentelor de suprafață corespunzătoare care să îmbunătățească proprietățile produsului finit.

Comportarea unui sistem cu umplutură inertă este ilustrată prin măsurătorile realizate de Han asupra unui material compozit polipropilenă/ CaCO_3 . Vâscozitățile și primele diferențe ale tensiunilor normale sunt prezentate în fig.V.18.

După cum era de așteptat, vâscozitatea crește cu creșterea concentrației materialului de umplutură; totuși tensiunile normale scad. În cazul datelor obținute la forfecări mari, specifice condițiilor concrete de prelucrare, influența limitei de curgere nu este numai aparentă.

S-a studiat și influența prezenței negrului de fum asupra sistemelor cu matrice poliizobutilenică. Curbele de curgere prezentate în figura V.19. evidențiază clar prezența unui platou la viteze de forfecare reduse ceea ce indică prezența unei limite de curgere. S-a semnalat că adăugarea negrului de fum reduce umflarea la filieră și, deci, îmbunătățește prelucrabilitatea.

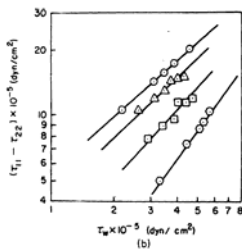
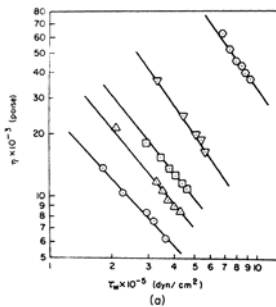


Fig.V.18. Vâscozitatea și diferența tensiunilor normale pentru PP cu umplutură de CaCO_3 (topitură) la diverse concentrații ale materialului de umplutură (CaCO_3 % grav.)

a) Vâscozitatea: (O) 0,0; (Δ) 10; (\square) 20; (∇) 40; (o)
 (b) Diferența tensiunilor normale: (O) 0,0; (Δ) 10; (\square) 20; (∇) 40; (o)

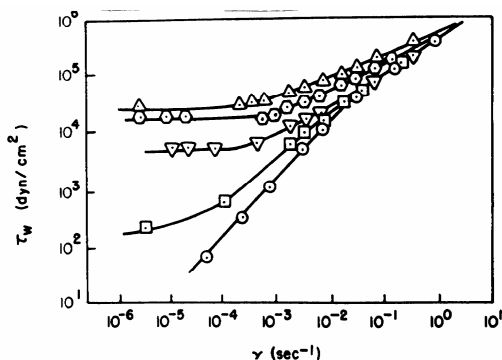


Fig.V.19. Tensiunea de forfecare în funcție de viteza de forfecare pentru un compozit poliizobutilenă/negru de fum la 60 °C, pentru diferite concentrații de NF (% vol.): (O) 0,0; (□) 2,5; (▽) 5,0; (⊙) 9,0; (Δ) 13.

În studiile reologice ale materialelor compozite cu matrice polimerică, de mare importanță este înțelegerea corectă a modului de comportare, cel mai adesea nenenewtonian, al topiturilor de polimeri. Un inginer în industria polimerilor ar dori, adesea, să poată realiza estimarea cantitativă simplă a efectelor modificărilor survenite în compoziția polimerului și în condițiile de prelucrare asupra performanțelor în timpul procesului de topire. Cele mai obișnuite fenomene care se impun a fi estimate sunt cele legate de subțierea prin forfecare, factorii de corecție ai presiunii și umflarea la filieră. În mod conceptual, efectele vâscoelastice într-o topitură de polimer pot fi vizualizate sub formă de dilatări sau contracții ale macromoleculor, la volum constant, atunci când tensiunea locală de forfecare, într-un anumit domeniu de curgere se modifică. Din nefericire, fizica dinamicii polimerilor, la nivel macromolecular, nu este, încă, capabilă să furnizeze un set de ecuații constitutive care să prevadă efectele vâscoelastice practice într-o topitură de polimer. De aceea încă se mai folosesc ecuații constitutive empirice, dar incluse în programe de simulare a curgerii topiturilor de polimeri. Însă aceste ecuații constitutive prezintă dezavantajul că descriu comportarea unui anumit polimer specific, în condiții de curgere specifice, deci, pentru fiecare sistem în parte trebuie să se stabilească setul de ecuații corespunzătoare. De asemenea, modificările în compoziția polimerului, cum ar fi modificările

masei moleculare sau a distribuțiilor maselor moleculare impun necesitatea găsirii parametrilor empirici corespunzători de corelație. David Porter a încercat să combine toate efectele vâscoelastice necesare într-un model unitar.

Introducerea parametrilor legați de efectele de intrare, pentru fluidele ce respectă legea puterii a fost realizată de Gupta și colab. utilizând metoda elementelor finite. Rezultatele obținute fixează limitele domeniilor de curgere atât în cazul curgerilor planare cât și în cel axisimetric, cu rapoarte de contracție infinite.

Reologia suspensiilor concentrate de sulfat de amoniu, cu particule aproximativ cubice și terpolimerul poli(butadienă-acrilonitril-acid acrilic) (cu comportare newtoniană) a fost studiată de Kaylon și colab. Accentul a fost pus pe studiul de microstructură.

V.6. Aplicații ale curgerii multifazice în prelucrarea polimerilor

În industria materialelor plastice și a elastomerilor au devenit foarte uzuale materialele compozite cu umpluturi de particule anorganice. Un compozit poate fi definit ca o combinație a câtorva materiale distincte, proiectată în așa fel încât să permită obținerea unor proprietăți pe care nu le posedă fiecare component considerat individual.

Materialul rezultat prin adăugarea în polimer a materialelor de umplură este un fluid reologic complex care, practic, este imposibil de caracterizat ca și fluidele ideale clasice. Operațiile de prelucrare (ex. injecția și extruderea) folosesc, în general, între 5 și 60% masice particule solide și, din punct de vedere al proprietăților de curgere, polimerii șarjați pot fi considerați ca **suspensii concentrate** de particule rigide. Este, deci, ușor de presupus că o mai bună înțelegere a comportării reologice a suspensiilor concentrate va ajuta la alegerea unor condiții optime de prelucrare.

Astăzi este bine cunoscut faptul că prin adăugarea unor particule solide, inerte, în polimeri se obține o creștere a vâscozității și o scădere a elasticității topiturii. Așadar, măsurarea (și prezicerea) proprietăților reologice

ale suspensiilor concentrate este de interes practic în controlul operațiilor de prelucrare a polimerilor.

Fracția volumetrică de particule în suspensie (volumul ocupat de particule pe unitatea de volum de suspensie) ca și alți factori cum sunt forma și dimensiunile particulelor, distribuția lor și starea de dispersie (stare bine dispersată sau stare aglomerată) influențează proprietățile reologice ale polimerilor înalt șarjați.

Rolul fibrelor de sticlă în curgerea suspensiilor poate fi comparat cu situația în care, într-o soluție de polimer, o serie de molecule încolăcite sunt orientate în timpul curgerii. Dacă se analizează comportarea unui astfel de compozit în duza unui extruder se constată că alinierea fibrelor de sticlă lungi paralel cu axa de extensie apare în zona de intrare a duzei, atunci când tensiunile de întindere sunt mai mari în comparație cu cele de forfecare la aceleași viteze de deformare. Pentru o soluție de polimer această situație echivalează cu descolăcirea macromoleculelor într-o conformație alungită.

