

76
20/1



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

MEZCLAS POLIMERICAS

T E S I S

JUAN MANUEL MORALES MOSCO

INGENIERO QUIMICO

1985



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página
Introducción	1
Objetivos.....	5
Generalidades.....	6
Caracterización Reológica	17
Desarrollo Experimental	41
Análisis de los datos Experimentales.....	47
Efecto del procedimiento de mezclado y de la composición sobre las propiedades reológicas de la mezcla Polietileno de Alta Densidad-Poliestireno de Alto Impacto.	
a) Flujo en capilares	58 _a
b) Propiedades Viscoelásticas.....	69
c) Dependencia de las propiedades reológicas con el tipo de flujo de corte simple.....	83
Efecto de la temperatura de mezcla sobre las propiedades viscoelásticas de la mezcla Polietileno de Alta Densidad-Poliestireno de Alto Impacto	85
Efecto de la intensidad del mezclado mecánico sobre las propiedades viscoelásticas de la mezcla Polietileno de Alta Densidad-Poliestirenos de Alto Impacto	109
Conclusiones.....	123
Bibliografía	128

Apéndice A. Ecuaciones Fundamentales de la Mecánica del Medio Continuo	132
Apéndice B. Conceptos Fundamentales de los Experimentos Periódicos.....	138
Apéndice C. Flujo en un Capilar	147
Apéndice D. Rheometrics Viscoelastic Tester. (VET)	156
Apéndice E. Datos Experimentales obtenidos con el Rheometrics VET, en el reómetro capilar Instron y resultados numéricos obtenidos a partir de los modelos propuestos para el cálculo de la viscosidad de mezcla.....	163

INTRODUCCION

A la fecha hay cientos de polímeros comercialmente disponibles. Desde luego algunos polímeros no poseen todas las propiedades físicas/mecánicas (ópticas o térmicas) deseadas en un producto terminado, por lo que es natural intentar combinar dos o más polímeros, o un polímero con materiales no poliméricos (e.g., agentes reforzantes sólidos como arenas o fibras) para obtener los requerimientos necesarios del producto final, lográndose de esta manera mezclas o aleaciones de polímeros con mejores propiedades que los materiales plásticos tradicionales a base de homopolímeros puros (1-7, 9, 12).

Consultores e investigadores de mercados han estimado que la investigación, la planta y el desarrollo del mercado para un nuevo y mejor plástico costaría aproximadamente un billón de dólares llevándose de 7 a 8 años en desarrollarse totalmente (1). Este costo es prohibitivo, y además como se necesitarían ganancias del 40 al 45% para pagar la inversión, los principales productores y formuladores de resinas se han visto obligados a desarrollar e innovar tecnología que proteja a sus productos de línea de posibles materiales que compitan en precio y calidad con los suyos. Estos han visto en el mezclado de dos o más materiales una forma rápida y necesaria para ampliar sus productos de línea existentes, protegiendo e incrementando en algunos casos sus mercados ya establecidos manteniendo o mejorando sus ventas.

Aunque, tanto la variedad como el número de posibles mezclas son muy

grandes, la llave del éxito comercial de éstas consistirá en desarrollar propiedades difíciles de imitar. La presión por su establecimiento y desarrollo es grande e involucra grandes avances tecnológicos.

La política económica de los productores de mezclas poliméricas se basa principalmente en el hecho de conocer las actitudes consumistas del cliente final, quien generalmente selecciona a un polímero por algunas de sus propiedades sin importarles las otras, sucediendo que en muchos casos éste se encuentre excedido de propiedades que no son necesarias para un determinado uso. Estas últimas se pueden reducir hasta donde sea posible, según lo marquen los estándares, con polímeros baratos, reduciendo con esto una buena parte del costo. En otras palabras es adaptar un material polimérico relativamente común a las condiciones necesarias para hacer posible una aplicación única, mediante el mejoramiento de algunas de sus propiedades con un mínimo de sacrificio en otras (1-3).

Se ha observado que el costo de la mezcla no siempre será el costo promedio de porcentaje en peso usado de cada uno de los componentes, debido a que los costos de operación tienen una influencia determinante (2). Aunque, a veces es sorprendente saber que los costos de algunas mezclas, como en el caso de la creación de mezclas poliméricas a partir de plásticos de desecho recolectados de la basura, caen significativamente por debajo del costo promedio del porcentaje en peso usado de cada uno de los componentes vírgenes (8). Esta última posibilidad es muy atractiva económicamente, y tecnológicamente aparenta ser una operación factible. Sin embargo, ofrece una serie de efectos y resultados aún imprevisibles debido a la naturaleza misma de los plásticos más comunes recolectados en la basura (9). Aunque, el reciclado de cada uno de los diferentes plásticos presentes de la basura sólida

podiese ser más fácil, operativamente hablando, su selección, sin embargo, sería más difícil y su costo mayor debido al inmenso volumen de la basura.

En resumen, la manufactura de mezclas poliméricas resulta económica y tecnológicamente atractiva en áreas tales como (4,9):

- en aplicaciones específicas de óptimo comportamiento a un bajo costo mediante el uso de mezclas.
- en modificaciones del comportamiento de un sistema al procesado mediante la inclusión de otro polímero para aplicaciones muy específicas.
- en el ensanchamiento del intervalo de procesabilidad de sistemas novedosos o para aplicaciones más generales de resinas de alto costo, y
- en el reciclado de materiales termoplásticos, ya sea para reciclar materiales dentro de la misma planta procesadora o para reciclar materiales de basura.

A pesar de la importancia industrial que tienen estos materiales, existe relativamente poca información científica que nos permita predecir la composición óptima, así como las condiciones y tipo(s) de procesamiento a las cuales deban ser sometidas las mezclas para obtener las propiedades deseadas. Mucha de la información existente es de naturaleza empírica y únicamente aplicable a ciertos sistemas en particular (5-7). Por tanto, es necesario realizar un estudio sistemático que integre a la termodinámica, a la reología, al procesamiento y a la morfología con las propiedades finales de un producto polimérico.

Como se puede notar el estudio teórico-experimental de las mezclas poliméricas es de suma importancia para el país, puesto que la racionalización de materiales caros, así como los de importación puede ser hecha y en algunos casos hasta ser posiblemente sustituidos por materiales poliméricos

relativamente comunes hechos en el país.

Esta tesis es una contribución a la investigación hecha en México dirigida a evaluar el potencial del reciclado de los plásticos recolectados de la basura, como una mezcla de polímeros de diversos tipos genéricos. Los componentes de las mezclas a estudiar en este trabajo han sido limitados a los tres principales plásticos encontrados en la basura: polietileno de alta y baja densidad, poliestireno y policloruro de vinilo. Los porcentajes estimados de estos materiales en las basuras sólidas varían entre el 54 y el 71% para el polietileno en sus diferentes modalidades, entre el 17 y 20% para el poliestireno, entre el 11 y el 13% para el policloruro de vinilo y finalmente entre el 0 y el 15% de otros plásticos (8, 9).

Un análisis estimativo del tipo de polietileno encontrado en la basura sólida es el siguiente (8,9):

Indice de fluidez o Melt Index (g/10 min.)	Densidad	
	Baja	Alta
1	1%	17%
1-5	60%	4%
5	12%	4%

Como se podrá inferir, el estudio sistemático de la manufactura de mezclas poliméricas hechas a partir de los plásticos recolectados en la basura deberá documentarse con la información obtenida del estudio de varias mezclas binarias, cuyos componentes sean representativos en proporción y calidad a los principales plásticos encontrados en las basuras sólidas.

OBJETIVOS

Debido a que en el procesamiento de los sistemas poliméricos heterogéneos se requiere del conocimiento de las siguientes consideraciones:

- (i) Control de las propiedades reológicas.
- (ii) Un método eficiente de mezclado.
- (iii) Control de las propiedades físicas/mecánicas (ópticas o térmicas) resultantes del mezclado.
- (iv) Control de la microestructura en el estado sólido.

En esta tesis se estudió:

- 1.- El efecto de la composición.
- 2.- El efecto del procedimiento del mezclado.
- 3.- El efecto de la temperatura, y
- 4.- El efecto de la intensidad del mezclado mecánico en algunas propiedades reológicas, como las curvas de flujo y parámetros viscoelásticos, de la mezcla binaria de los siguientes termoplásticos vírgenes:

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD -HDPE- (PX 50003 X de PEMEX)

POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO -PS- (PS 9840 de POLIDESA)

El uso de los componentes vírgenes ignora problemas tales como la contaminación por sustancias de origen no polimérico, de la degradación de los plásticos y los problemas de la reducción del tamaño que precede al re-procesamiento. No obstante, este estudio permite hacer una evaluación y aplicación de los resultados hacia un posible escalamiento a nivel piloto e industrial de una planta procesadora y manufacturera de mezclas poliméricas para un determinado uso.

GENERALIDADES

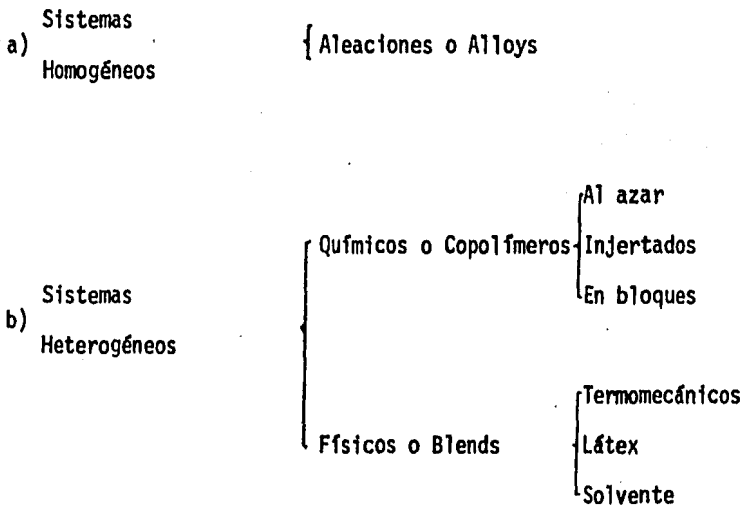
MEZCLAS POLIMERICAS

DEFINICION

En el presente estudio se considerará como mezcla polimérica a la combinación física y/o química de: dos o más homopolímeros o de un homopolímero con un material no polimérico. Al componente en mayor proporción se le denominará fase continua, y al de menor proporción fase discreta.

CLASIFICACION DE LAS MEZCLAS POLIMERICAS

De acuerdo al tipo de miscibilidad y grado de separación de fases de los dos componentes principales, clasificaremos a las mezclas poliméricas en dos grandes grupos:



CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS MEZCLAS POLIMERICAS ^{1 - 12}

SISTEMAS HOMOGENEOS

Las aleaciones o alloys son combinaciones de materiales poliméricos de diferente peso y/o geometría molecular, que son completamente miscibles unos con los otros. La miscibilidad de éstos se extiende hasta niveles moleculares por lo que no hay separación de fases. En estos sistemas la temperatura de transición vítrea (Tg) es única y está comprendida entre los Tg's de los dos componentes principales, por lo que se suele esperar que el comportamiento del sistema sea similar al de un sólo componente polimérico. La temperatura de procesamiento de estos sistemas debe estar por arriba de la temperatura de transición vítrea de cada uno de los constituyentes poliméricos, en el caso de una mezcla de polímeros amorfos, y/o de la temperatura de fusión (Tm) para las mezclas que contengan polímeros semicristalinos.

Este tipo de mezclas es transparente, a menos que el impacto sea modificado, y pueden ser moldeados sin ninguna veta. Además exhiben buenas propiedades físicas/mecánicas (ópticas/térmicas), las cuales varían ligeramente con la composición, y por lo tanto son fáciles de ajustar y controlar:

$$P = P_1 \phi_1 + P_2 \phi_2 + I \phi_1 \phi_2$$

donde P es la propiedad de interés, ϕ es la composición, e I es un término de interacción el cual puede ser positivo, cero, o negativo.

Para $I > 0$ la propiedad es sinérgica

$I = 0$ la propiedad es aditiva

$I < 0$ la propiedad es antisinérgica

La última ecuación describe, en particular, la variación con la composición de propiedades tales como Tg, densidad, índice de refracción, constante dieléctrica, conductividad térmica, capacidad calorífica, propiedades termodinámicas, módulo elástico, viscosidad de mezclas poliméricas fundidas, y tensión superficial.

