

PHASE SEPARATION AND RIPENING IN A VISCOELASTIC MATERIAL

Vinícius Damasceno Costa

Phase Separation and Ripening in a Viscoelastic Material

Tine Curk^{1,*} and Erik Luijten^{1,2,†}

¹*Department of Materials Science & Engineering,*

Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, USA

²*Departments of Engineering Sciences & Applied Mathematics,*

Chemistry and Physics & Astronomy, Northwestern University, Evanston, Illinois 60208, USA

(Dated: January 25, 2022)

INTRODUÇÃO

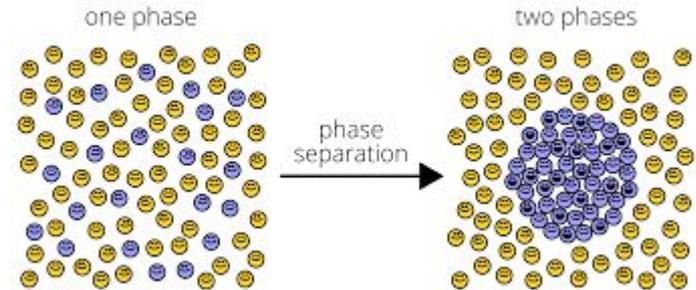
➤ Separação de fase

- Equilíbrio termodinâmico
- Amadurecimento de Ostwald

➤ Efeitos elástico altera a dinâmica

- Nucleação e precipitação em sólidos cristalinos

➤ Crescimento de bolhas em polímeros



INTRODUÇÃO

- Relaxamento viscoelástico/deformação
 - Proteínas, solução de polímeros
- Os estudos de separação de fase de pequenas moléculas dentro de polímeros se concentram em pequenos intervalos de tempo
- Processos e as leis do crescimento em longos tempos são desconhecidos
 - Envelhecimento de materiais



OBJETIVO

O trabalho foi motivado pela formação de ‘sopa de metal’ em pinturas a óleo, porém os resultados obtidos é aplicado para várias áreas da ciência de materiais.

Neste trabalho os autores usaram uma teoria analítica e simulações de Monte Carlo para estudar a separação de fase de uma tensão superficial devida a um meio viscoelástico.

SEPARAÇÃO DE FASE EM UM MEIO ELÁSTICO

- Regime diluído
- r_0 é determinado por ‘pore size’ ou ‘crosslink’ distance

$$r_0^3 \sim k_B T / E_Y$$

- uma ‘bolha’ crescendo causa estresse, balanceado pela p_{el}
- Relaxamento viscoelástico aumenta a cavidade, permitindo um maior crescimento

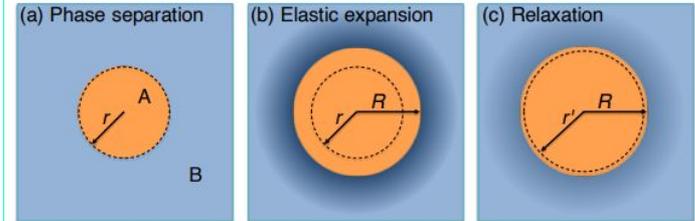


FIG. 1. Growth of a droplet in a viscoelastic medium. (a) Schematic of a minority phase A (orange) in an elastic majority phase B (blue), with r the unstressed cavity size. (b) Growth of the droplet to size $R = \lambda r$ causes elastic stresses in phase B (indicated by a darker shade of blue). (c) Viscoelastic relaxation expands the cavity to size r' , thus reducing the stress and enabling further growth of phase A.

SEPARAÇÃO DE FASE EM UM MEIO ELÁSTICO

- Gent model para uma bolha em ‘borracha’

$$p_{\text{el}}^{\text{Gent}}(\lambda) = \frac{E_Y}{6} \left(5 - \frac{4}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^4} \right) \quad \lambda \equiv R/r$$