În acest context trebuie menționat că adăugând o cantitate foarte mică (0 - 5%) de fibrile foarte lungi, flexibile, de politetrafluoretilenă (Teflon) la o polietilenă liniară se observă o creștere a efortului normal în polietilenă, exprimat prin umflarea extrudatului. Pe de altă parte, nu s-a observat același fenomen în cazul adăugării, în același polimer, a bilelor de sticlă sau a azbestului. Busse a postulat că filamentele foarte lungi și subțiri de teflon pătrund printre împletiturile macromoleculelor încolăcite și acționează ca un cuplaj elastic între ele.

Există și situații în care particulele solide dintr-un material polimeric influențează caracteristicile de prelucrare ale acestuia. De exemplu, prezența negrului de fum în cauciucul nevulcanizat reduce gradul de distorsiune a extrudatului. Având în vedere că fenomenul de fracturare a topiturii, care cauzează distorsiunea extrudatului, este atribuit efectului tensiunilor normale, modificarea caracteristicilor de extrudare se poate datora scăderii efectelor tensiunilor normale, cauzată de prezența negrului de fum în elastomer.

De asemenea, și modificarea suprafețelor particulelor materialelor de umplură afectează reologia topiturilor prin modificarea modului de dispersare a particulelor și deci a vâscozității, tensiunilor normale și curgerii în cursul operațiilor de prelucrare. Agenții de cuplare utilizați pentru a îmbunătăți adeziunea dintre cele două faze, îmbunătățesc și prelucrabilitatea sistemului compozit obținut.

V.7. Comportarea reologică a sistemelor polimerice înalt șarjate

Materialele de umplură sau de armare sunt particule sau fibre cu modul înalt, care sunt dispersate în matrici polimerice pentru a îmbunătăți prelucrabilitatea și proprietățile fizico-mecanice (sau optice) ale produselor finite. În anumite umpluturi dimensiunea fină a particulelor și suprafața lor mare favorizează, în general, șarjarea. În șarjarea cu materiale fibroase raportul lungime / diametru pentru fibre are o importanță deosebită.

Din punct de vedere al prelucrării polimerilor, interesul este concentrat pe informațiile referitoare la proprietățile reologice ale masei de topitură, determinate experimental sau prevăzute teoretic. În ultimii ani cercetările au fost îndreptate spre înțelegerea fundamentală a comportării reologice a sistemelor polimerice înalt șarjate. Asemenea sisteme pot fi considerate ca suspensii concentrate de particule rigide în fluide vâscoelastice, deoarece, cu excepția unor rășini lichide, aproape toate materialele termoplastice manifestă comportare newtoniană, vâscoelastică, pe domeniul condițiilor practice de prelucrare.

V.7.1. Observații experimentale asupra comportării reologice a topiturilor de polimeri înalt șarjați

Fig.V.21. reprezintă variația vâscozității topituri de LDPE conținând diferite proporții de particule de bioxid de titan, iar fig. V.22. conține reprezentări similare pentru topitura de polistiren cu diferite proporții de negru de fum.

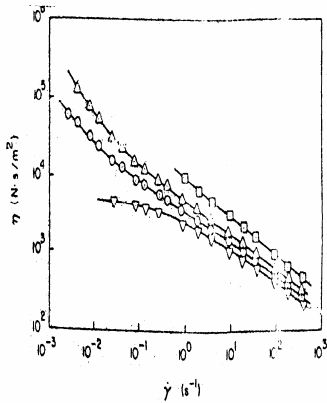


Fig.V.21. Vâscozitatea în funcție de viteza de forfecare pentru LDPE cu umplură de bioxid de titan ($T=180^{\circ}\text{C}$) (% vol.)
 (∇) 0,0; (O) 13; (Δ) 22; (\square) 26.

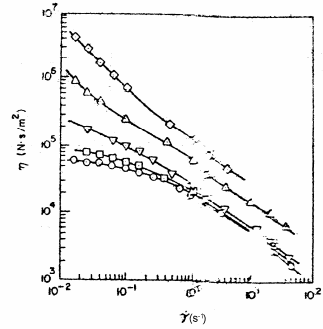


Fig.V.22. Vâscozitatea în funcție de viteza de forfecare pentru PS cu umplură de negru de fum ($T=170^{\circ}\text{C}$) (% vol.)
 (O) 0,0; (∇) 10; (Δ) 20; (\square) 25.

Se observă că odată cu creșterea conținutului de particule de material de umplură, vâscozitatea scade mai rapid, iar scăderea începe la viteze de forfecare mai mici. O asemenea comportare devine mai pronunțată atunci când este prezentată în funcție de tensiunea de forfecare (fig.V.23).

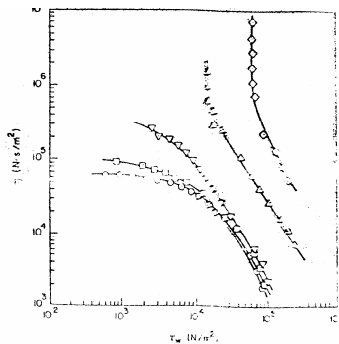


Fig.V.23. Vâscozitatea în funcție de tensiunea de forfecare pentru PS cu umplură de negru de fum ($T=170^{\circ}\text{C}$) (% vol.)
 (O) 0,0; (∇) 10; (Δ) 20; (\square) 25.

Fig. V.24. prezintă variația vâscozității în funcție de tensiunea de forfecare pentru topituri de polipropilenă cu carbonat de calciu, la diferite concentrații ale materialului de umplură. Se observă că la o tensiune de forfecare fixată, vâscozitatea crește cu concentrația umplurii.

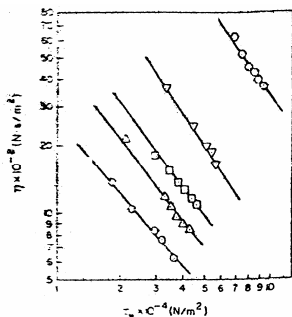


Fig. V.24. Vâscozitatea în funcție de tensiunea de forfecare pentru PP cu umplură de carbonat de calciu ($T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (% vol.) (O) 0,0; (Δ) 2,9; (\square) 6,4; (∇) 15,4; (\diamond) 38,9.

Topiturile de polimeri șarjați cu particule urmează o lege a puterii la viteze de forfecare mari, pe când la viteze de forfecare mici sugerează următoarea ecuație empirică:

$$\tau_w = Y + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{V.29})$$

Această comportare reologică a fost observată pentru prima dată de Herschel și Bulkley și, mai târziu, de alți cercetători care au discutat folosirea ecuației (V.29) pentru a rezolva probleme asociate curgerii în tuburi cilindrice și între plăci plane paralele. Ecuația (V.29) reprezintă fluide plastice Bingham, neliniare, și este adesea numită **modelul Herschel-Bulkey**.

Kambe și Takano au realizat un studiu de vâscozitate dinamică a topiturilor de polimeri (polietilenă neramificată) cu un conținut mare de material de umplură (sfere de sticlă, pulbere de sulfat de bariu și pulbere de carbonat de calciu) cu dimensiuni diferite ale particulelor. Ei au constatat că vâscozitățile dinamice la frecvențe joase au fost foarte sensibile la schimbarea structurală a rețelei formate de particule. De asemenea, vâscozitatea dinamică crește cu concentrația materialului de umplură, după cum se poate observa și din fig. V.25., iar în suspensiile cu particule fine vâscozitatea dinamică a polimerului topit, înalt șarjat, crește abrupt, peste o anumită valoare critică a concentrației umplurii.