Comercialmente el uso de mezclas miscibles es raro: Poliestireno (PS)/Poli(óxido de fenilo) (PPO) y policloruro de vinilo (PVC)/Poli(butadieno-co-acrilonitrilo) son algunos ejemplos.

SISTEMAS HETEROGENEOS

Progresivamente desde la mezcla de polímeros compatibles hasta la mezcla de polímeros incompatibles, se observa un aumento del grado de separación de fases; en la mezcla de polímeros homólogos, la miscibilidad se extiende hasta niveles moleculares. En los copolímeros, especialmente aquellos de interés comercial, una microseparación ocurre. Aquí, el grado y la forma de la separación, el tamaño de los dominios y su interfase dependen de la composición, grado y tipo de copolimerización y del método de preparación de las especies. En la mezcla de polímeros químicamente diferentes, la morfología depende de las propiedades de los ingredientes puros, la concentración, método de preparación y de la presencia de compatibilizantes. En estos sistemas, la separación de fases parece ser una regla general.

Muchas veces la mezcla de polímeros fundidos da como resultado la formación de un sistema con estructura multifásica. Generalmente en la interfase, de dos fases adyacentes, existen gradientes de composición cuya magnitud depende de la intensidad del mezclado, de la solubilidad de los polímeros y de la eficiencia del compatibilizante. Frecuentemente se considera a esta zona como una tercera fase, cuyas propiedades determinan la apli-

cación final de la mezcla (4-7). Por esta razón, las propiedades de los sistemas heterogéneos son difíciles de predecir. Para propiedades tales como el módulo elástico, conductividad térmica, conductividad eléctrica, constante dieléctrica, coeficiente de expansión térmica, y coeficiente de difusión, la siguiente ecuación empírica puede ser usada (15):

$$\frac{P}{P_1} = \frac{1 + AB\phi_2}{1 - B\psi\phi_2}$$

donde A (>0) depende de la forma y orientación de la fase dispersa y de la naturaleza de la interfase; B es una función de A, P_1 y P_2 ; y ψ es un término de concentración reducida el cual es una función de la fracción volumétrica máxima de empaquetamiento ϕ_m . Para estas mezclas, la ecuación 1 ha sido usada para describir la variación con la composición de propiedades tales como el módulo elástico, resistencia al impacto, resistencia térmica y oxidativa, procesabilidad, color, dureza, resistencia al calor, retardamiento de la flama, expansión térmica e índice de refracción.

Debido a la naturaleza multifásica de estos sistemas, la falta de brillo u opacidad es una regla general y por otra parte es también causa de imperfecciones en el flujo, las cuales se notarán como remolinos o vórtices en la superficie, en el caso de partes moldeadas por inyección.

Las películas u objetos hechos a partir de dos polímeros compatibles son ópticamente claros y tienen una buena integridad mecánica, mientras que los hechos a partir de polímeros incompatibles son generalmente opacos y quebradizos. En estos últimos, la dispersión, morfología y la adhesión de las fases de sus componentes están fuertemente afectados por la energía interfacial, razón por lo cual, esta juega un papel muy importante en la determinación de las propiedades mecánicas de una mezcla polimérica multifásica. En algunos casos la adición de un agente compatibilizante, o la formación de

este en el mezclado, reducirá la tensión interfacial entre las segregaciones del sistema mejorando la compatibilidad y la adhesión entre las interfases. La tecnología de las mezclas poliméricas heterogéneas se enfoca principalmente al desarrollo de mejores compatibilizantes (1-7). Generalmente si se conoce la estructura de un polímero A y la de un polímero B, se puede diseñar un compatibilizante que tenga similitudes con ambos relacionando las actividades intermoleculares básicas de los componentes. Los compatibilizantes más comunes son (4-6):

1.- Copolímeros en bloques o injertados, en cuyas moléculas existen partes que sean compatibles con las diferentes fases presentes en la mezcla e.g., polímeros tribloques estireno-butadieno, acrilonitrilo-butadieno-estireno.

2.- Co-solubilizantes, que mejoren la interpenetración de los dominios de la mezcla e.g., polietileno clorado en el caso de las mezclas PVC y PE.

3.- Co-reactantes o catalizadores, que mejoren la reacción química entre las resinas e.g., iniciadores radicales, aminas y la introducción de grupos iónicos.

Algunas resinas frecuentemente usadas en las mezclas para llevar a cabo un efecto específico son (5):

i) Hules, como el polibutadieno - estireno son usados como modificadores del impacto.

ii) El PVC como retardador de la flama.

iii) Poli (óxido de fenilo) y policarbonato como modificadores de la distorsión por calor.

iv) El copolímero de etilén-vinil-acetato como plastificante y de

ayuda al proceso.

v) Resinas de utilería, para aplicaciones más generales, en mezclas con resinas de ingeniería.

CONSIDERACIONES GENERALES ACERCA DE LA MANUFACTURA DE MEZCLAS POLIMERICAS

Cuando dos o más homopolímeros se mezclan a un homopolímero se mezcla con un material no polimérico, existe un número importante de preguntas que deben ser contestadas. Por citar algunas:

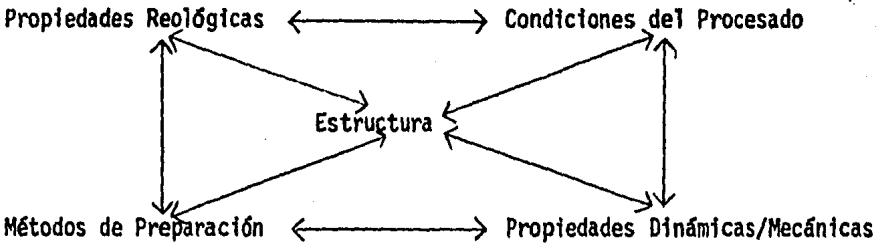
- 1.- ¿Cuándo la mezcla de dos o más polímeros es compatible?
- 2.- ¿Cómo podemos asegurarnos de obtener una dispersión uniforme?
- 3.- ¿Qué tipo de equipo realizará el trabajo de mezclado más efectivo?

La respuesta a estas preguntas deberá ser hecha en base a la Termodinámica y a la Reología de los sistemas poliméricos. Los principios termodinámicos de la miscibilidad polímero-polímero y métodos para determinarla son discutidos por Krause (10) y por Olabisi (11).

Es de gran valor señalar que la homogeneidad de la mezcla de polímeros dependerá en gran medida de los métodos de preparación, del tiempo y de la temperatura a la cual la mezcla estuvo sujeta, ya que su gran viscosidad en el estado fundido y su baja rapidez de difusión dependen de estas últimas condiciones. En estos sistemas existe una gran interrelación de las variables que afectan a las propiedades físicas-mecánicas (ópticas/térmicas) del producto terminado. Por citar al método de preparación (e.g., el método de mezclado de los polímeros, la intensidad del mezclado durante la copolimerización, tiempo de residencia, etc.), el cual controla la estructura (e.g., el modo de dispersión, el tamaño y la forma de la partícula, y su

distribución) de la mezcla y despliega un control inmediato sobre las propiedades reológicas de ésta. Estas últimas determinarán las condiciones de procesamiento (e.g., temperatura y esfuerzo de corte) las cuales a su vez, determinarán las propiedades finales del producto terminado.

La interrelación de variables que afectan a las propiedades finales del producto terminado en mezclas poliméricas, se puede representar con el siguiente cuadro (12).



PROCESOS DE MEZCLADO

El proceso de mezclado tiene como objetivo cambiar la distribución original de dos o más masas poliméricas, las cuales no están segregadas al azar, a una distribución de probabilidad aceptable, esto es, que haya una mayor homogeneidad de los componentes en el sistema (13-14). Es además una etapa vital del procesamiento de materiales poliméricos, ya que sus propiedades mecánicas, físicas y químicas, así como su apariencia final dependen fuertemente de la uniformidad de su composición.

Una mejor distinción entre los procesos de mezclado se hace, si la mezcla ocurre en el estado fundido, o si se hace disolviendo los polímeros en un solvente adecuado, o si se hace a través de un látex. A continuación se reseñan brevemente estos modos de preparación de mezclas:

MEZCLADO POR FUSION

El mezclado de polímeros fundidos evita los problemas inherentes a los solventes y su contaminación. Asegura además un sistema en el que no cambiarán las condiciones de operación en el moldeo.

Debido a la cantidad de calor necesario para mantener viscosidades relativamente altas y al esfuerzo cortante necesario para un mezclado completo, puede ocurrir la degradación de uno o más polímeros de la mezcla. El entrecruzamiento o la formación de bloques o injertos por reacciones mecanotérmicas pueden ser consecuencia de estas condiciones degradativas. Por tanto, el mezclado por fusión se usará en sistemas en los cuales no haya de gradación mecanotérmica³.

En los procesos de mezclado y de dispersión que involucran a los termoplásticos fundidos, el material termoplástico es considerado esencialmente como un fluido que está sujeto únicamente a un flujo laminar, capaz de ser deformado.

Aparte de incorporar los aditivos a los polímeros, frecuentemente se encuentra el problema de mezclar dos o más componentes poliméricos. Estos componentes pueden ser polímeros de la misma especie, pero de diferente peso y distribución molecular, en este caso los polímeros son miscibles entre sí y el mecanismo de mezclado involucrado es del tipo laminar extensivo el cual se caracteriza por depender de la magnitud del flujo o del desarrollo de nuevas superficies de contacto entre los componentes del sistema (16).

Alternativamente los componentes pueden ser polímeros de diferente naturaleza química, los cuales pueden ser parcialmente compatibles, en este caso el mecanismo de mezclado involucra además de un mezclado laminar, un

proceso de ruptura o desmembramiento de la fase líquida dispersa produciendo lo que nosotros definimos como un proceso de homogenización. Por tanto, el problema de la mezcla de termoplásticos incompatibles es que tales materiales estén sujetos a una muy alta deformación cortante laminar de tal forma que ocurra un mezclado dispersivo (13-14,16).

En la práctica industrial hay dos formas, operacionalmente hablando, de mezclado intensivo una es mediante mezcladores por lote y la otra es mediante mezcladores continuos. Dentro de los primeros se considera a los mezcladores intensivos internos del tipo Banbury y dentro de los últimos se encuentran a los extrusores de husillo simples y dobles y a los mezcladores de rodillo (13,14,16).

MEZCLADO EN SOLUCION³

En el mezclado por solución, los polímeros se encuentran disueltos en un medio diluyente o solvente apropiado el cual disminuye los requerimientos de temperatura y esfuerzo cortante necesarios para alcanzarse un buen mezclado, evitándose de esta forma la degradación mecanotérmica de cualquiera de los componentes de la mezcla. Sin embargo, al intentar separar el solvente frecuentemente suceden cambios en el tamaño de los dominios de la mezcla y en algunos casos la completa separación de los polímeros. Generalmente si un polímero tiene una mayor afinidad por el solvente, entonces el otro será precipitado selectivamente dando como resultado un sistema macroheterogéneo. A menos que se desee la macroheterogeneidad, las condiciones favorables para la preparación de las mezclas poliméricas por solución deberán ser mucho más elaboradas que el sólo análisis termodinámico para la formación de un sistema de una fase.

MEZCLADO POR LÁTEX³

En un látex, los polímeros están presentes como microsferas suspendidas. Las interacciones con las otras microsferas circundantes se evita por medio de una suspensión (jabón). Después de mezclar a dos látex, la mezcla resultante se flocula al azar. Esto es debido a que la velocidad de floclación depende de la concentración del jabón y no de las características del polímero. Es así como el material coagulado contiene íntimamente a la mezcla de polímeros. Posteriormente el látex mezclado es fundido para la preparación, formulación y fabricación de pastillas o pellets de este material.

CARACTERIZACION REOLOGICA

CARACTERIZACION REOLOGICA

El propósito fundamental de las mediciones reológicas en la industria de los polímeros (ésta incluye a la tecnología de las fibras sintéticas, plásticos e industrias huleras) está relacionado, básicamente, a la interpretación del flujo en las operaciones de procesamiento y al modelamiento de los sistemas poliméricos.¹⁷⁻²⁰

En las operaciones de procesamiento de polímeros normalmente se involucra la deformación de los polímeros en estado fundido. Para muchos de los propósitos del procesamiento, los polímeros fundidos pueden ser tratados como un medio continuo* y las ecuaciones de la mecánica del medio continuo pueden ser aplicadas (21). Es ahora conveniente establecer las ecuaciones que pueden ser usadas para describir el flujo de los polímeros fundidos.