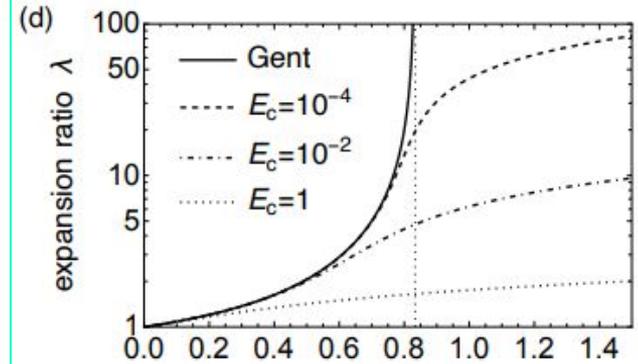
- Se $p_c = 5E_Y/6$ a bolha cresce sem limites
- Para λ grande a expressão tem que ser limitada

$$p_{\text{el}}^{\text{lim}} = E_c E_Y (\lambda - 1)^2 \longrightarrow \lambda_c \sim E_c^{-0.5}$$

- Pequenas deformações ($\lambda \sim 1$)

$$p_e = \frac{4}{3} E_Y (\lambda - 1) \longleftarrow p_{\text{el}} = \frac{2E_Y (\lambda - 1)}{(1 + \nu)}$$

$$\nu = 1/2$$



(d) Droplet size dependence on pressure for a Gent material [Eq. (1)] (solid line) and for a material with additional non-linear elasticity proportional to E_c (dashed, dot-dashed and dotted lines). The thin dotted vertical line indicates the elastic cavitation pressure $p_c = 5E_Y/6$.

SIMULAÇÃO DO AMADURECIMENTO VISCOELÁSTICO

- Maxwell materials
 - τ_r
 - Redes supramoleculares
- Maxwell glass model
 - condensados de proteínas, redes de biopolímeros
- Citoesqueletos sobre estresse

$$\epsilon \sim \sigma t^a \quad a \approx 0.5$$

SIMULAÇÃO DO AMADURECIMENTO VISCOELÁSTICO

- Criou um modelo a base de um fluido de Lennard-Jones em um ambiente viscoelástico com cavidades esféricas.
- Para materiais de Maxwell sob tensão constante

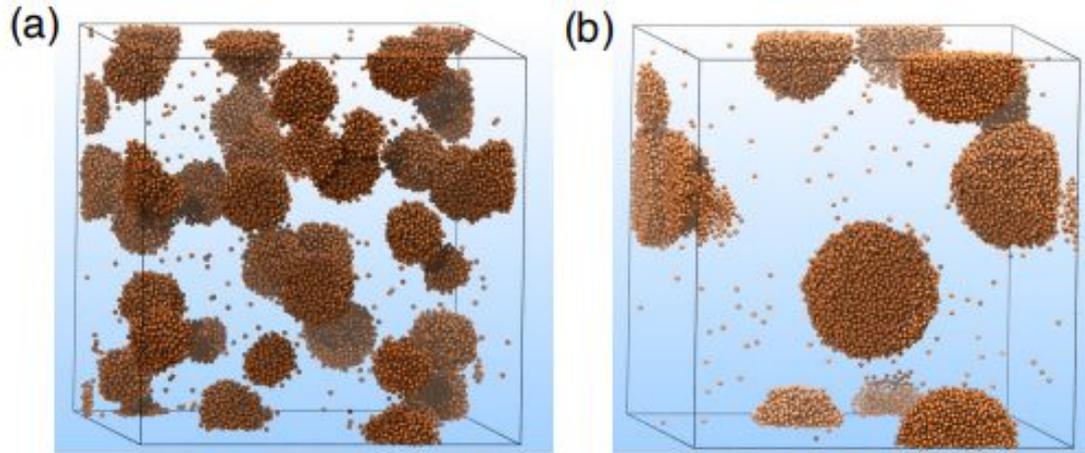
$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\sigma / \tau_r$$
$$\tau_r = \eta / E_Y$$