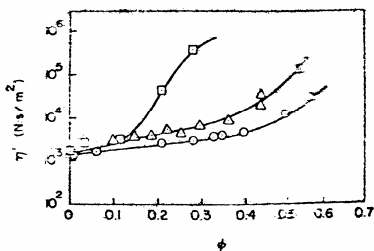


Fig. V.25. Vâscozitatea dinamică funcție de fracția volumică a umpluturii pentru sistemul LDPE cu diverse umpluturi ($T=200\text{ }^\circ\text{C}$): (O) bile de sticlă; (Δ) CaCO_3 ; (\square) sulfat de bariu.

Pe de altă parte, în suspensii de particule de dimensiuni mai mari, nu se observă o astfel de concentrație critică. Ei concluzionează că această concentrație critică depinde de dimensiunea particulelor. Trebuie observat că valoarea exactă a concentrației la care se formează o rețea structurală depinde de natura umpluturii și a interacțiunilor care se stabilesc între cele două faze.

Fig. V.26. exprimă efectul dimensiunilor particulelor materialelor de umplură asupra vâscozității compozitelor PP-talc.

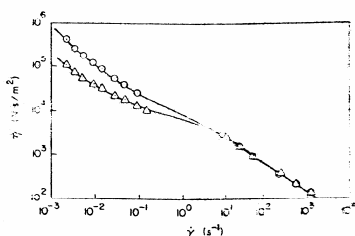


Fig. V.26. Efectul dimensiunilor particulelor materialului de umplură asupra vâscozității PP ($T=200\text{ }^\circ\text{C}$) șarjată cu talc (40% grav.) (O) talc I; (Δ) talc II. Dimensiunea medie a particulelor de talc I este mai mică decât pentru talcII.

Se observă că efectul dimensiunii particulelor este neglijabil la gradienti de forfecare mai mari de $1,0\text{ sec.}^{-1}$, pe când la gradienti de forfecare mici, vâscozitatea materialului cu particule mai mari este mai mică. Aceasta era de așteptat, comportarea vâscozității la forfecare mică fiind influențată mai mult de particulele de umplură decât de faza continuă, pe când la forfecări mari apare o comportare opusă.

Efectul formei particulelor materialelor de umplură asupra vâscozității topiturilor de PP, în care umplutura folosită (bile de sticlă) care

aceeași densitate cu a talcului ($2,4 \text{ g/cm}^3$) și o distribuție granulometrică similară ($44 \mu\text{m}$ sau mai puțin) este prezentat în figura V.27.

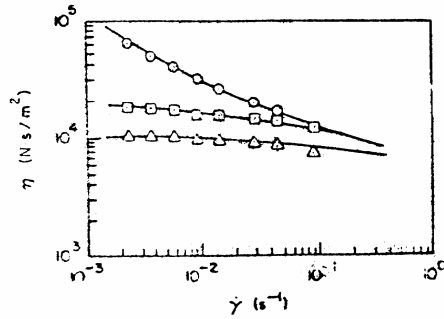


Fig.V.27. Efectul tipului de umplură (sau a formei particulelor umplurii) asupra vâscozității topiturii de PP ($T = 200^\circ\text{C}$):
 (Δ) PP pură; (\square) PP cu 40% bile de sticlă; (\circ) PP cu 40% talc.

Se observă că materialul ce conține bile sferice ajunge la vâscozități mai scăzute decât materialul ce conține particule de talc de formă neregulată. Acest lucru nu este surprinzător având în vedere faptul că bilele de sticlă au activitate superficială mai redusă și că forma sferică minimizează suprafața de contact dintre particule, ducând la stabilirea unei interacțiuni mai slabe între bilele de sticlă decât cea care se stabilește între particulele de talc.

Din cele menționate anterior se observă că vâscozitatea topiturilor de polimeri cu grad ridicat de șarjare evidențiază o comportare newtoniană, pseudoplastică și depinde de forma și dimensiunile particulelor materialelor de umplură. În urma studiilor efectuate pe elastomeri șarjați cu negru de fum, White și Crowder au sugerat următoarea formă a relațiilor adimensionale pentru vâscozitatea în masă $\eta(\Phi, \dot{\gamma})$ a suspensiilor concentrate:

$$[\eta(\Phi, \dot{\gamma}) - \eta(\Phi, 0)] / \eta(\Phi, \dot{\gamma}) = F(\Phi, d_p, \alpha, \dot{\gamma})$$

Figura V.28. furnizează reprezentarea primei diferențe a tensiunilor normale pentru topiturile de polipropilenă șarjată cu carbonat de calciu, la 200°C, la diferite valori ale concentrației materialului de umplură.

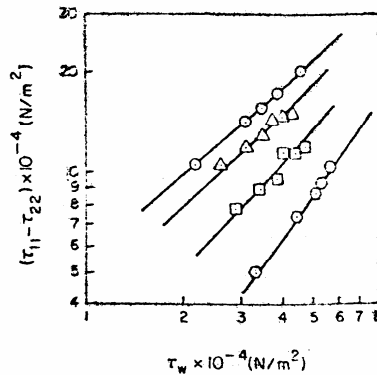


Fig.V.28. Prima diferență a tensiunilor normale în funcție de efortul de forfecare pentru PP (200°C) cu umplură de CaCO₃: (O) 0,0; (Δ) 2,9; (□) 6,4 (◇) 15,4.

V.7.2. Efectele agenților de cuplare asupra proprietăților reologice ale polimerilor șarjați

Proprietățile mecanice ale compozitelor termoplastice și elastomerilor cu umpluturi minerale și fibre de sticlă depind, în principal de trei factori:

- rezistența și modulul particulelor materialelor de umplură sau armare;
- rezistența și stabilitatea chimică a polimerului utilizat drept matrice;
- eficacitatea legăturii stabilite între matrice și materialul de umplură în asigurarea transferului tensiunii prin interfață.

Atunci când se dorește realizarea de noi materiale compozite cu proprietăți mecanice îmbunătățite, adesea, apar dificultăți datorită faptului că legătura dintre matrice și materialul de umplură este slabă. Pentru a înlătura acest dezavantaj se utilizează agenți de cuplare care îmbunătățesc calitatea legăturii care se stabilește între cele două faze. Deși adeziunea

este primordială în orice mecanism de *cuplare*, este recunoscut faptul că mulți factori sunt implicați în realizarea unui compozit de performanță, așa cum se poate observa și din figura V.29.

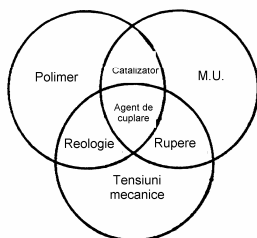


Fig.V.29. Dispunerea schematică a rolului agenților de cuplare în prelucrarea compozitelor cu matrice polimerică și în îmbunătățirea proprietăților mecanice ale acestora

Astăzi, sunt disponibili comercial un mare număr de agenți de cuplare mai ales compuși silanici organofuncționali și titañați.