Las ecuaciones requeridas son:

- a) La ecuación de continuidad.
- b) La ecuación de momentum.
- c) La ecuación de energía.
- d) Una ecuación reológica de estado o ecuación constitutiva.
- e) Una ecuación de estado (cuando la densidad del fluido no se considera constante).
- f) Las ecuaciones que nos den la dependencia de las propiedades de flujo del fluido con la temperatura y la presión.

Además de las ecuaciones antes mencionadas deben cumplirse ciertas condiciones a la frontera impuestas por la física del problema en particular.

*Por un medio continuo entendemos que un determinado material le podemos asignar variables cinemáticas y dinámicas que son funciones continuas de la posición y que las reglas del cálculo diferencial e integral se pueden utilizar para describir los cambios que le acontecen al material.³⁰

En tanto que la aproximación de la mecánica del medio continuo ha permitido llevar a cabo, bajo ciertas restricciones, el análisis matemático de algunos problemas, otros muchos esperan solución debido a la complejidad de las ecuaciones matemáticas involucradas o a la falta de datos. Tal vez el aspecto más desafortunado de esto es el hecho de que el análisis de muchos procesos de interés para el tecnólogo es demasiado complejo.

Muchos procesos de flujo son complejos en algún sentido, generalmente en términos de la geometría de sus fronteras o por el tipo de movimiento impuesto, o por, las fronteras del campo de flujo. Debido a tales limitaciones, se acostumbra, generalmente, estudiar a los diversos campos de flujo en términos de un caso simple el cual nos provea de una base de referencia para la discusión y delineamiento de la respuesta mecánica (17,22). Los dos flujos de mayor utilidad para este propósito son el flujo cortante simple y el flujo elongacional simple.

En el apéndice A se da un breve resumen de las ecuaciones de continuidad, de momentum y de energía, así como una breve introducción al análisis de la notación tensorial. La dependencia de las propiedades de flujo de un fluido con la temperatura y la presión así como algunas ecuaciones de estado para polímeros son discutidos por Tadmor y Gogos (16). En este capítulo sólo nos limitaremos a estudiar someramente algunos aspectos importantes de la caracterización reológica de los sistemas poliméricos fundidos.

ECUACIONES CONSTITUTIVAS

Uno de los principales objetivos de la ciencia de la deformación y flujo de materia conocida como REOLOGIA es el establecimiento, o la derivación de relaciones entre el estado de esfuerzos (τ), la deformación (γ) y la rapidez de deformación ($\dot{\gamma}$) de un cuerpo. Estas relaciones reciben el nombre de ECUACIONES CONSTITUTIVAS de un cuerpo o ECUACIONES REOLOGICAS DE ESTADO. La determinación de la dependencia $f(\tau, \gamma, \dot{\gamma})=0$ para un caso general de condiciones de esfuerzo nos permitirá examinar un conjunto de problemas especiales del comportamiento de un cuerpo bajo varias condiciones cinemáticas y dinámicas.

Las ecuaciones reológicas de estado no son más que el reflejo matemático de las propiedades actuales del material. El método general de la construcción de una ecuación constitutiva consiste en llevar a cabo un experimento o una serie de diferentes experimentos, los cuales están descritos por relaciones apropiadas. De aquí se desprende que otro de los objetivos de la Reología sea el de desarrollar técnicas y aparatos para la medición de las propiedades reológicas de los materiales (Reometría), las cuales nos permiten establecer -experimentalmente- las relaciones del comportamiento de un material. Luego estas relaciones son generalizadas con la ayuda de una ecuación constitutiva y en base a esta se hacen predicciones del comportamiento del material bajo condiciones diferentes a las condiciones experimentales usadas. Si el modelo no provee de predicciones razonables de los resultados experimentales entonces deberá ser reconsiderado y modificado. La tendencia a describir a los resultados experimentales obtenidos tan exactamente como sea posible generalmente aumenta la complejidad de los modelos teóricos. Por lo que el requerimiento de la generalidad de un mo-

delo siempre contradice los deseos de construir un modelo lo suficientemente simple. La salida a esta conflictiva situación es la posibilidad de utilizar modelos reológicos simples para los cuales un pequeño grupo de experimentos han sido construidos y probados. En tales casos uno siempre deberá asegurarse que el modelo correspondiente sea realmente usado dentro de un rango de aplicación y que se produzcan efectos a causa de que los modelos reológicos han sido usados bajo condiciones de deformación en las cuales no han sido probados.

La posibilidad de generalizar los hechos experimentales obtenidos en condiciones experimentales particulares está asociada con la necesidad de seguir ciertas reglas generales. De aquí que las relaciones entre τ y $\dot{\gamma}$ no sean arbitrarias. En primer lugar la función $f(\tau, \gamma, \dot{\gamma})$ es una ley física que refleja las propiedades actuales del material, estas propiedades son independientes de la forma en que la ley sea formulada. Esto da origen a los requerimientos de invariabilidad de una ley respecto al cambio del sistema de coordenadas. Como esto ha sido discutido anteriormente los valores de los componentes de un tensor varían con la rotación de los ejes pero no establecen un cambio de las propiedades del material y de las relaciones físicas que reflejan estas propiedades. Por tanto, las características físicas de la deformación deben ser expresadas a través de los invariantes de los respectivos tensores. Estos invariantes son independientes de la elección de un sistema de coordenadas.

Ahora se considerarán los dos conceptos físicos asociados con la deformación de un cuerpo expresándolos, en la forma más general, en la esencia de lo que ocurre durante el proceso de la deformación.

En principio puede pensarse en dos resultados importantes debido a

la aplicación de un sistema de esfuerzos a el material cuando las fuerzas externas realizan un cierto trabajo. Primero, el trabajo realizado por las fuerzas externas puede ser almacenado en el material, de tal forma que una energía elástica expresada por la función deformación-energía W es almacenada por unidad de volumen en el material. Después, el trabajo hecho por las fuerzas externas puede ser disipado irreversiblemente, este trabajo esta determinado por la rapidez de disipación D en una unidad de volumen de el material por unidad de tiempo. Para incorporar a las cantidades W y D en las leyes físicas que definen el comportamiento de varios materiales sujetos a deformación, deberán relacionarse estas leyes con los invariantes de los correspondientes tensores. Por este motivo las ecuaciones constitutivas deben cumplir con la transformación invariable de sus formas en las cuales las funciones de deformación-energía e intensidad de energía disipada son expresadas en términos de los parámetros invariantes de los tensores cinemáticos y de esfuerzos. Lo inverso es también verdadero: si una ecuación constitutiva se describe en forma invariable, entonces puede ser representada como una relación entre los componentes de los tensores correspondientes. A partir de esto se desprende el hecho de que las cantidades escalares que entran en las ecuaciones constitutivas no son funciones arbitrarias de cualquiera de los componentes de los tensores de esfuerzo o de la deformación y deben depender de los invariantes de estos tensores. Por lo tanto, el requisito de invariabilidad de una ley física con respecto a la selección de un sistema de coordenadas sería violado. Estas cantidades escalares son los coeficientes característicos de las propiedades particulares del material.

La introducción de cantidades W y D nos permite clasificar a los diversos materiales como sigue: Si en la deformación $W=0$ y $D=0$ un material

es llamado idealmente elástico; cuando está siendo deformado, el trabajo externo no es disipado ya que todo el trabajo se almacena en el material como energía de deformación. Si $W=0$ y $D \neq 0$, el material es llamado viscoso; cuando está siendo deformado, todo el trabajo externo se disipa. Finalmente si $W \neq 0$ y $D \neq 0$, el material es llamado viscoelástico y cuando está siendo deformado una parte del trabajo externo se disipa y el restante se almacena en el material.

Después de que la carga que originó la deformación es removida, el cuerpo elástico se somete a un cambio de forma bajo la acción de la energía elástica. Por otro lado, después de que la carga ha sido removida el material viscoso permanece en el estado que tenía en el instante en que la carga se removió debido a que no existen fuentes de energía, por lo que todas las deformaciones en los materiales viscosos son irrecuperables. Después de que las fuerzas externas dejan de actuar el material viscoelástico se somete a recuperaciones elásticas.

Las ecuaciones constitutivas que describen bien el comportamiento de un determinado cuerpo bajo algunas condiciones de deformación pueden ser inválidas en otras condiciones. La naturaleza del material puede ser de no poca importancia. Las ecuaciones constitutivas que describen satisfactoriamente el comportamiento de varios materiales bajo diversas condiciones de deformación pueden ser considerablemente complicadas. Por tanto la selección entre una ecuación constitutiva más complicada y exacta y una más simple y menos exacta depende de los objetivos perseguidos en cada caso en particular.

Debido a que los polímeros fundidos exhiben propiedades elásticas, su ecuación constitutiva deberá ser una viscoelástica que relacione a los esfuerzos no solamente a las rapidezces de deformación locales sino también a

la historia de la deformación de un elemento particular de materia. Aunque muchas ecuaciones constitutivas han sido propuestas (16), ellas son demasiado complicadas y difíciles de usar en la práctica. Sin embargo, en muchas operaciones del procesamiento de polímeros los efectos elásticos de la memoria del material no son importantes, debido a que los fundidos están sujetos a altas rapidezces de deformación estacionarias por tiempos relativamente largos (21, p.38).

La ecuación constitutiva más general para un fluido inelástico, homogéneo e isotrópico es la de un fluido de Stokes:

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + I_1 \delta_{ij} + I_2 \dot{\gamma}_{ij} + I_3 \dot{\gamma}_{ij}^2$$

donde:

τ_{ij} es el tensor total de esfuerzos.

p es la presión que correspondería a un estado de equilibrio.

δ_{ij} es la delta de Kronecker, $\delta_{ij} = 1$ si $i=j$, $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$

$\dot{\gamma}_{ij}$ es el tensor rapidez de deformación (ver definición en el apéndice A).

I_1, I_2, I_3 son los tres parámetros escalares que definen cualquier estado de la rapidez de la deformación independientemente del sistema de coordenadas. Estos son los principales invariantes del tensor rapidez de deformación.

$$I_1 = \dot{\gamma}_{ij}$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ij}$$

$$I_3 = \det (\dot{\gamma}_{ij})$$

donde "det" significa el determinante del tensor rapidez de deformación.

En coordenadas cartesianas por ejemplo:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \dot{\gamma}_{xx} + \dot{\gamma}_{yy} + \dot{\gamma}_{zz} \\
 I_2 &= \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{xx} + \dot{\gamma}_{yy} + \dot{\gamma}_{zz}) + \dot{\gamma}_{xy}^2 + \dot{\gamma}_{yz}^2 + \dot{\gamma}_{zx}^2 \\
 I_3 &= \begin{vmatrix} \dot{\gamma}_{xx} & \dot{\gamma}_{xy} & \dot{\gamma}_{xz} \\ \dot{\gamma}_{yx} & \dot{\gamma}_{yy} & \dot{\gamma}_{yz} \\ \dot{\gamma}_{zx} & \dot{\gamma}_{zy} & \dot{\gamma}_{zz} \end{vmatrix}
 \end{aligned}$$

Algún significado físico puede ser atribuido a estos invariantes.

I_1 representa cambios en el volumen, este invariante es cero para un material de densidad constante de acuerdo con la ecuación de continuidad (ver apéndice A). El segundo invariante, I_2 , representa una rapidez de deformación promedio que incluye a todos los componentes del tensor rapidez de deformación, y es el invariante más importante para los propósitos de la ecuación constitutiva. Finalmente I_3 es cero en ausencia de rapidez de deformación provenientes de esfuerzo de tensión o asociadas con el cambio de volumen de un cuerpo, y puede por lo tanto ser considerado como una medida de la importancia de la deformación normal en un flujo en particular.

Como ha sido discutido anteriormente, las deformaciones involucradas en el procesamiento de polímeros son frecuentemente difíciles de analizar. Generalmente en estos casos, el flujo es inestable en el tiempo y el espacio, al igual que puede ser de dos o tres dimensiones, y comúnmente no isotérmico. Este comportamiento contrasta severamente al del mundo normal del laboratorio de Reología, el cual descansa principalmente en el flujo isotérmico, unidireccional y estable con el tiempo y la posición. Como un punto de partida para el análisis del proceso uno debe adaptar apropiadamente el flujo del proceso con el flujo del laboratorio y predecir su funcionamiento basado en la respuesta que se tenga del laboratorio. Los dos campos de flujo de mayor importancia en el procesamiento son el flujo cortante

simple y el flujo elongacional simple.