- Pode gerar comportamentos fisicamente impossíveis

$$\frac{\partial E_{el}}{\partial t} = -2 \frac{E_{el}}{\tau_r}$$

Modelo de Maxwell

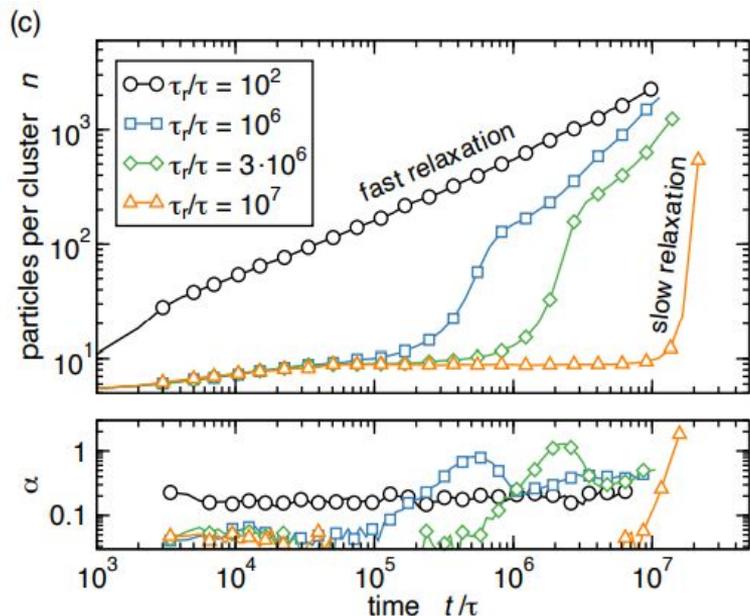
SIMULAÇÃO DO AMADURECIMENTO VISCOELÁSTICO



$$\alpha = \frac{d \log \bar{R}}{d \log t}$$

FIG. 2. Growth of condensates in a viscoelastic medium with relaxation time τ_r as determined by Monte Carlo simulations. (a,b) Snapshots at times $t = 8 \cdot 10^5 \tau$ (a) and $t = 10^7 \tau$ (b) for $\tau_r = 10^6 \tau$. Individual spherical particles with diameter d_{LJ} are shown as orange spheres and the box outline indicates periodic boundaries.

SIMULAÇÃO DO AMADURECIMENTO VISCOELÁSTICO



(c) Top panel: Growth in the average number of particles per cluster n for various τ_r . Bottom panel: Ripening exponent α [(Eq. (3))], which equals 1/3 of the slope in the top panel, since $n \sim \bar{R}^3$. Elastic parameters: $E_Y = k_B T / d_{LJ}^3$ and $E_c = 1$.

- Relaxamento rápido ($\tau_r \rightarrow 0$)
 - Tempos pequenos $t \ll \tau_r$
 - Tempos intermediários $t \sim \tau_r$
 - Regime viscoelástico
- $\alpha > 1/3$

TEORIA DO
AMADURECIMENTO
VISCOELÁSTICO

EXTENSÃO DA TEORIA LSW

➤ LSW é descrita por $\frac{d\bar{R}}{dt} = Cc^{\text{sat}} \frac{\gamma}{\bar{R}^2} \rightarrow \bar{R} \sim t^{1/3}$

➤ Efeitos elásticos:

- Mudança de equilíbrio de fase da fase A e da fase B

$$c^{\text{sat}}(p_{\text{el}}) = c_0^{\text{sat}} e^{p_{\text{el}}/(c_A k_B T)} \quad c_0^{\text{sat}} = c^{\text{sat}}(p_{\text{el}} \rightarrow 0)$$

- Energia elástica altera o crescimento do aglomerado
 - Expansão de perturbação de primeira ordem da LSW

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = Cc^{\text{sat}}(p_{\text{el}}) \left[\frac{\gamma}{\bar{R}^2} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial[E_{\text{el}}(\bar{R}, \bar{r})/\bar{R}^3]}{\partial \bar{R}} \right]$$

EXTENSÃO DA TEORIA LSW

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = Cc^{\text{sat}}(p_{\text{el}}) \left[\frac{\gamma}{\bar{R}^2} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial[E_{\text{el}}(\bar{R}, \bar{r})/\bar{R}^3]}{\partial\bar{R}} \right] \quad \frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial t} = -2 \frac{E_{\text{el}}}{\tau_{\text{r}}}$$

- Teoria perturbativa confirma a existência do meio viscoelástico intermediário $\alpha \sim 1$

$$C = 8D/(27c_{\text{A}}^2 k_{\text{B}}T)$$

- A teoria prediz como os efeitos viscoelásticos pode mudar o tamanhos dos domínios previstos.