Din punct de vedere al prelucrării polimerilor, amestecul dintre un polimer, materialul de umplură și agentul de cuplare poate fi privit ca un sistem trifazic. Modificarea interfacială cu agenți de cuplare ar trebui să influențeze și reologia polimerilor șarjați în timpul prelucrării. De aceea o mai bună înțelegere a rolului jucat de agentul de cuplare în controlarea proprietăților reologice ale polimerilor topiți șarjați este de importanță fundamentală atât teoretică cât și practică.

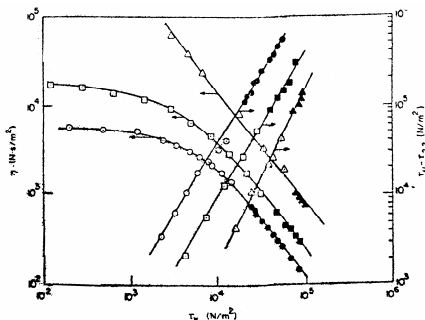


Fig.V.30. Vâscozitatea și prima diferență a tensiunilor normale în funcție de efortul de forfecare pentru polipropilenă cu umplură de CaCO₃ în prezența și în absența unui agent de cuplare de tip titanat

Fig. V.30 furnizează reprezentarea variației vâscozității și a primei diferențe a tensiunilor normale în funcție de efortul de forfecare pentru PP șarjată cu carbonat de calciu (50% masice), cu și fără agent de cuplare de tip titanat: (O,) PP pură; (Δ , \blacktriangle), PP/CaCO₃ 50/50; (\square , \blacksquare) PP/CaCO₃ 50/50 cu titanat. Simbolurile goale se referă la datele obținute pe un reometru conplacă, iar cele pline utilizând un reometru fantă/capilară. Se observă că titanatul micșorează vâscozitatea topiturii polimerului șarjat, dar crește diferența tensiunilor normale pe domeniul de eforturi de forfecare investigat.

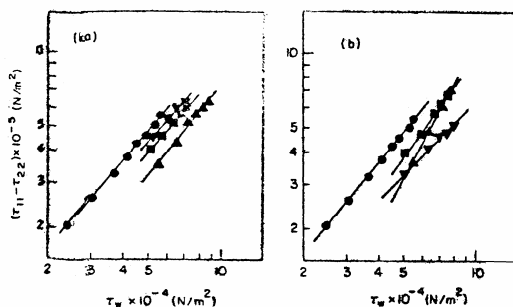


Fig.V.31. Prima diferență a tensiunilor normale în funcție de efortul de forfecare pentru compozite cu matrice polipropilenică și umpluturi disperse: (a) PP/CaCO₃; (b) PP/bile de sticlă.

Și din figura V.31. se poate trage concluzia că efectele agenților de cuplare asupra proprietăților reologice ale topiturilor de materiale compozite depind de tipul agentului de cuplare cât și de sistem în ansamblu.

Din observațiile experimentale prezentate se poate aprecia că un agent de cuplare care reduce vâscozitatea unui sistem compozit mărește corespunzător tensiunile normale și invers. Cu alte cuvinte modificarea vâscozității datorită prezenței unui agent de cuplare este în direcție opusă modificării tensiunilor normale.

Scăderea vâscozității topiturii unui material compozit datorită prezenței unui agent de cuplare poate rezulta din rolul pe care-l joacă agentul de cuplare în reducerea forțelor ce acționează între particule și prevenirea

aparitiei floculării. Dacă este așa, într-o curgere cu forfecare, moleculele polimere vor aluneca printre particulele materialului de umplură tratate cu agent de cuplare, producând o rezistență fricțională mai redusă decât aceea dintre particulele netratate ale umplurii. Acest argument, deși speculativ, implică faptul că există, probabil, o mică cuplare *reală* între particulele de material de umplură și matricea polimerică. Este dificil de imaginat cum o reducere a vâscozității topiturii poate apare dacă macromoleculele sunt interconectate una de alta prin particule ale materialului de umplură, când un agent chimic acționează ca un adevărat agent de cuplare și nu ca un modificador de suprafață.

Într-o astfel de situație se poate considera că un agent de cuplare particular face ca macromoleculele lungi, supuse curgerii cu forfecare, să devină mai puțin flexibile (sau mobile) prin conectarea lor printre particulele materialului de umplură. Dacă o astfel de situație este reală, ne putem aștepta să găsim molecule interconectate (similar reticulării macromoleculelor). Nu este greu de imaginat că o astfel de aranjare moleculară va avea o mult mai mică capacitate de stocare a energiei elastice decât macromoleculele flexibile.

Din studiile prezentate se observă clar că prin alegerea unei anumite combinații matrice - material de umplură - agent de cuplare, se pot obține modificări drastice ale proprietăților reologice ale sistemului studiat. Mecanismul prin care, însă, acționează fiecare component în parte al sistemului, nu este încă pe deplin elucidat. Modelele matematice disponibile se bazează, în mare măsură, pe observațiile experimentale și nu au ajuns la un grad corespunzător de generalitate.

VI. REOMETRIE

Până acum am discutat proprietățile reologice de bază și modul în care materialele, în diverse forme de prezentare, se comportă în timpul curgerii. În cele ce urmează vom încerca o descriere, destul de sumară, dar sper actuală, a modului în care aceste proprietăți pot fi măsurate cu ajutorul diferitelor instrumente specifice. Reometrele sunt utilizate pentru a

caracteriza proprietățile reologice ale diferitelor sisteme în cadrul controlului de calitate, prelucrării, aplicării sau a studiilor de cercetare-dezvoltare. Așa cum am menționat anterior, din punct de vedere reologic este necesar ca pentru caracterizarea cât mai corectă a unui sistem să măsurăm un domeniu de proprietăți, deoarece produsul poate fi supus diferitelor condiții de solicitare, în perioade foarte scurte de timp. Un exemplu tipic este cel al unei vopsele aplicate prin spray-iere pe un perete vertical. După o perioadă îndelungată de repaos, vopseaua este supusă, într-o perioadă de câteva secunde, unor viteze de forfecare foarte mari atunci când este pulverizată. Calitatea finală a filmului depus va depinde, în foarte mare măsură, de capacitatea acesteia de a-și recupera viscozitatea și elasticitatea inițiale, suficient de repede după îndepărtarea solicitării exterioare. În mod ideal, un reometru ar trebui să fie capabil să detecteze modificările proprietăților reologice ale sistemului în condiții similare de solicitare cu cele din realitate. Din aceste motive de o importanță deosebită este geometria dispozitivului de măsurare. Pentru a se îndeplini cât mai corect acest deziderat au fost proiectate și realizate o gamă largă de instrumente de măsură a proprietăților reologice pentru diferite sisteme. În cele ce urmează se furnizează o descriere a celor mai importante tipuri.

Viscozimetre cu bulă și cupe viscozimetrice

Cea mai simplă modalitate de determinare calitativă a viscozității este cea care utilizează *viscozimetrele cu bulă* în care curentul de lichid străbate în sens descendent un tub închis, în contracurent cu o bulă de gaz. Viteza cu care bula se ridică este o măsură directă a viscozității cinematie. Materialul este comparat cu un set de materiale cunoscute și plasat pe o scară relativă. Un exemplu de astfel de viscozimetru este viscozimetrul cu bulă BYK-Gardner.

Cupa viscozimetrică are dimensiuni specifice, în general standardizate, și o duză de dimensiuni bine precizate la partea inferioară. Viscozitatea se exprimă prin timpul necesar unui volum bine determinat de a trece prin duză, până la ruperea firului continu de fluid. În cazul fluidelor ne-

Newtoniene acest timp reprezintă numai o indicație relativă a viscozității. Exemple tipice sunt cupele Ford, Zahn sau DIN.