Un flujo de corte simple está definido cuando la velocidad v_1 es una función, a lo más, del tiempo y de x_2 , una coordenada perpendicular a la dirección del flujo. Para el caso del flujo cortante simple de un fluido homogéneo e incomprensible a régimen estacionario, la distribución de velocidades o campo de flujo (ver apéndice A) está dado por:

$$v_1 = \dot{\gamma} x_2 ; \quad v_2 = v_3 = 0$$

donde:

$\dot{\gamma}$ representa la magnitud de la rapidez de deformación, ésta es un escalar.

A lo largo de todo este trabajo, el subíndice "1" indicará la dirección del componente de velocidad, mientras que el "2" la dirección a lo largo de la cual cambia la velocidad. Finalmente el subíndice "3" indicará la dirección neutral.

El tensor rapidez de deformación de este tipo de flujo tiene únicamente dos componentes diferentes de cero (ver definición en el apéndice A).

$$\dot{\gamma}_{ij} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ha sido demostrado (25, pág. 140) que para una clase muy general de fluidos (también llamados fluidos simples) existen a lo más tres funciones materiales que caracterizan la respuesta del fluido en flujo de corte simple. Si los campos de flujo y de esfuerzo son independientes del tiempo, entonces es posible demostrar (25, pág. 140) que a lo más tres combinaciones independientes de los componentes del tensor de esfuerzos pueden ser medidos.

$$\begin{aligned} \tau_{12} &= \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \\ \tau_{11} - \tau_{22} &= \psi_1(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2 = N_1(\dot{\gamma}) \\ \tau_{22} - \tau_{33} &= \psi_2(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}^2 = N_2(\dot{\gamma}) \end{aligned}$$

donde $\eta(\dot{\gamma})$ es el coeficiente de viscosidad generalizada, o aparente o dependiente de la rapidez de deformación. $\psi_1(\dot{\gamma})$ y $\psi_2(\dot{\gamma})$ son conocidos, respectivamente, como el primer y segundo coeficiente de esfuerzos normales. N_1 y N_2 son conocidas, respectivamente, como la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales. N_1 está asociada con el efecto Weissenberg y con el hincharse del extruido que sale de un tubo capilar. La magnitud de N_1 refleja tales fenómenos. Por mediciones experimentales (25) se ha determinado que N_1 es negativa. Mientras que N_2 es pequeña y positiva y tiende a cero (Hipótesis de Weissenberg). Al igual que la viscosidad dependiente de la deformación, $\psi_1(\dot{\gamma})$ y $\psi_2(\dot{\gamma})$ son llamadas funciones materiales. Estas últimas dependen únicamente del fluido en particular y no del flujo en particular.

Para un fluido Newtoniano, $\eta(\dot{\gamma})$ es una constante y N_1 y N_2 son cero.

Para un fluido viscoelástico se tiene:

$$\eta(\dot{\gamma}) \rightarrow \eta_0; \quad N_1(\dot{\gamma}) \rightarrow 0; \quad N_2(\dot{\gamma}) \rightarrow 0$$

cuando $\dot{\gamma} \rightarrow 0$

donde:

η_0 es una constante conocida como viscosidad límite a bajas rapidez de deformación.

La última relación implica que todos los líquidos elásticos se comportarán como líquidos Newtonianos a muy bajas rapidez de deformación. Los esfuerzos normales se manifestarán cuando los términos cuadráticos del tensor rapidez de deformación no sean despreciables y el esfuerzo cortante

deje de ser una función lineal de $\dot{\gamma}$.

En el caso de que un material sea sometido a una deformación periódica, como es el caso de una deformación sinusoidal simple, definida por:

$$\gamma = \gamma_0 \text{ Sen } (\omega t)$$

donde:

γ_0 es la amplitud máxima de la deformación.

ω es la frecuencia angular expresada en radianes/segundo.

t es el tiempo.

La rapidez de deformación es también una función periódica del tiempo y está dada por:

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \text{ Cos } (\omega t) = \dot{\gamma}_0 \text{ Cos } (\omega t)$$

Por tanto, el flujo cortante unidireccional oscilatorio de pequeña amplitud de deformación estará representado por:

$$v_1 = (\dot{\gamma}_0 \text{ Cos } (\omega t)) X_2 ; v_2 = v_3 = 0$$

donde la amplitud máxima de la rapidez de deformación $\dot{\gamma}_0$ es lo suficientemente pequeña para que los términos cuadráticos o de orden superior de la expresión dada anteriormente para el tensor de esfuerzos sean despreciables.

Si un sólido de Hooke se somete a una deformación sinusoidal, su ecuación reológica, $\tau = G \gamma$, demuestra que el esfuerzo y la deformación están en fase. Se puede demostrar (ver apéndice B) que en un sólido Hookeano, sujeto a una deformación que varía sinusoidalmente con el tiempo, no hay disipación de energía, ni energía neta almacenada en un ciclo completo.

Si un fluido Newtoniano se sujeta a una deformación sinusoidal, su ecuación reológica, $\tau = -\mu \dot{\gamma}$, demuestra que el esfuerzo es también una función sinusoidal del tiempo pero está exactamente a 90° defasado con la deformación. El esfuerzo y la rapidez de deformación, sin embargo, están en fase. La

energía total disipada en un ciclo completo (ver apéndice B) es $-\pi \mu_w \dot{\gamma}_0^2$. Debido a que un flujo viscoso es un proceso irreversible, esta energía aparecerá como calor en el material.

Si un material viscoelástico se somete a una deformación sinusoidal, el esfuerzo, en general, no estará en fase, ni a 90° fuera de fase con la deformación. La correspondiente distribución de esfuerzos para los materiales viscoelásticos puede escribirse en la siguiente forma (26):

$$\tau_{xz} = \gamma_0 w \left(\eta^1 \cos(\omega t) + \frac{G'}{w} \sin(\omega t) \right)$$

donde η^1 y G' son funciones de la frecuencia angular w . η^1 es comúnmente llamada viscosidad dinámica y G' el módulo elástico o de rigidez dinámica. Esta terminología ha sido sugerida, debido a las situaciones clásicas de los extremos. Por ejemplo, en un líquido Newtoniano, el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación, de tal forma que $G' = 0$ y η^1 es simplemente el coeficiente de viscosidad. Mientras que para un sólido elástico, el esfuerzo es proporcional a la deformación de modo que $\eta^1 = 0$ y G' es el módulo de rigidez constante.

Se define a la viscosidad compleja, η^* , como

$$\eta^* = \eta^1 - i \eta^{11}$$

y al módulo complejo de corte como

$$G^* = G' + i G''$$

se puede demostrar (ver apéndice B) que

$$\eta^1 = G'' / w = (\tau_0 / \dot{\gamma}_0) \sin \delta$$

$$\eta^{11} = G' / w = (\tau_0 / \dot{\gamma}_0) \cos \delta$$

y

$$\eta^* = \eta^1 - i \frac{G'}{w}$$

donde:

τ_0 es la amplitud máxima del esfuerzo de corte.

δ es el ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación o ángulo de pérdida mecánica del material.

La tangente del ángulo de pérdida mecánica, $\text{Tan } \delta$, relaciona a la parte real e imaginaria de la viscosidad y módulo complejos de la siguiente forma (ver apéndice B).

$$\text{Tan } \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta^1}{\eta^{11}}$$

G' representa a la porción del componente en donde el esfuerzo está en fase con la deformación y está asociada con la energía almacenada en flujo. Es también conocida como módulo de almacenamiento y caracteriza a las propiedades elásticas del material.

G'' representa a la porción del componente en el cual el esfuerzo no está en fase con la deformación y está asociada con la disipación de energía. G'' es conocida como módulo de pérdida.

Por tanto el comportamiento viscoelástico de un material, cuando se somete a un esfuerzo cortante simple, se explica en término de la energía, la cual parte se almacena elásticamente, esto es, varias partes del sistema se deforman a nuevas posiciones de no equilibrio en relación de unas con otras, pero el resto de la energía se disipa como calor, esto es, varias partes fluyen a nuevas posiciones relativas en equilibrio.

INSTRUMENTOS REOLÓGICOS

Diversos tipos de instrumentos reológicos pueden ser usados para investigar el comportamiento que tienen los polímeros fundidos en flujo. Estos pueden ser clasificados, de acuerdo a la cinemática de su flujo, en instru-

mentos de flujo cortante simple e instrumentos de flujo elongacional. Una discusión amplia de los fundamentos y características de estos instrumentos es hecha por White (17), Walters (26), Dealy (28) y Bird (25).

Muchos de los instrumentos reológicos de flujo cortante simple, son capaces de medir las propiedades reológicas como una función de la temperatura y de la rapidez de deformación. Estos instrumentos se pueden clasificar en dos grandes grupos. Ellos son: Reómetros rotacionales y Reómetros capilares.

Los reómetros rotacionales son los más versátiles dado que, acoplados con una geometría adecuada, permiten la medición de las funciones viscométricas y viscoelásticas de los materiales. Empleando una geometría de cono y plato es posible medir las tres funciones viscométricas asociadas con el flujo de corte simple (25, 26).

i) Viscosidad $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_{12}}{\dot{\gamma}}$

ii) Primera diferencia de Esfuerzos Normales

$$N_1(\dot{\gamma}) = \tau_{11} - \tau_{22}$$

iii) Segunda diferencia de Esfuerzos Normales

$$N_2(\dot{\gamma}) = \tau_{22} - \tau_{33}$$

Así mismo, con esa geometría de cono-plato o usando la técnica de discos paralelos, y para una deformación de corte de tipo oscilatorio es posible medir adicionalmente las siguientes propiedades viscoelásticas (Rheometrics Viscoelastic Tester. Laboratorio de Ingeniería Química. DEPg.

FACULTAD DE QUIMICA. UNAM):

- i) Módulo de almacenamiento, $G'(\omega)$
- ii) Módulo de pérdida, $G''(\omega)$
- iii) Módulo complejo de corte, $G^*(\omega)$

iv) Tangente de pérdida mecánica, $\tan \delta$

v) Viscosidad compleja, $\eta^*(\omega)$

El conjunto de todas estas propiedades permiten determinar el comportamiento de un material viscoelástico sujeto a una deformación de corte simple.

A pesar de que los reómetros rotacionales son muy versátiles presentan en gran medida que la gran desventaja de que sus mediciones, se llevan a cabo dentro de intervalos de deformaciones bajas. Desde el punto de vista del procesamiento de polímeros esta es una restricción importante ya que la práctica industrial se desarrolla dentro de situaciones en las cuales las deformaciones son grandes.

Los reómetros capilares, ayudan a resolver en parte el problema ya que son capaces de operar a deformaciones mayores; sin embargo, con excepción del reómetro de boquillas de placas paralelas (slit), únicamente son capaces de medir la viscosidad.

Debido a tales limitaciones experimentales y el hecho de que los efectos viscoelásticos originados a altas deformaciones de corte ($10-10000 \text{ s}^{-1}$) juegan un papel importante en la gran mayoría de las operaciones de procesamiento de polímeros, es importante contar con métodos alternativos y complementarios para el cálculo de propiedades reológicas como es el caso del uso de ecuaciones constitutivas apropiadas. Cabe recordar que las ecuaciones constitutivas caracterizan al fluido en cualquier flujo.

REOMETRO CAPILAR (INSTRON)^{26, 28, 31-36}

Un tipo muy común de instrumentos para el estudio del comportamiento reológico de los polímeros fundidos es el reómetro capilar.

Como se muestra en la figura 1, un polímero líquido es forzado mediante un pistón a pasar desde un compartimiento superior a través de un capilar. El flujo volumétrico del polímero fundido que pasa por el capilar a una determinada caída de presión es la medida básica usada para calcular la viscosidad.

El reómetro capilar es un instrumento de fácil manejo debido a que tanto la temperatura de prueba como la presión ejercida sobre el cilindro superior son fácilmente controlables, además de la sencillez con la que se introduce la muestra. Estas consideraciones son importantes ya que muchos polímeros fundidos son tan viscosos que sólo se vacían fácilmente a temperaturas altas. La rapidez de deformación y la geometría del flujo son similares a las condiciones encontradas en los procesos de moldeo por compresión, prensado en calandria, extrusión y moldeo por inyección. Los rangos de rapidez de deformación típicos son (32):

Moldeo por compresión	$\dot{\gamma} = 1 \text{ a } 10 \text{ s}^{-1}$
Prensado en calandria	$\dot{\gamma} = 10 \text{ a } 10^2 \text{ s}^{-1}$
Extrusión	$\dot{\gamma} = 10^2 \text{ a } 10^3 \text{ s}^{-1}$
Moldeo por inyección	$\dot{\gamma} = 10^3 \text{ a } 10^4 \text{ s}^{-1}$

Además de la viscosidad, algunos indicios de la elasticidad del polímero se encuentran con el hinchamiento del extruido en el dado. Y finalmente

te, los factores que afectan a la textura de la superficie del extruido y el fenómeno de fractura también pueden ser estudiados.