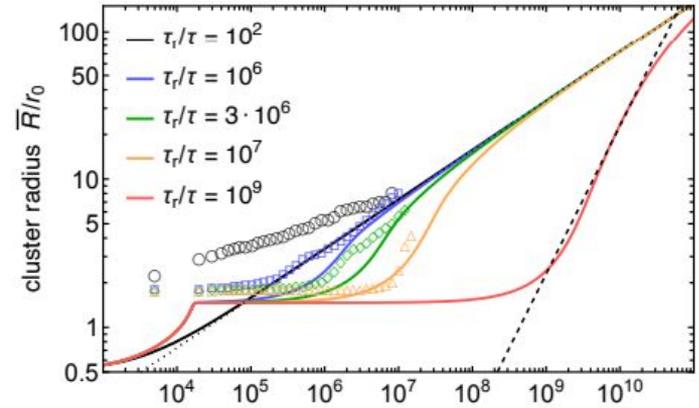


FIG. 3. Theoretical prediction for cluster growth obtained by numerical integration of Eqs. (2) and (6) (solid lines), with corresponding MC simulation results for different relaxation times, $\tau_{\text{r}}/\tau = 10^2$ (circles), $\tau_{\text{r}}/\tau = 10^6$ (squares), $\tau_{\text{r}}/\tau = 3 \cdot 10^6$ (diamonds) and $\tau_{\text{r}}/\tau = 10^7$ (triangles). The dotted black line shows the LSW theory prediction, Eq. (4), and the dashed line is the small deformation approximation to viscoelastic ripening, Eq. (8). Initial cavity diameter $r_0 = d_{\text{LJ}}$ and $E_{\text{Y}} = k_{\text{B}}T/r_0^3$.

TEORIA ANALITICA

- Expansões pequenas $\lambda \approx 1$

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = Cc^{\text{sat}}(p_{\text{el}}) \left[\frac{\gamma}{\bar{R}^2} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial[E_{\text{el}}(\bar{R}, \bar{r})/\bar{R}^3]}{\partial \bar{R}} \right] \longrightarrow \sigma/\bar{R} \longrightarrow d\bar{R}/dt \approx 0 \longrightarrow \sigma \approx \gamma/\bar{R}$$

$$\frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial t} = -2 \frac{E_{\text{el}}}{\tau_r} \longrightarrow d\bar{r}/dt = (\lambda - 1)\bar{r}/\tau_r \longrightarrow \tilde{E}_Y = E_Y/(1 + \nu) \longrightarrow \sigma = 2\tilde{E}_Y(\lambda - 1) \longrightarrow \boxed{\frac{d\bar{R}}{dt} = \frac{\gamma}{2\tau_r \tilde{E}_Y}}$$

- Regime viscoelastico com $\alpha = 1$
- Resultado de um fluxo hidrodinâmico por um longo período de tempo

TEORIA ANALITICA

- Regime viscoelástico é limitado por ‘monomer diffusion’ $\tau_D = \bar{R}^2/D$
- Regime de Ostwald ocorre para raios grandes R_c

$$R_c^2 = \frac{16c^{\text{sat}}}{27c_A^2} \frac{D\tau_r \tilde{E}_Y}{k_B T} \quad \bar{R} < R_c \quad \text{Viscoelástico}$$

- Relação de Stokes-Einstein com uma fase A densa

$$c_A \sim r_m^{-3} \quad R_c < r_m \longrightarrow \text{Não tem amadurecimento viscoelástico}$$

- O regime viscoelástico acontece em materiais de múltiplos componentes que tenha difusão rápida e relaxamento lento

TEORIA ANALITICA

- O regime viscoelástico ocorre em

$$\tau_{ve} = \tau_r \frac{2\tilde{E}_Y r_0}{\gamma}$$

- Amadurecimento de Ostwald ocorre depois do crossover time

$$\tau_c = \tau_{ve} \frac{4}{c_{AR} r_0} \sqrt{\frac{D c_{sat} \tau_r \tilde{E}_Y}{27 k_B T}}$$