Viscozimetre cu bilă sau cu cilindru

În cazul acestui tip de viscozimetre, viscozitatea este proporțională cu timpul necesar unei bile sau unui cilindru de dimensiuni bine precizate să cadă printr-un tub plin cu materialul de analizat. Metoda este, în general, aplicabilă lichidelor Newtoniene și necesită un set de bile sau cilindri pentru a acoperi un domeniu cât mai larg de viscozități. Un alt dezavantaj al unui astfel de sistem este necesitatea realizării sale din materiale transparente pentru a se putea urmări deplasarea bilei sau cilindrului.

Viscozimetre capilare

În cazul acestui tip de viscozimetre fluidul curge (sau este forțat să treacă) printr-o capilară de dimensiuni bine determinate. Viscozitatea sa este corelată cu timpul necesar pentru străbaterea acestei capilare. Măsurătorile folosesc ecuația Hagen-Poiseuille:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 V L} \quad (\text{VI.1})$$

în care:

η este viscozitatea;

r - raza capilarei;

ΔP - căderea de presiune;

V - volumul lichidului;

t - timpul de curgere;

L - lungimea capilarei.

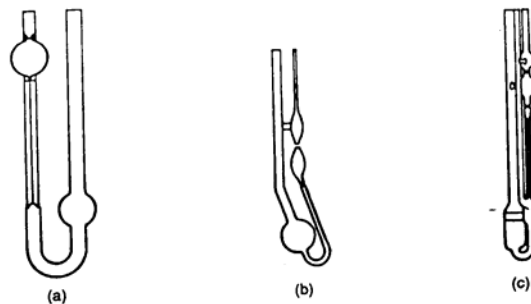


Fig.VI.1. *Viscozimetre capilare*

Această ecuație presupune curgere laminară, izotermă. Pentru o geometrie și o presiune date, viscozitatea este proporțională cu timpul de curgere. Capilara este calibrată cu un fluid standard de viscozitate cunoscută - de exemplu apa sau un solvent - iar viscozitatea fluidului analizat se calculează relativ la această viscozitate. Este o determinare într-un singur punct și este utilizată pe scară largă pentru fluide Newtoniene și soluții diluate. Comercial, acest tip de viscozimetre sunt disponibile în diverse geometrii așa cum se poate observa din fig. VI.1.

În cazul viscozimetrelor capilare de presiune ridicată se aplică o presiune externă sistemului în curgere. Viscozitatea este corelată cu forța necesară injectării materialului prin capilară. Aceste instrumente necesită cantități destul de mari de fluid și asigură o singură măsurătoare la un moment dat.

Reometre rotaționale

Cele mai multe reometre actuale se bazează pe rotirea probei și măsurarea răspunsului său la tensiunea aplicată, prin intermediul unei game largi de senzori. Aceste aparate au, de obicei, o serie de viteze prestabilite și pot măsura momentul aplicat prin forfecarea probei. Diferitele reometre diferă prin domeniul vitezelor de forfecare (de la 10^{-4} la 10^4 s^{-1}) și al tensiunilor de forfecare (între 10^{-3} Pa și 10^4 Pa). Aceasta se traduce prin

posibilități de măsurare a viscozităților cuprinse între 10^{-7} și 10^8 Pas. Viscositatea se calculează ca raport între tensiunea de forfecare și viteza de forfecare prestabilită, fiind determinată în unități absolute. Deoarece reometrele permit varierea vitezei de rotație, se poate acoperi un domeniu larg de viteze de forfecare, iar viscozitățile pot fi calculate și reprezentate grafic funcție de viteza de forfecare. Modele simple de viscozimetre rotationale sunt cele de tip Stormer care permit măsurarea forței necesare rotirii unei palete într-un fluid, viscozimetrele de tip ICI care măsoară viscozitatea la viteze de forfecare mari (aproximativ 10.000 s^{-1}) și viscozimetrele Brookfield care permit măsurarea forței necesare rotirii unei palete de o geometrie cunoscută într-un volum dat de lichid.

Reometre cu cilindri concentrici

Considerăm un material supus unei forțe de forfecare așa cum se poate observa în fig. VI.2. În repaos materialul are o grosime x , o lungime l_0 și o lățime w_0 . Presupunem partea inferioară staționară și partea superioară mobilă. Datorită acțiunii unei forțe exterioare stratul superior este deplasat cu dl iar grosimea se modifică cu dx . Acțiunea de deplasare este *tensiunea de forfecare* (σ) care se definește ca raport între forța F și aria $A (= l_0 \cdot w_0)$:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{VI.2})$$

și are ca unitate de măsură $\text{N/m}^2 = \text{Pascal (Pa)}$.

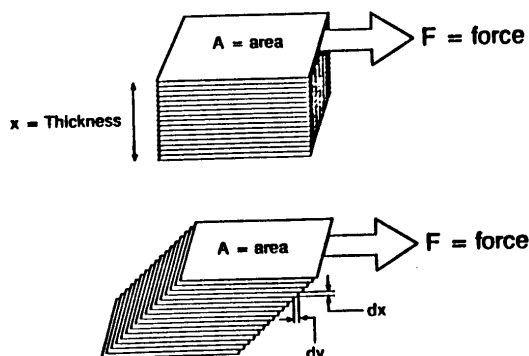


Fig.VI.2. Material supus unei tensiuni de forfecare

Deformația la forfecare (γ) se definește ca modificarea relativă a lungimii materialului datorită acțiunii forței externe:

$$\gamma = \frac{l}{l_0} \quad (\text{VI.3})$$

și este o mărime adimensională.

Deformația (γ) se poate modifica de-a lungul grosimii materialului (x). Dacă curgerea este laminară, viteza maximă de curgere se întâlnește în stratul superior, stratul inferior prezentând o viteză minimă. Dacă viteza de deplasare a stratului superior este v , gradientul de viteză definește viteza de forfecare ($\dot{\gamma}$):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad (\text{VI.4})$$

care are ca unități de măsură (metri/secundă)/metru deci 1/secundă sau s^{-1} .

Pentru a simula situația descrisă în fig.VI.2. s-au proiectat viscozimetre cu cilindri concentrici în care se consideră că plăcuțele sunt "asamblate" pentru a forma suprafațe cilindrice, din care una este staționară iar cealaltă se rotește. Principial, există două tipuri de viscozimetre cu cilindri concentrici, așa cum se poate observa din Fig. VI.3.