La principal desventaja de un reómetro capilar es el hecho que la rapidez de deformación no sea constante, sino que varía transversalmente en el capilar. Otra desventaja es también el hecho de que se necesita hacer un determinado número de correcciones para alcanzar valores absolutos de la viscosidad.

Las principales ecuaciones pertenecientes a el reómetro capilar para fluidos Newtonianos (ver apéndice C) son:

$$\tau_w = \frac{(-\Delta P) R}{2L} \quad \text{Ec. 1}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{(-\Delta P) R}{2L \eta} = \frac{4\bar{v}}{R} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad \text{Ec. 3}$$

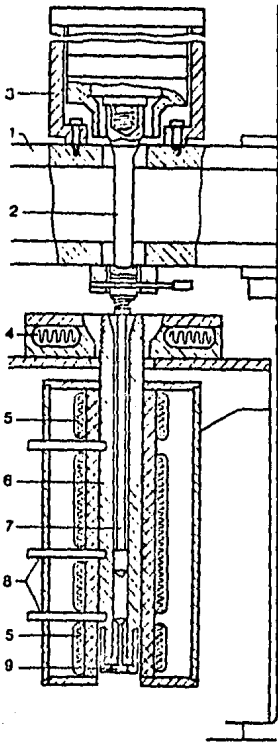
$$\eta = \frac{\pi R^4 (-\Delta P)}{8LQ} \quad \text{Ec. 4}$$

donde:

$$Q = V/t = \bar{v} \pi R^2$$

$$\bar{v} = \frac{(-\Delta P) R^2}{8L \eta}$$

En estas ecuaciones, η es la viscosidad; R es el radio del capilar de longitud L ; Q es el flujo volumétrico a través del capilar, bajo una caída de presión $-\Delta P$; V es el volumen total del fluido extruido en un intervalo de tiempo t , y $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación $d\dot{\gamma}/dt$; $\dot{\gamma}_w$ es la rapidez de deformación medida en la pared del capilar; τ_w es el esfuerzo cortante en la pared y \bar{v} es la velocidad promedio a lo largo de la sección transversal del capilar.



- 1.- Cruceta
- 2.- Cabezal
- 3.- Dispositivo de fuerza
- 4.- Calentadores anulares
- 5.- Calentadores
- 6.- Cilindro
- 7.- Pistón
- 8.- Termopares
- 9.- Capilar

Fig. 1

Diagrama esquemático del Reómetro Capilar Instron. Laboratorio de pruebas mecánicas del IIM. UNAM.

Las características del flujo en un capilar se muestran en la figura 2. Las líneas sólidas corresponden a fluidos Newtonianos, mientras que las punteadas son típicas de fluidos no Newtonianos.

Como se demuestra en el apéndice C, el esfuerzo cortante se puede determinar midiendo la presión en dos posiciones axiales de la pared, ambas en regiones de flujo bien desarrolladas. Sin embargo, un procedimiento más común es medir la presión ejercida, P_d , en la parte superior de recipiente

y suponer que la presión de salida del capilar es igual a la presión ambiental, P_a , todos estos parámetros se encuentran esquematizados en la figura 3.

Si la presión ejercida a través de un pistón es producida por medio de una carga controlada, F_d , ésta última estará relacionada con la presión, si la fricción entre el pistón y el recipiente es despreciable, de la siguiente forma:

$$P_d = \frac{F_d}{\pi R_p^2}$$

Por tanto la caída de presión $-\Delta P$ en la ecuación 1, será reemplazada por la diferencia de presiones ($P_d - P_a$), o simplemente por P_d para el caso de muestras fundidas, ya que P_d generalmente es mucho mayor que P_a . Sin embargo, es claro que esta caída de presión en la pared, no es la que uno observaría en un flujo completamente desarrollado en un capilar de longitud L . Por tanto, se necesita hacer algunas correcciones cuando usemos P_d para calcular τ_w .

Los efectos de superficie en la interfase pistón-fluido-pared, el flujo de un polímero a través del recipiente asociado a su correspondiente esfuerzo cortante y caída de presión, las pérdidas por energía cinética en la región cercana a la entrada del capilar y finalmente a los efectos elásticos a la salida del capilar son algunas de las razones por las que la presión ejercida, no es igual a la caída de presión en la pared que existiría en un flujo completamente desarrollado a través de un capilar de longitud L .

Dos correcciones son comúnmente aplicadas a los datos del capilar para obtener la viscosidad absoluta de fluidos poliméricos: la de Rabinowitsch y la de Bagley.

La ecuación de Rabinowitsch corrige la rapidez de deformación en la

pared para líquidos no newtonianos (apéndice C).

Se cambia la ecuación 2 a:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n + 1}{4n} \right)$$

$$n = \frac{d \log \tau_w}{d \log \dot{\gamma}_w}$$

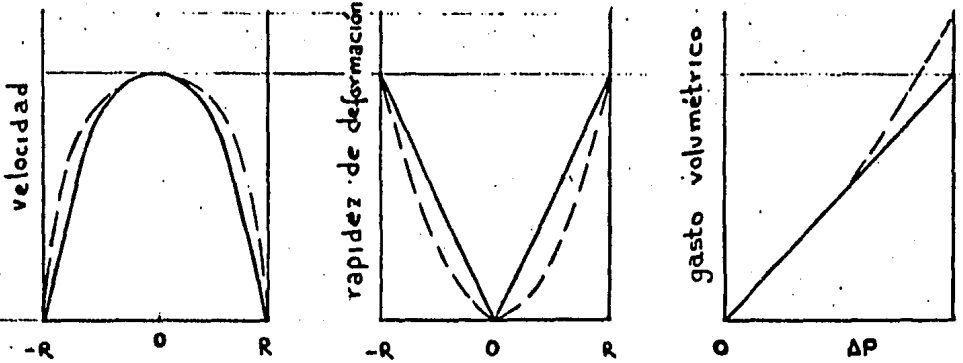


Fig. 2

Características del flujo en un capilar. Las líneas sólidas representan el comportamiento Newtoniano, mientras que las punteadas el no Newtoniano.

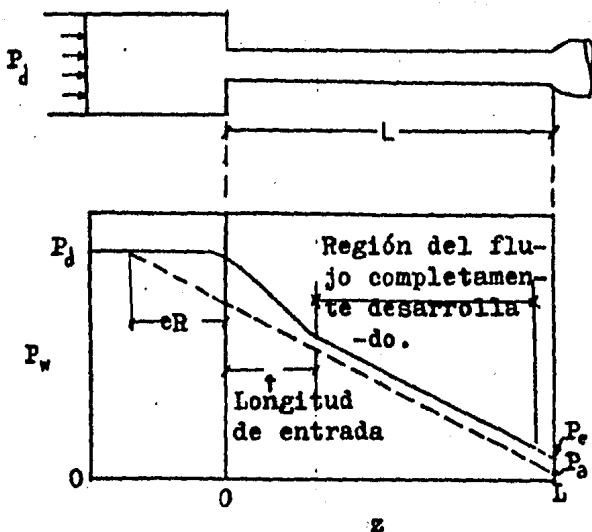


Fig. 3

Distribución de la presión en la pared para un flujo capilar.

El factor n es igual a 1 para fluidos Newtonianos, y es una constante para fluidos no Newtonianos si el líquido obedece a la ley de la potencia, en la cual el esfuerzo cortante depende de $\dot{\gamma}$ a la potencia n . De otra forma, n es una función de la rapidez de deformación.

La corrección de Bagley, es en esencia una corrección al esfuerzo cortante. Bagley considera a los efectos viscosos y elásticos que se presentan en la entrada del capilar, a través de un factor de corrección semejante al de la longitud equivalente en tuberías.

La longitud efectiva es más grande que la longitud verdadera. El

esfuerzo en la pared corregido es el siguiente:

$$\tau = \frac{P_d R}{2(L + eR)} = \frac{P_d}{2(L/R + e)} = \frac{P_d - P_0}{2L/R}$$

El factor de corrección e deberá ser independiente de la longitud del capilar, pero en general variará con L/R debido a la elasticidad del polímero fundido. La corrección de Bagley se determina midiendo la caída de presión ΔP , a rapidez de deformación constante para varias longitudes del capilar y extrapolando a una caída de presión cero. En la última expresión P_0 es la caída de presión correspondiente a un capilar de longitud cero, a una rapidez de deformación determinada.

García-Rejón (36) sugiere el siguiente procedimiento para obtener la corrección de Bagley:

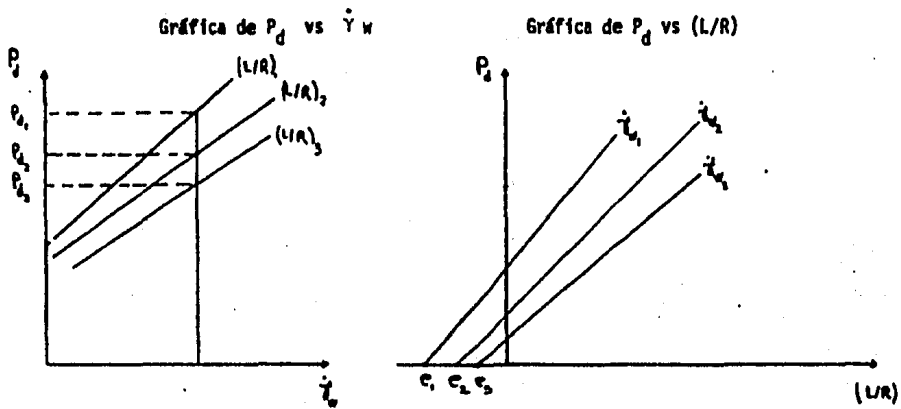
a) Para un capilar con una cierta relación de L/R, es medida la caída de presión y el gasto.

b) Por medio de la fórmula $\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3}$ se encuentran diferentes valores de $\dot{\gamma}_w$.

tes valores de $\dot{\gamma}_w$.

c) Se grafica P_d vs $\dot{\gamma}_w$ teniendo como parámetros, diferentes valores de L/R.

d) A partir de la gráfica de P_d vs $\dot{\gamma}_w$ se grafica ahora P_d vs (L/R) a diferentes valores de la rapidez de corte.



A partir de la gráfica de P_d vs (L/R) la intersección de las rectas de $\dot{\gamma}_w$ constante con el eje de L/R , nos dará el valor de e .

Procedimiento a seguir para obtener valores absolutos de las viscosidades de fluidos no-Newtonianos a partir de un redmetro capilar:

- 1.- Obtención de las gráficas de Bagley para determinar e .
- 2.- Corrección del esfuerzo cortante.

$$\tau_{wC} = \frac{P_d}{2(L/R + e)}$$

- 3.- Graficar $\log \tau_{wC}$ vs $\log \dot{\gamma}_w$ para obtener n .

- 4.- Usando la ecuación de Rabinowitsch corregir la rapidez de deformación en la pared.

$$\dot{\gamma}_{wC} = \frac{4Q}{\pi R^3} \frac{3n + 1}{4n}$$

- 5.- Calcular la viscosidad a partir de la siguiente relación:

$$n = \frac{\tau_{wC}}{\dot{\gamma}_{wC}}$$

DESARROLLO EXPERIMENTAL

MATERIALES:

Poliétileno de alta densidad, HDPE, (PADMEX 50003-PEMEX).

Poliestireno de alto impacto, PS, (PS 9840-POLIDESA).

MEZCLADO:

Las muestras a estudiar se preparan de dos formas distintas, una de ellas se mezcla manualmente y al azar a los componentes de la mezcla HDPE/PS y la otra es mediante un mezclador mecánico del tipo Banbury, el Rheomix-Haake.