- Regimes dos diferentes amadurecimentos:

- Regime inicial com 'elastic arrest'
- Amadurecimento Viscoelastico com $\alpha \approx 1$
- Regime LSW com $\alpha \approx 1/3$



$$t < \tau_{ve}$$



$$\tau_{ve} < t < \tau_c$$



$$t > \tau_c$$

RESPOSTA DO MATERIAL EM LEI DE POTÊNCIA

- Generalizando o comportamento do relaxamento

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^b t^{a-1}$$

- Para tensões pequenas $\varepsilon = \lambda - 1 \sim 0$

$$\frac{d\bar{R}}{dt} = \bar{A}\gamma^b \bar{R}^{1-b} t^{a-1} \xrightarrow{\text{Integrando}} \bar{R}(t)^b = \gamma^b \frac{Ab}{a} t^a$$

- Limitado por:

- r_0
- Período de transição para o amadurecimento de Ostwald

$$R_c(t) = r_m \tilde{\tau}^{\frac{1}{3-b}} \longrightarrow \tilde{\tau} = \frac{8Dc^{\text{sat}}\gamma^{1-b}t^{1-a}}{27Ac_A^2 k_B T r_m^{3-b}}$$

RESPOSTA DO MATERIAL EM LEI DE POTÊNCIA

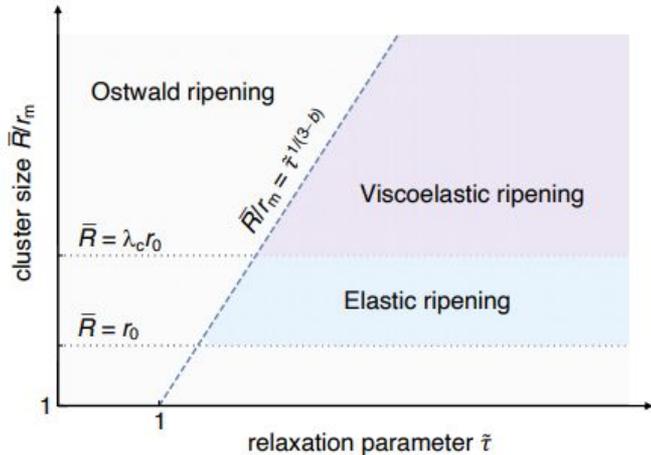


FIG. 4. Theoretical diagram delineating the domain growth regimes in a general viscoelastic material on a double-logarithmic scale: Ostwald (light grey), elastic (light blue) and viscoelastic ripening (light purple). The boundaries are determined by the initial cavity size r_0 (lower dotted line), the reversible elastic (cavitation) expansion λ_c (upper dotted line) and the crossover to Ostwald ripening (dashed line) as a function of the relaxation parameter $\tilde{\tau}$, Eq. (15). For a Maxwell material, $a = 1$ and $b = 1$, the crossover is given by Eq. (9) and the relaxation parameter becomes proportional to the Maxwell relaxation time, $\tilde{\tau} \propto \tau_r$.

Pode acontecer rachaduras frágeis

$$p_{\text{frac}} = \sqrt{E_Y \Gamma / R} \quad R \geq \Gamma / E_Y$$

O estresse elástico é limitado por

$$p_{\text{el}} \sim \gamma / R$$

Acontecerá rupturas somente se $\gamma > \Gamma$

Porém a tensão interfacial é ordens menores que gamma.

CONCLUSÃO

- Solução analítica + Simulação MC
 - Tempos pequenos = Amadurecimento Elástico
 - Tempos intermediários = Amadurecimento Viscoelástico
 - Tempos longos = Amadurecimento de Ostwald
- Previsões de envelhecimento e estabilidade em tempos longos de materiais
- Resultados sugerem que células podem regular o tamanho de domínios de organelas sem membranas
- Por último esse trabalho pode ser usado tanto em fluidos ou inclusões esféricas sólidas

BIBLIOGRAFIA DAS IMAGENS

<https://bioscope.ucdavis.edu/2019/11/06/its-not-just-a-phase-separation/>

<https://www.bomcolchao.com.br/espuma-viscoelastica.html>

OBRIIGADO !