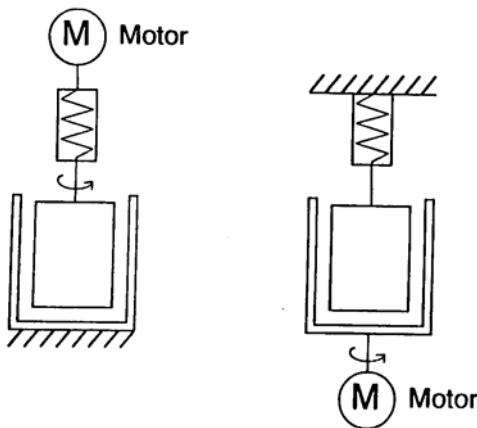


Fig.VI.3. Viscozimetre cu cilindri concentrici Searle și Couette

În sistemele de tip Searle, cilindrul interior se rotește cu o viteză bine determinată, în timp ce cilindrul exterior este menținut fix. Rotația forțează lichidul să curgă în spațiul dintre cei doi cilindri, creându-se astfel un moment pe cilindrul interior care contracarează momentul creat de motor. Acest moment este înregistrat de un senzor, de obicei un arc, plasat între motor și axul cilindrului interior. Răsucirea arcului este o măsură directă a rezistenței opusă de fluid curgerii, deci a viscozității sale. Motorul poate fi proiectat pentru a asigura numai o anumită viteză, sau pentru a acoperi un anumit domeniu de viteze, permițând, în acest ultim caz, măsurarea unei serii de proprietăți reologice într-un experiment. Vitezele motorului pot fi modificate manual sau prin intermediul unui sistem computerizat, programabil.

În cazul sistemelor Couette, cilindrul exterior se rotește cu o viteză bine determinată, momentul este transmis cilindrului interior, iar senzorul măsoară forța necesară menținerii cilindrului interior staționar. Cilindrul interior poate fi conectat la o bară de torsiune, dispozitivul putând înregistra, cu ajutorul unui traductor electronic, încovoierea barei.

Reometre con-placă și reometre cu plăci paralele

Acest tip de reometre au fost proiectate pentru a permite analiza cantităților mici de probă, cuprinse între 0.2 și 0.5 ml. În sistemele con placă fie placa este staționară și conul se rotește, fie invers. O reprezentare schematică a geometriei unui astfel de sistem este furnizată în fig. VI.4.

Unghiul dintre con și placă trebuie să fie foarte mic, în mod obișnuit fiind cuprins între 0,1 și 3°. Deoarece cantitatea de probă analizată este foarte mică, metoda este foarte sensibilă la modificările de temperatură și la uscarea probei. Un alt dezavantaj al metodei îl reprezintă pierderile de material împroșcării din spațiu dintre placă și con și încălzirii, mai ales la viteze mari de forfecare.

Geometria sistemului con-placă asigură viteze de forfecare uniforme în toată proba analizată.

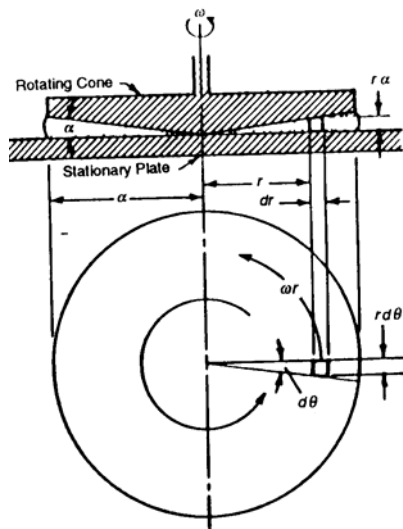


Fig.VI.4. Ilustrarea schematică a geometriei reometrelor con - placă

În cazul geometriei sistemelor cu plăci paralele viteza de forfecare nu este constantă ci variază de la zero în centru la o valoare maximă la periferie. În acest caz viteza de forfecare este invers proporțională cu distanța dintre plăci.

Reometre cu geometrii speciale

Acest tip de aparate au fost realizate pentru a mări sensibilitatea dispozitivelor de măsură. Cele mai cunoscute astfel de aparate sunt cele cu geometrie cu dublu spațiu gol și cele cu dop conic. Aparatele din prima categorie constau dintr-un cilindru interior gol care este plasat într-un canal cilindric practicat în cilindrul exterior. Proba este plasată în spațiul dublu inelar dintre cilindri, asigurându-se astfel o sensibilitate de aproximativ 3,5 ori mai mare decât în cazul geometriilor clasice cu cilindri coaxiali.

Geometria cu dop conic a fost proiectată în mod special pentru domeniul vitezelor de forfecare foarte mari. Ea constă dintr-un cilindru

exterior conic și un cilindru interior tot conic. Spațiul dintre cei doi cilindri este reglat prin controlul înălțimii cilindrului conic interior. Utilizând această geometrie pot fi obținute viteze de forfecare cuprinse între 10^5 și 10^6 s⁻¹. Totuși dacă sistemul analizat este înalt elastic, tensiunea normală va expulza proba din spațiul intercilindric. Un alt dezavantaj al aparatelor de acest tip rezidă din necesitatea ca dimensiunea eventualelor particule în suspensie să fie mult mai mică decât spațiul dintre cilindri.

Reometre dinamice

Reometre oscilatorii

În cazul acestui tip de aparate, sistemul de măsură mai degrabă oscilează decât se rotește. Deformație poate fi crescută gradat la o frecvență constantă sau se poate crește frecvența de oscilație la deformație constantă. Geometria sistemului de măsură poate fi similară cu cea a reometrelor rotaționale: cilindri concentrici, con și placă, plăci paralele etc. Anumite reometre mai perfecționate pot combina în același modul rotația și oscilația, pe când altele dispun de două module, unul rotațional și unul oscilatoriu.

Analizoare cu tijă oscilatorie/ cu torsiune

Aceste reometre presupun ca o epruvetă din materialul de analizat să fie conectată la o tijă oscilantă sau să fie lăsată să oscileze liber la o frecvență predeterminată. Se înregistrează modulele de pierdere și de încărcare, iar unghiul de fază și viscozitatea se calculează. Când aceste dispozitive sunt plasate într-o incintă cu posibilități de reglare și control a temperaturii ele pot fi utilizate pentru a urmări variația proprietăților viscoelastice ale materialului cu temperatura. Metoda este aplicabilă materialelor solide, în apropierea temperaturii de topire. Aceste aparate sunt utilizate în special pentru a caracteriza proprietățile dinamice ale materialelor polimerice.

Reometre cu tensiune controlată

Toate reometrele descrise până acum s-au bazat pe o viteză de rotație constantă la care se măsoară deviația unui arc sau a unei bare de torsiune ca indicație a unei forțe necesare. Prin aplicarea solicitării de rotație asupra probei, interacțiunile moleculare sau dintre particule caracteristice stării de repaos erau distruse. Însă multe aplicații practice sunt de interes proprietățile materialelor la viteze de forfecare foarte scăzute sau chiar la forfecare zero așa cum sunt cele ce implică limita de curgere, sedimentarea sau menținerea particulelor în suspensie. Într-un reometru cu tensiune controlată se aplică o solicitare (un efort) mic probei și se urmărește deformația rezultată. Dacă materialul este Newtonian o tensiune constantă va genera o deformație constantă. În cazul fluidelor ne-Newtoniene aplicarea tensiunii se va concretiza într-o comportare tipică de fluaș, la aplicarea unei tensiuni constante deformația crescând în timp, putându-se determina complianța.

Acest tip de măsurători poate fi utilizat pentru a determina limita de curgere a unui material prin măsurarea deformației ca funcție de timp pe măsura creșterii tensiunii aplicate.

Reometrele cu tensiune controlată pot combina modul cu tensiune constantă cu modul cu viteză de forfecare constantă dar și cu un mod oscilatoriu.