El Rheomix-Haake es un dispositivo de mezclado intensivo interno, semejante al mezclador Banbury (figura 4), que nos provee un mezclado semejante, en condiciones de operación y acabado, a los equipos industriales de gran escala. Consiste, esencialmente, de una cámara de mezclado totalmente cerrada la cual está formada de dos cavidades cilíndricas con dos rotores en espiral, con una sección de alimentación del material, y émbolo, con una puerta para descargar el lote, así como de un sistema de control de temperatura y velocidad de operación de los rotores.

Los rotores dentro de las cavidades cilíndricas deforman al material dentro del espacio entre ellos mismos y entre las paredes de la cámara, debido a su giro en direcciones opuestas y velocidades lo suficientemente altas, los rotores proveen al sistema de una acción amasante, de corte, de despliegue y de compresión; además de mantener a la carga en constante circulación. El claro entre las dos secciones cilíndricas de la cámara y la compresión del émbolo ayudan a forzar aún más a la mezcla. Esta combinación de trabajo intensivo produce una muy alta homogeneidad en la mezcla.

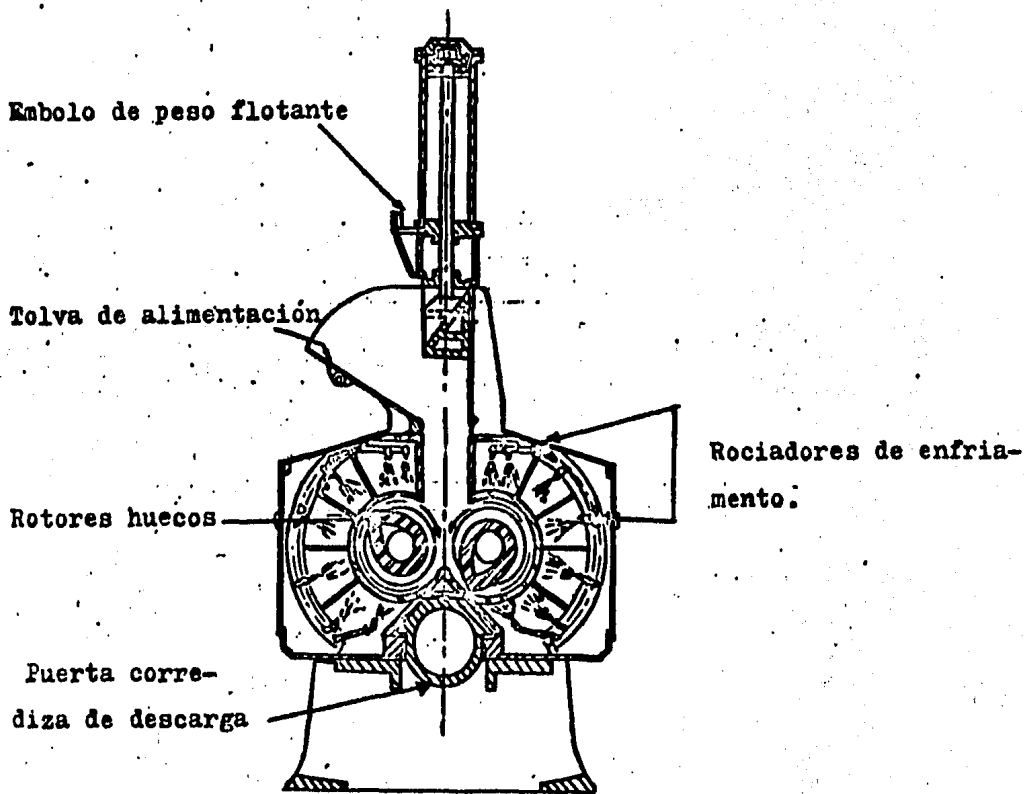


Figura 4.

Diagrama esquemático del Rheomix-Haake. Laboratorio de caracterización y procesado de polímeros. DPTO. de Polímeros, IIM. UNAM.

I.- Modo de operación del Rheomix-Haake:

1.- Instalación adecuada de las conexiones eléctricas.

2.- Apertura de la llave del aire.

3.- Encendido del equipo (botón de Main Power).

4.- Puesta a trabajar del motor durante 30 minutos para su estabilización:

a) Trabajando con 5 o 10 rpm.

b) Antes de ajustar la media hora poner a calentar las resistencias y seleccionar la temperatura de mezclado.

5.- Calibración del equipo y graficador:

a) Detenido del motor (botón de stop) y bajada del swicht a RUN.

b) Observar en la carátula de la derecha, los dígitos 0000, ajustar con ZERO AJUST hasta observarse a la izquierda de estos dígitos un guión intermitente. Luego poner el suicht a Calibrate y esperar que la carátula marque 10 000, si no sucede ésto se puede ajustar con SPAND ADJUST. Cuidar que el RANGE esté en 10/10 000.

6.- Teniéndose ya el mezclador a la temperatura deseada, se procede a la experimentación con las muestras.

II.- Condiciones experimentales de trabajo en el Rheomix-Haake utilizando mezclas poliméricas de HDPE/PS con composiciones de HDPE de 25, 50, 75% en peso y experimentadas con combinaciones de condiciones de operación a:

a) 20, 50 y 80 rpm.

b) 150, 190 y 230° C

III.- Técnicas usadas para las mezclas preparadas en el Rheomix-Haake:

a) Se selecciona la velocidad de prueba del rotor.

b) Se añade el HDPE en la cantidad adecuada.

c) Se pone a funcionar el cronómetro y graficador.

d) Se anotan periódicamente las observaciones del torque y de la temperatura que aparecen en las carátulas del mezclador.

e) Cuando el torque y la temperatura se estabilicen, aproximadamente a los 5 o 6 minutos,

f) agregar el PS junto con una pastilla de polietileno pigmentada, con el fin de observar el patrón de flujo en el mezclador.

g) Una vez estabilizada la temperatura y el torque, dejar mezclar por diez minutos más.

h) Repetir el paso d.

i) Una vez obtenida la muestra, es deseable que parte de ella se seccione en trozos pequeños, de tal forma su caracterización reológica en el reómetro capilar sea más sencilla, mientras que la otra se moldee en discos de 1 pulgada de diámetro, para ser caracterizada posteriormente en el reómetro rotatorio.

IV.- Técnicas usadas para la obtención de mezclas al azar:

-Condiciones experimentales-

MEZCLAS HDPE/PS

1.- Composición de HDPE; 0, 25, 50, 75 y 100% en peso.

2.- Temperatura; 190° C

3.- En un vaso de precipitados se pesa la cantidad requerida de HDPE para formar junto con el PS una mezcla in situ de la composición deseada. El peso total de la mezcla fue de 50 grs.

4.- La mezcla resultante es agitada manualmente y por espacio de tres minutos.

5.- Se adiciona una parte de esta mezcla, al recipiente cilíndrico

del Instron y la otra se moldea en discos de una pulgada de diámetro.

PROPIEDADES REOLOGICAS

a) Reómetro capilar Instron

Las curvas de flujo fueron determinadas con el reómetro capilar Instron, usando capilares de 0.050 pulgadas de diámetro con dos de longitud y uno de 0.06 pulgadas de diámetro con 4 de longitud, ambos con un ángulo de entrada de 90°. El método de Bagley fue empleado para corregir los datos de caída de presión debido a efectos de entrada y salida, y la ecuación de Weissenberg-Rabinowitsch fue usada para calcular la rapidez de deformación real en la pared del capilar.

Condiciones de operación

Relación L/D de los capilares usados	20, 40, 60
Temperatura de prueba	190° C
Velocidad de la cruceta (mm/min);	0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100
Velocidad del panel graficador	1 cm/min.

Procedimiento de operación

- 1.- Se selecciona un capilar de relación L/D conocida, el cual se adapta a la parte inferior del recipiente cilíndrico del sistema.
- 2.- Poner a calentar las resistencias eléctricas hasta que se alcance la temperatura deseada y se mantenga constante.
- 3.- Calibrar los dispositivos de medida, graficador, seguros, etc.
- 4.- Seleccionar la velocidad del papel y de la cruceta.
- 5.- Agregar la muestra a la cámara cilíndrica.
- 6.- Poner el pistón en la pared inferior de la cruceta.

7.- Poner a funcionar el sistema.

8.- Observar si la muestra extruida tienen un engrosamiento en la salida del dado del capilar.

9.- Repetir con la misma muestra 1, 5, 6, 7, 8.

b) Reómetro analizador de Viscoelasticidad

El Rheometrics Viscoelastic Tester ** fue usado para obtener el módulo de almacenamiento (G'), la viscosidad dinámica (η') y la tangente de pérdida mecánica ($\tan\delta$) como una función de la frecuencia a 190° C usando la técnica de discos paralelos en flujo oscilatorio.

** En el apéndice D se da una descripción del Rheometrics VET

Condiciones de operación del Rheometrics Viscoelastic Tester.

Las pruebas se hicieron usando la forma opcional de cobertura de frecuencia (FREQ SWP), las condiciones establecidas en todos los casos, usando platos paralelos de 25.0 mm., fueron:

LAST DATA POINT	100
DELTA	8
GAP	2 mm
FREQ	0.1 rad/s
STRAIN	10 %
TEST	1
TEMP COMMAND	190° C

ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Las mezclas estudiadas en esta tesis se describen en la tabla 1. Las propiedades reológicas obtenidas experimentalmente, en el reómetro capilar Instron y en el reómetro oscilatorio Rheometrics, junto con los resultados numéricos obtenidos a partir de los modelos propuestos para el cálculo de la viscosidad de mezcla y los de la comparación de las diferentes viscosidades de mezcla aparecen en el apéndice E.

Tabla 1

Muestra No.	Concentración (%HDPE)	RPM	Temperatura (°C)
1	25	80	230
2	50	80	230
3	75	80	230
4	25	20	190
5	50	20	190
6	75	20	190
7	25	50	190
8	50	50	190
9	75	50	190
10	25	80	190
11	50	80	190
12	75	80	190
13	25	80	150
14	50	80	150
15	75	80	150
16	25	Azar	190
17	50	Azar	190

Muestra No.	Concentración (% HDPE)	RPM	Temperatura (°C)
18	75	Azar	190
19	100	Azar	190
20	0	Azar	190

METODOLOGIA DEL ANALISIS

Los diferentes efectos a investigar, serán estudiados de la siguiente manera:

1.- El efecto del tipo de mezclado y la composición, a temperatura constante, sobre las propiedades reológicas será estudiado a través de la comparación de las diferentes propiedades medidas de las siguientes muestras:

10 - 16

a) 11 - 17

12 - 18

En el reómetro capilar, determinando los reogramas (τ_{w_c} vs $\dot{\gamma}_{w_c}$)

para estos sistemas y estableciendo los parámetros adecuados de una ecuación constitutiva y apropiada, como lo es la ley de la potencia, para obtener la curva de flujo (η vs $\dot{\gamma}$) de estos sistemas y posteriormente la curva viscosidad-composición a rapidez de deformación constante.

10 - 16

b) 11 - 17

12 - 18

En el viscoelastic Tester, para obtener las curvas de viscosidad dinámica-composición, módulo de almacenamiento-composición manteniendo a la frecuencia angular como parámetro. También analizará la dependencia de la viscosidad dinámica, módulo de almacenamiento y la tangente de pérdida mecánica como una función de la frecuencia angular, teniéndose ahora como parámetro a la composición.

La comparación de las diferentes viscosidades, η y η^1 , obtenidas experimentalmente para estos sistemas con las predichas a partir de los modelos reportados en la literatura para el cálculo de la viscosidad de mezcla de dos polímeros fundidos, nos permitirá establecer algunas posibles relaciones entre nuestros sistemas y los fundamentos de dichos modelos. La extensión de dicha relación será complementada con las demás propiedades reológicas.

2.- El efecto de la temperatura de mezclado sobre las propiedades viscoelásticas de las mezclas, medidas a una temperatura de referencia de 190° C, será estudiado mediante la comparación de las siguientes muestras:

1 - 1 - 13

2 - 11 - 14

3 - 12 - 15

obteniendo las curvas de; viscosidad dinámica-composición, módulo elástico-composición, a 150, 190 y 230° C manteniendo a la frecuencia angular como parámetro. Además se obtendrán las curvas de viscosidad dinámica, módulo de almacenamiento y tangente de pérdida mecánica como una función de la frecuencia angular, teniéndose ahora como parámetro a la composición.

La comparación de la viscosidad dinámica, η^1 , obtenida experimentalmente para estos sistemas con las predichas a partir de los modelos reportados en la literatura, a 190° C, para el cálculo de la viscosidad de mezcla de dos polímeros fundidos, permitirá establecer relaciones entre nuestros sistemas y los fundamentos de modelos ya reportados a la literatura los cuales se discuten a continuación. La extensión de dicha relación será complementada con las demás propiedades reológicas.

3.- El efecto de la intensidad del mezclado mecánico sobre las

propiedades reológicas, a 190° C, se estudia mediante la comparación de las siguientes muestras:

4 - 7 - 10

5 - 8 - 11

6 - 9 - 12

obteniendo las curvas de: viscosidad dinámica-composición, módulo elástico-composición, a 20, 50 y 80 rpm, manteniendo a la frecuencia angular y la temperatura (190° C) como parámetros. Además se obtendrán las curvas de viscosidad dinámica, módulo de almacenamiento y tangente de pérdida mecánica como una función de la frecuencia angular, teniéndose ahora como parámetro a la composición.

La comparación de la viscosidad dinámica, η^1 , obtenida experimentalmente para estos sistemas con las predichas a partir de modelos reportados en la literatura, a 190° C, para el cálculo de la viscosidad de mezcla de dos polímeros fundidos, permitirá establecer relaciones entre nuestros sistemas y los fundamentos de dichos modelos. La extensión de dichas relaciones será complementada con las demás propiedades reológicas.

MODELOS REPORTADOS EN LA LITERATURA PARA EL CALCULO DE LA VISCOSIDAD DE MEZCLA DE DOS POLIMEROS FUNDIDOS

Algunos de los modelos reportados en la literatura para el cálculo de la viscosidad de mezcla de dos polímeros fundidos, y los más relevantes a los experimentos aquí indicados, serán presentados aquí de una forma resumida. Ellos son:

MODELO 1. Aditividad³⁹

La aditividad, a esfuerzo cortante (o rapidez de deformación) constante, se expresa mediante la ecuación: $\eta = \eta_1 c_1 + \eta_2 c_2$

donde η_1 , η_2 y η representan los valores de viscosidad para los componentes 1 y 2 y de la mezcla respectivamente; c_1 y c_2 son las fracciones peso de los componentes de la mezcla.

La aditividad puede ser considerada como el mezclado de los componentes a nivel molecular (i.e., compatibilidad total) probando así que las interacciones moleculares entre las cadenas del tipo 1-2 son idénticas. En aquellos casos en donde el mezclado no cause el establecimiento de interacciones 1-2 más fuertes que aquellas entre macromoléculas iguales, o la alteración de la densidad de empaque de la cadena, los valores de la aditividad son los únicos valores máximos.

MODELO 2. La regla de la suma logarítmica.⁴⁰

Para mezclas de polímeros homólogos, la viscosidad es frecuentemente calculada con la regla de la suma logarítmica:

$$\log \eta = \sum_i c_i \log \eta_i$$

donde η_i y η son respectivamente la viscosidad del componente i y de la mezcla; c_i es la fracción peso del i -ésimo componente.

MODELO 3. Modelo de Christov

Christov (41) propuso para la mezcla de polímeros homólogos la siguiente dependencia semiempírica:

$$\eta^\alpha = \sum_i c_i \eta_i^\alpha$$

cuya dependencia de η con α se deriva de la suposición de que

$$\bar{M}_w = \sum_i c_i (\bar{M}_w)_i$$

y además

$$\eta = K \bar{M}_w^a$$

donde K es una constante, \bar{M}_w es el peso molecular promedio en peso y a es

igual a 1 o 3.4 si nos encontramos por abajo o por arriba del peso molecular de entrecruzamiento, respectivamente. Si es así, se espera que $\alpha = 1/a$. Experimentalmente α es un parámetro empírico de ajuste ($0.01 \leq \alpha \leq 0.57$).

MODELO 4. Modelo de Lees (42)

En este modelo se considera a una serie de capas paralelas en una región de esfuerzo de corte τ constante. La rapidez de deformación promedio para la fase A y B es

$$\dot{\bar{\gamma}} = \phi_A \dot{\gamma}_A + \phi_B \dot{\gamma}_B$$

Expresando a la rapidez de deformación local $\dot{\gamma}_i$ como la razón del esfuerzo cortante y la viscosidad η_i y a $\dot{\bar{\gamma}}$ como la razón de τ y la viscosidad promedio del sistema η se obtiene la siguiente relación

$$1/\eta = \phi_A/\eta_A + \phi_B/\eta_B$$

donde ϕ_A , ϕ_B son las fracciones volumétricas de los componentes A y B en la mezcla.

Esta última ecuación fue primeramente aplicada a los polímeros fundidos por Hayashida. Heitmiller también la usó cambiando las fracciones volumétricas por las fracciones en peso de los componentes de la mezcla.

El modelo de Lees se ajusta a aquellas mezclas cuyos componentes retienen su individualidad y producen interacciones 1-2 más débiles que las interacciones 1-1. Por lo tanto las viscosidades calculadas representan valores mínimos, en ausencia de deslizamientos interfaciales u otros fenómenos interfaciales en el caso de mezclas de homopolímeros (39). En el caso de mezclas poliméricas multifásicas que exhiben una fuerte desviación negativa de la viscosidad, se ha propuesto un mecanismo explicativo, similar al modelo de Lees, en el cual el deslizamiento y la falta de adhesión de los dominios juegan un papel importante. Lin (43) derivó la siguiente ecuación, suponiendo

un flujo laminar de capas concéntricas en un capilar con un esfuerzo de corte dependiente de un parámetro de deslizamiento:

$$1/\eta = \beta \sum_i w_i / \eta_i ; \quad i=1,2$$

$$\beta = 1 + L (w_1 w_2)^{\frac{1}{2}} ; \quad L = - \beta_{12} / \sigma_w$$

donde

η es la viscosidad efectiva de mezcla.

β_{12} es un factor característico de deslizamiento de la mezcla.

σ_w es el esfuerzo cortante en la pared.

Los valores del parámetro L para las mezclas investigadas por el autor variaban de 0,3 a 1,6.

Esta ecuación no deberá usarse para sistemas con:

- i) solubilidad parcial
- ii) cambio de morfología o transición de fase.

MODELO 5. Modelo de Takayanagi

Una aproximación general, para describir la dependencia de las propiedades de un sistema de dos fases con la composición, es la hecha por Takayanagi y Uremura (44) mediante el análisis del comportamiento de modelos mecánicos simples, hechos con resortes y amortiguadores. Con tal aproximación se puede obtener por ejemplo, la siguiente ecuación para la viscosidad de mezcla, en la cual "gotas de un polímero se distribuyen en otro conocido como fase continua"

$$\frac{\eta}{\eta_1} = \frac{3 \eta_1 + 2 \eta_2 - 3(\eta_1 - \eta_2) \phi_2}{3 \eta_1 + 2 \eta_2 + 2(\eta_1 - \eta_2) \phi_2}$$

donde

ϕ_2 es la fracción volumétrica de las partículas de la fase dispersa.

Es importante señalar que esta teoría no especifica las condiciones de inversión de fases, i. e., el valor crítico de ϕ_2 al cual la asignación de los

Índices de la fórmula de $\eta(\phi_2)$ deben ser cambiados, ya que la fase dispersa puede considerarse arbitrariamente, suponiendo que el componente más viscoso se encuentre en la fase dispersa (siempre y cuando el contenido de la fase sea menor del 30%) y viceversa. Por tanto, en este modelo se intuye que el valor de la viscosidad no depende solamente de las propiedades originales de los componentes, sino también del modo de su dispersión.

MODELO 6. Modelo de Kandyrin

Kandyrin (45) propuso una ecuación empírica, que adolece de las mismas desventajas del modelo de Takayanagi, ésta es

$$\log \eta = \phi_2^2 \log \eta_2 + (1 - \phi_2^2) \log \eta_1$$

MODELO 7. Límites de Hashin

Hashin, (46,51) usando principios variacionales, obtuvo los siguientes límites para la viscosidad de mezcla de fluidos Newtonianos:

Límite superior:

$$\eta = \eta_2 + \frac{\phi_1}{1/(\eta_1 - \eta_2) + 2\phi_2/5\eta_2}$$

Límite inferior:

$$\eta = \eta_1 + \frac{\phi_2}{1/(\eta_2 - \eta_1) + 2\phi_1/5\eta_1}$$

Para fluidos No-Newtonianos el coeficiente 2/5 en el denominador tiene que ser reemplazado por 1/2

RESULTADOS EXPERIMENTALES

EFFECTO DEL PROCEDIMIENTO DE MEZCLADO Y DE LA COMPOSICION SOBRE LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE LA MEZCLA POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD-POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HDPE/PS)

A.- FLUJO EN CAPILARES. REOMETRO CAPILAR INSTRON.

Las figuras 9, 10 y 11 muestran que la gráfica logarítmica del esfuerzo de corte corregido en la pared contra la rapidez de deformación corregida en la pared puede ser representada por una línea recta en un amplio rango de rapidez de deformación ($10 < \dot{\gamma}_{w_c} < 10^3 \text{ s}^{-1}$). Lo cual sugiere el uso de la siguiente ecuación reológica, para fluidos Newtonianos generalizados, conocida como Ley de la Potencia:

$$\tau_{w_c} = \eta(T, \dot{\gamma}_{w_c}) \dot{\gamma}_{w_c}$$

donde

$$\eta(T, \dot{\gamma}_{w_c}) = \eta^{\circ} \frac{\dot{\gamma}_{w_c}^{\circ}}{\dot{\gamma}_{w_c}} \exp \left[- \frac{E_{\dot{\gamma}}}{R T^{\circ}} \left(- \frac{T}{T^{\circ}} - 1 \right) \right]$$

T° representa a la temperatura de referencia

$\dot{\gamma}^{\circ}$ es la rapidez de deformación de corte de referencia = 1 s^{-1}

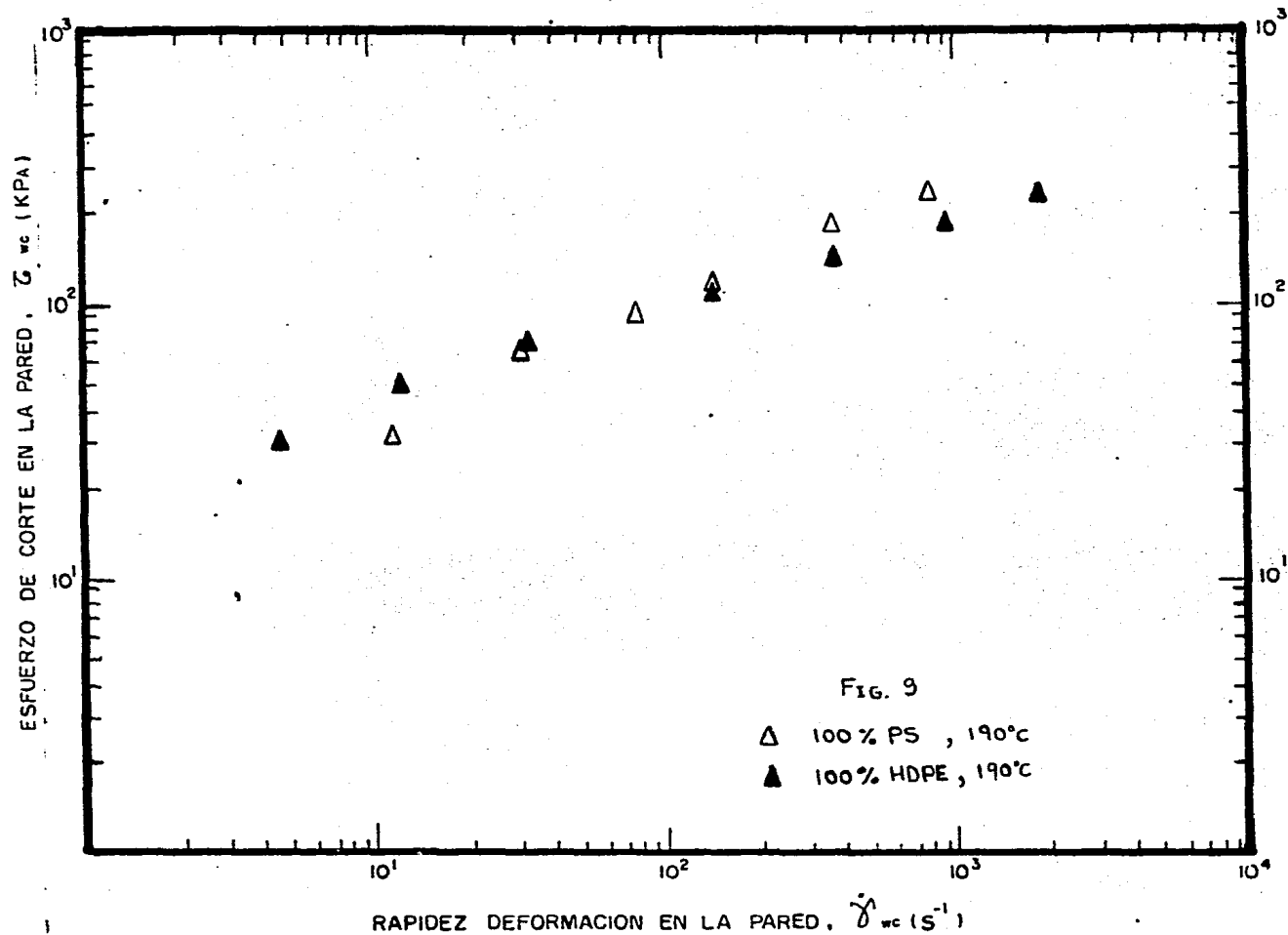
η° es la viscosidad estacionaria a $\dot{\gamma}_{w_c}^{\circ}$