Reometre pentru curgere extensională

În multe aplicații este necesară inhibarea dezvoltării turbulenței la curgerea fluidelor printr-o conductă sau printr-un ajutor. Amplificarea curgerii apare prin etirarea sau alungirea filamentelor fluide, producându-se viscozități elongaționale care sunt cu câteva ordine de mărime mai mari decât viscozitățile de forfecare corespunzătoare. S-au dezvoltat numeroase aparate care măsoară viscozitatea aparentă extensională. Dintre acestea putem aminti reometrele bazate pe filare, pe curgerea prin sifonare sau curgerea sub formă de jeturi opuse. Aceste dispozitive măsoară cu ajutorul

unor mijloace mecanice sau optice căderea de presiune, forțele de tracțiune și viteza materialului.

Alegerea unui reometru

Alegerea unui reometru dintr-o gamă atât de largă de sisteme devine o sarcină nu tocmai ușoară pentru cercetători. Bineînțeles, sistemul optim ar trebui să acopere toate tipurile de materiale, toate domeniile de viscozități, un domeniu cât mai vast de viteze de forfecare, frecvențe de oscilație și temperaturi. O diagramă schematizată a unui sistem reometric complet este prezentată în fig. VI.5. Însă astfel de aparate, toate controlate și conduse prin intermediul calculatoarelor, sunt foarte scumpe.

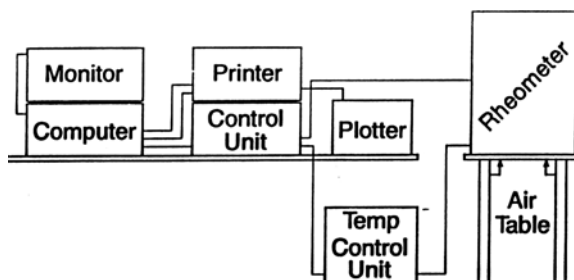


Fig.VI.5. Reprezentarea schematizată a unui sistem reometric

Sistemele computerizate oferă multiple avantaje. Instrumentul este controlat prin intermediul calculatorului care permite fixarea parametrilor înaintea începerii experimentului, monitorizând simultan timpul și temperatura și controlând funcțiile de pornire și oprire. Cel mai mare avantaj este reprezentat, bineînțeles, de posibilitățile rapide și convenabile de colectare și înregistrare a datelor, prelucrarea și acumularea acestora precum și de posibilitatea de a le accesa ori de câte ori este necesar pentru prelucrări și comparări ulterioare. Compararea și încadrarea în diferite modele matematice și reologice este deosebit de facilă, rezultatele putând fi prezentate sub formă de tabele, grafice și chiar pot fi reprezentate mai multe experimente pe același grafic. Un sistem computerizat este deosebit de

avantajos și pentru că permite o comutare deosebit de rapidă între diferite moduri de măsurare, cum ar fi:

- Viscositate
- Oscilații
- Baleiaj al deformației
- Relaxarea tensiunilor
- Curgere oscilatorie
- Buclă de tixotropie
- Creștere a sollicitării
- Fluaj / Relaxare

Anumite sisteme reometrice permit programarea unei secvențe de teste urmărind câteva moduri, cum ar fi forfecare la viteze înalte de forfecare urmată de forfecarea la viteze scăzute pentru a urmări capacitatea sistemului de recuperare a viscozității. Cele mai multe sisteme computerizate dispun de soft specific pentru prelucrarea datelor și care poate fi folosit după efectuarea experimentelor.

Înainte de a alege un reometru specific este necesar să se studieze sistemul ce urmează a fi analizat. Cea mai eficientă modalitate este de a analiza proprietățile reologice ale unor reprezentanți ai grupei de materiale ce urmează a fi studiată prin prisma modurilor de operare caracteristice diferitelor sisteme reometrice specifice. Multe reometre disponibile comercial oferă o multitudine de opțiuni, unele dintre aceste nefiind aplicabile sau specifice sistemului ce urmează a fi studiat. Uneori caracteristicile materialelor testate sunt mult mai importante decât sistemul de testare - de exemplu tipul solventului utilizat și volatilitatea sa, modificările chimice ce pot să apară în probă, îmbătrânirea acestuia în timp, modificările de temperatură induse de reacțiile chimice, neuniformitatea probelor etc. În multe cazuri răspunsul sistemului analizat este dependent de timp și poate depinde și de istoria sollicitărilor. De aceea cea mai potrivită cale este de a caracteriza mai întâi sistemul de analizat și a potrivi reometrul pe caracteristicile și necesitățile acestuia, nu de a utiliza un reometru cu multiple opțiuni, din care unele pot fi irelevante pentru materialul analizat.

VII. BIBLIOGRAFIE GENERALA

1. Tadmor, Z. si C. Gogos, ***Principles of Polymer Processing***, John Wiley & Sons, New York, 1979.
2. Tudose, R.Z., T. Volintiru, N. Asandei, M. Lungu, E. Merică si Gh. Ivan, ***Reologia compusilor macromoleculari, Introducere în reologie***, vol.1, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1982.
3. Tudose, R.Z., T. Volintiru, N. Asandei, M. Lungu, E. Merică si Gh. Ivan, ***Reologia compusilor macromoleculari, Reologia stării lichide***, vol.2, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1983.
4. Tudose, R.Z., T. Volintiru, N. Asandei, M. Lungu, E. Merică si Gh. Ivan, ***Reologia compusilor macromoleculari, Reologia stării solide***, vol.3, Ed. Tehnică, Bucuresti, 1987.
5. Coleman, B. D., Marcowitz, H si Noll, W., ***Viscometric flows on non-newtonian fluids. Theory and experiment***. Berlin, Springer-Verlag, 1966.
6. McKelvey, J. M., ***Polymer processing***, New York, Wiley and Sons, 1962.
7. Bauer, W. H. si Collins, E. A., ***Tixotropy and dilatancy***. In: Eirich, F.E. ***Rheology. Theory and Applications***. vol. IV., New York, Academic Press, 1967.
8. Reiner, M., ***Deformation, strain and flow***, London, H.G. Lewis, 1960.
9. Skelland, A. H., ***Non-newtonian flow and heat transfer***, New York, Wiley and Sons, 1967.
1. Middleman, S., ***The flow of high polymers. Continuum and molecular rheology***. New York, Interscience publisher, 1968.
2. Freundlich, H. si Jones, A.D. In: *J. Phys.Chem.*, 40, 1936, p.1217 (1).
3. Freundlich, H. si Roder, H.L. In: *Trans.Faradaz Soc.*, 34, 1938, p. 308. (1)
4. Forquet, R., *Materie Plastique*, 21, 1955, p.371.

5. Eliassof, J., Silberberg, A. si Katchalsky, A. In: *Nature*, 1955, p. 1119.
6. Tager, A., ***Physical Chemistry of Polymers***, Mir.Publ., Moscow, 1972.
7. Progelhof, R.G., Thorne, J.L., ***Polymer Engineering Principles. Properties, Processes and Tests for Design***, Hanser Publ., Munich Vienna New York Barcelona, 1993.
8. Gleissle, W., Baloch,, M.K., ***Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere***, von M.H.Pahl, H.M. Laum und W. Gleissler, Baden-Baden, 12-21 sept., 1989.
9. Han, C.D., ***Multiphase Flow in Polymer Processing***, Academic Press, New York, 1981.
10. Tudose, R.Z., I. Ibănescu, M. Vasiliu, A. Stancu, Gh. Cristian si M. Lungu, ***Procese, operatii si utilaje în industria chimică***, Ed. Didactică si Pedagogică, Bucuresti, 1977.
11. Paul, D.R., Newman, S. (eds.), ***Polymer Blends***, Academic Press, New York, 1978.
12. Olabisi, O., L.M. Robertson, M.T. Shaw, ***Polymer-Polymer Miscibility***, Academic Press, New York, 1979.
13. Folt, V.I. si R.W. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 1193, 1973.
14. Han, C.D., ***Rheology in Polymer Processing***, Academic Press, New York, 1976.
15. Han, C.D., Z.W.Kim, S.J. Chen, *J.Appl.Polym.Sci.*, 19, 2831, 1975.
16. Han, C.D., T.C.Yu, *J.Appl.Polym.Sci.*, 15, 1163, 1971.
17. Van Oene, H., *J. Colloid.Interface Sci.*, 40, 448, 1972.
18. Han, C.D., Y.W. Kim, *Trans.Soc.Rheol.*, 19, 245, 1975.
19. Tremblay, B., *Polym.Eng.Sci.*, 32(1), 65, 1992.
20. Baker, W.E., Rudin, A., Schreiber, H.P, El-Kindi, M., *Polym.Eng.Sci.*, 33(7), 377, 1993.
21. Brueller, O.S., Steiner, H., *Polym.Eng.Sci.*, 33(21), 1400, 1993.
22. Struglinski, M.J., Graessley, W.W., *Macromolecules*, 18, 2630, 1985.

23. Graessley, W.W., Struglinski, M.J., *Macromolecules*, 19, 1754, 1986.
24. Kurata, M., *Macromolecules*, 17, 895, 1984.
25. Watanabe, H., Kotaka, T., *Macromolecules*, 20, 530, 1987.
26. Monfort, J.P., Marin, G., Monge, P., *Macromolecules*, 19, 1979, 1986.
27. Doi, M., Graessley, W.W., Helfand, E., Pearson, D.S., *Macromolecules*, 20, 1900, 1987.
28. Choi, K.S., Chung, I.J., Kim, H.Y., *Macromolecules*, 21, 3171, 1988.
29. Han, C.D., *J.Appl.Polym.Sci.*, 35, 167, 1988.
30. Tsenoglou, C., *Macromolecules*, 24, 1762, 1991.
31. Carriere, C.J., Bank, D.H., Christenson, C.P., *Polym.Eng.Sci.*,32(6), 426, 1992 .
32. Oakley, J.G., Giacomini, A.J., *Polym.Eng.Sci.*, 34(7), 1994.
33. Shih, C.K., Tyan, D.G., Denelsbeck, D.A., *Polym.Eng.Sci.*, 31(23), 1670, 1991.
34. Southern, J.H., Ballman, R.L., *Appl.Polym.Symp.*, 20, 1234, 1973.
35. Han, C.D., *J.Appl.Polym.Sci.*, 17, 1289, 1973.
36. Han, C.D., *J.Appl.Polym.Sci.*, 19, 1875, 1975.
37. Everage, A.E., *Trans.Soc.Rheol.*, 17, 629, 1973.
38. Lee, B.L., White, J.L., *Trans.Soc.Rheol.*, 18, 469, 1974.
39. Khan, A.A, Han, C.D., *Trans.Soc.Rheol.*, 21, 101, 1977.
40. Han, C.D., Shetty, R., *Polym.Eng.Sci.*, 18, 180, 1978.
41. Van Oene, H., ***Rheology of Polymer Blends and Dispersion***, în ***Polymer Blends***, Paul, D.R., Seymour, N. (eds.), Academic Press Inc., New York, 1978.
42. Gautier, F., Goldsmith, H.L., Mason, S.G., *Kolloid Z.*, 248, 1000, 1971.
43. Van Oene, H., *J.Colloid.Interface Sci.*, 40, 448, 1972.
44. Coleman, B.D., Markovitz, H., *J.Appl.Phys.*, 35, 1, 1964.
45. Langlois, W.E., *Trans.Soc.Rheol.*, 8, 33, 1964.
46. Eriksen, J.L., *J.Appl.Math.*, 14, 318, 1956.

47. Green, A.E., Rivlin, R.S., *J.Appl.Math.*, 14, 299, 1956.
48. Denn, M.M., Sun, Z.S., Rushton, B.D., *Trans.Soc.Rheol.*, 15, 415, 1971.
49. Jones, J.R., *Rheol. Acta*, 14, 397, 1975.
50. White, J.L., Lee, B., *Trans.Soc.Rheol.*, 19, 457, 1975.
51. Everage, A.E. Jr., *Trans.Soc.Rheol.*, 19, 509, 1975.
52. Yu, T.C., Han, C.D., *J.Appl.Polym.Sci.*, 17, 1203, 1973.
53. Slattery, J.C., *AIChJ*, 10, 817, 1964.
54. Khan, A.A., Han, C.D., *Trans.Soc.Rheol.*, 20, 595, 1976.
55. Southern, J.H., Ballman, R.L., *Appl.Polym.Symp.*, 20, 175, 1973.
56. Everage, A.E. Jr., *Trans.Soc.Rheol.*, 17, 629, 1973.
57. Vratsanos, L.A., *Polym.Eng.Sci.*, 33, 1458, 1993.
58. Bigg, D.M., Bradbury, *Polym.Eng.Sci.*, 32, 287, 1992.
59. Lee, B.L., *Polym.Eng.Sci.*, 32, 36, 1992.
60. Fu, Q., Wang, G., *Polym.Eng.Sci.*, 32, 94, 1992.
61. Sun, L., Aklonis, J.J., Salovey, R., *Polym.Eng.Sci.*, 33, 1308, 1993.
62. Oliphant, K., Baker, W.E., *Polym.Eng.Sci.*, 33, 166, 1993.
63. Hindle, C.S., White, J.R., Dawson, Thomas, K., *Polym.Eng.Sci.*, 32, 157, 1992.
64. Fisa, B., Rahmani, M., *Polym.Eng.Sci.*, 31, 1330, 1991.
65. Gatenholm, P., Felix, J., Klason, C., Kubat, J., *Cont.Topics Polym.Sci.*, 7, 1992.
66. Papirer, E., Balard, H., Baeza, R., Clauss, F., *Eur.Polym.J.*, 29, 4, 555, 1993.
67. Taranco, J., Laguna, O., Collar, E.P., *Rev.Plast.Mod.*, 61, 418, 513, 1991.
68. McDaniel, M.O., *J.Phys.Chem.*, 85, 532, 1981.
69. Ligner, G., Lidqi, M., Jagiello, J., Balard, H., Papirer, E., *Chromatographia*, 29, 35, 1990.
70. Han, C.D., *J.Appl.Polym.Sci.*, 18, 821, 1974.
71. Han, C.D., *J.Appl.Polym.Sci.*, 18, 184, 1974.
72. Porter, D., *Polym.Eng.Sci.*, 33, 437, 1993.

73. Gupta, M., Hieber, C.A., Wang, K.K., *Polym.Eng.Sci.*, 34, 209, 1994.
74. Kaylon, D.M., Yazici, R., Jacob, C., Aral, B., *Polym.Eng.Sci.*, 31, 1386, 1991.
75. Busse, W.F., *J.Polym.Sci., Part.A-2*, 5, 1249, 1967.
76. Hoffman, R.L., *Trans.Soc.Rheol.*, 16, 155, 1972.
77. White, J.L., Crowder, J.W., *J.Appl.Polym.Sci.*, 18, 1013, 1974.