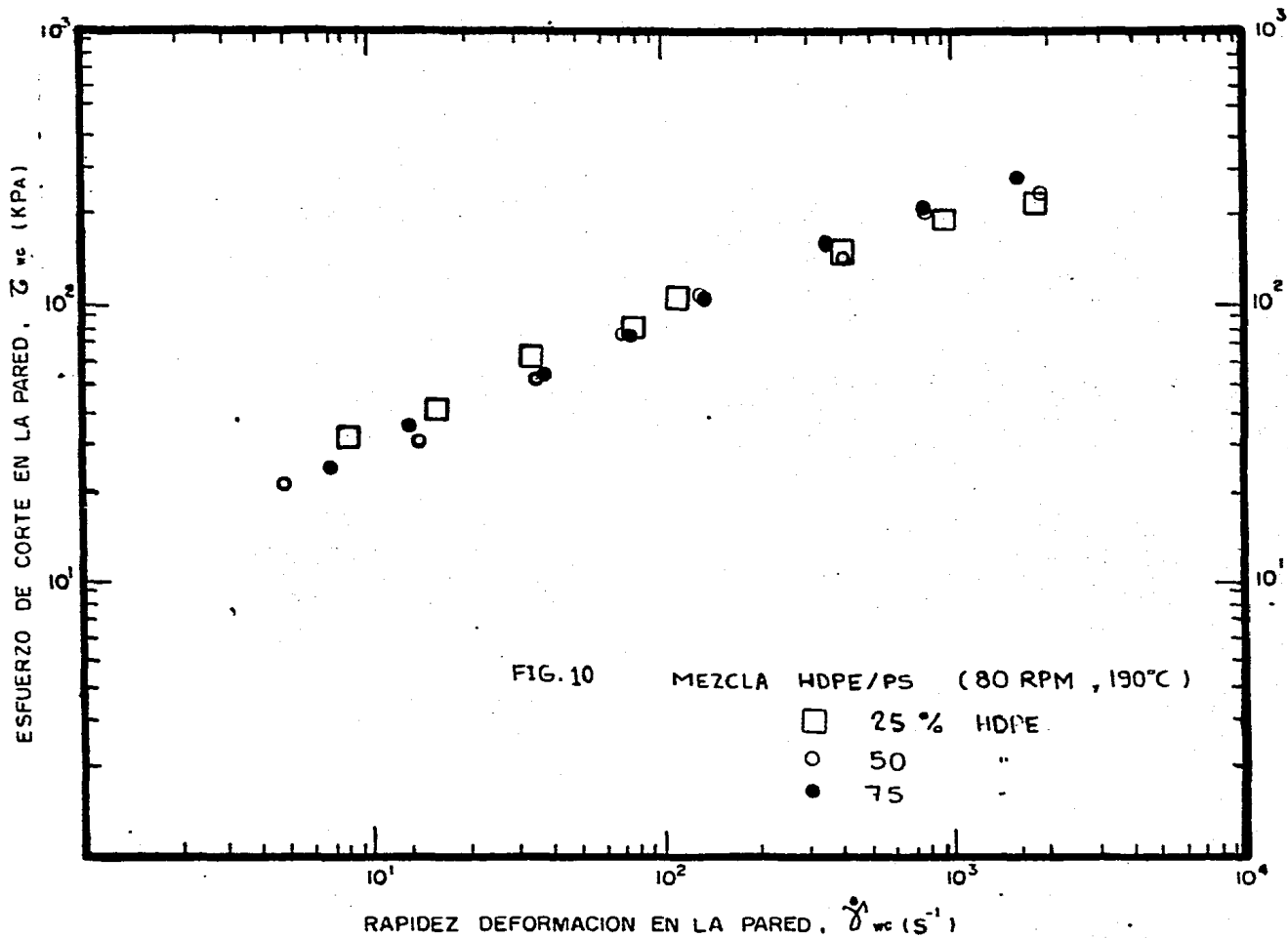
n es el índice de flujo o de adelgazamiento al corte

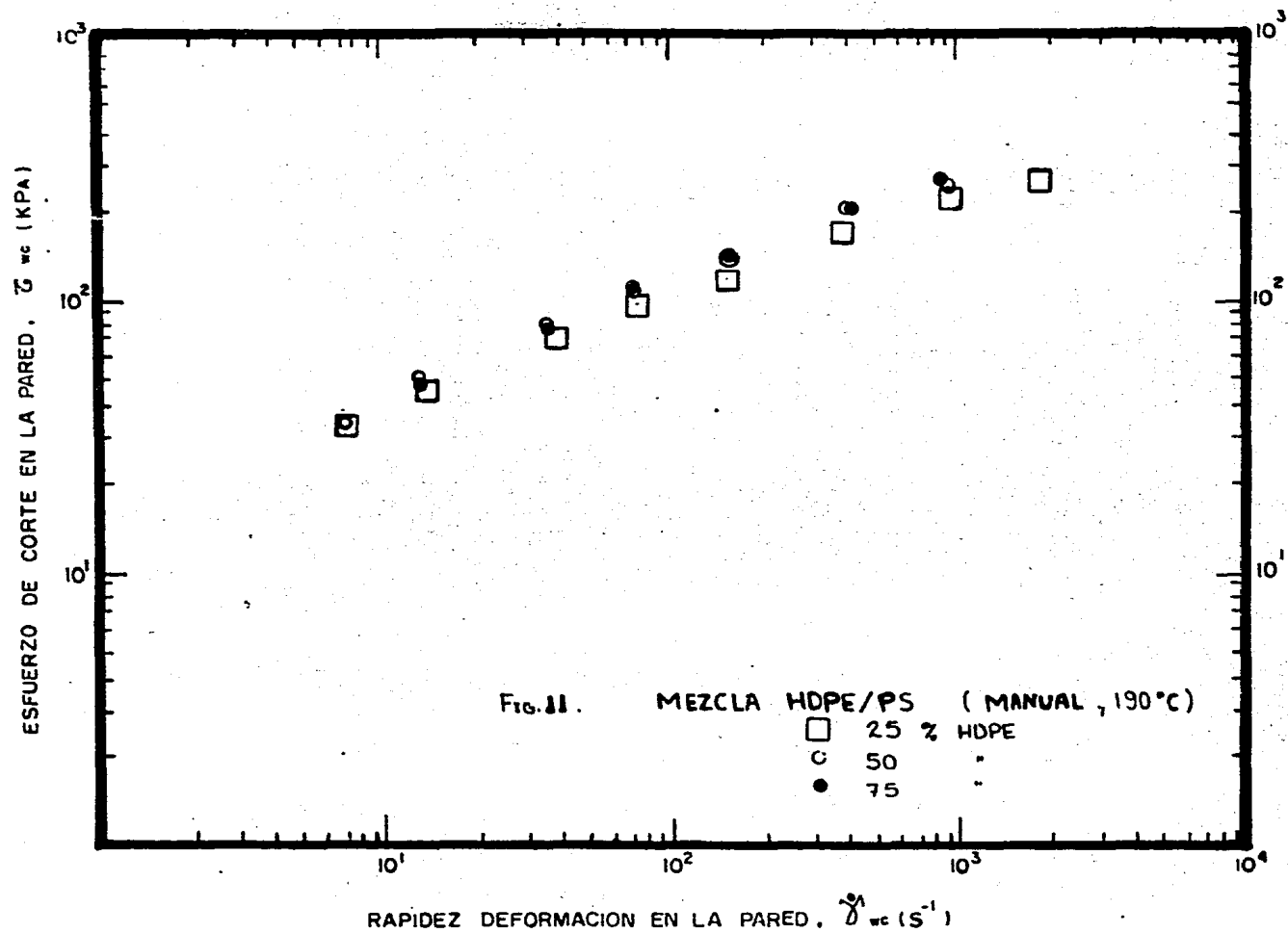
$E_{\dot{\gamma}}$ es la energía de activación del flujo a $\dot{\gamma}$ constante

R es la constante universal de los gases

Si $n=1$, el fluido es Newtoniano. Si $0 < n < 1$, el fluido tiene un comportamiento pseudoelástico. Y si $n > 1$ el fluido es dilatante (16,18).







El ajuste mediante una regresión lineal de los datos experimentales, a $T=T^{\circ}$, nos permite establecer los parámetros de la Ley de la potencia. Estos parámetros se encuentran en la tabla 2. R2 representa el valor del coeficiente de correlación lineal.

TABLA 2. PARAMETROS DE LA LEY DE LA POTENCIA

MEZCLAS HDPE-PS A 190° C y 80 RPM (Instron)

% Peso HDPE	n° (Kpa.s)	n	R2
0	20.12	0.320	0.9718
25	16.09	0.3645	0.9957
50	10.96	0.434	0.9839
75	11.03	0.450	0.9958
100	12.23	0.460	0.9837

MEZCLAS HDPE-PS A 190° C AL AZAR (Instron)

% Peso HDPE	n° (KPa.s)	n	R2
0	20.12	0.320	0.9718
25	17.48	0.375	0.9946
50	18.48	0.392	0.9909
75	14.19	0.450	0.9958
100	12.23	0.460	0.9837

La figura 10, representa la variación del índice de flujo, n, con la composición de mezcla para los dos tipos de mezclado a 190° C. En dicha gráfica se puede observar que los índices de flujo coinciden a una composición del 75% de HDPE lo cual en cierta forma, refleja una resistencia al flujo similar en ambos casos y puede ser indicio de una estructura similar en ambos tipos de mezclado. Aunque, sin embargo la viscosidad de referencia, n° , a

a esta misma composición muestra cierta sensibilidad al procedimiento de mezcla pudiendo esta última ser atribuida, quizá, a una diferencia de la distribución de los pesos moleculares en ambas mezclas.

En las figuras 13-15 se observa claramente la dependencia de la curva viscosidad-composición con la rapidez de deformación de corte y el tipo de mezclado. En el caso de las muestras mezcladas a 80 rpm y 190° C se observa que a bajas rapidez de deformación de corte, la curva viscosidad-composición exhibe un mínimo absoluto a una composición del 50% de HDPE, el cual tiene un valor de viscosidad de mezcla inferior a la de los componentes constituyentes y va haciéndose menos acentuado a medida que la rapidez de deformación de corte aumenta. Mientras que en el caso de las muestras mezcladas al azar se observa un máximo absoluto de la viscosidad de mezcla a una composición del 50% de HDPE, el cual además de sobrepasar a la viscosidad de los componentes constituyentes de la mezcla se va desplazando a composiciones superiores a medida que la rapidez de deformación aumenta.

En las figuras 13-15, se observa que las viscosidades de mezcla, de las muestras preparadas en el mezclador mecánico, pueden ser representadas razonablemente bien con el modelo de capas concéntricas de Lin (modelo 4) lo cual nos da pauta para suponer que la falta de adhesión de los dominios de la mezcla da origen a una serie de capas deslizantes, en flujo, de la fase dispersa del sistema dando como resultado una disminución de la viscosidad del sistema. Por otra parte, se puede también observar que ningún modelo de los aquí estudiados es capaz de representar el comportamiento que tiene en flujo la mezcla HDPE/PS al azar lo cual da libertad de poder especular en algunas de las posibles causas a dicho comportamiento. Una de estas es la de considerar a este tipo de mezcla como una emulsión, en donde un polímero

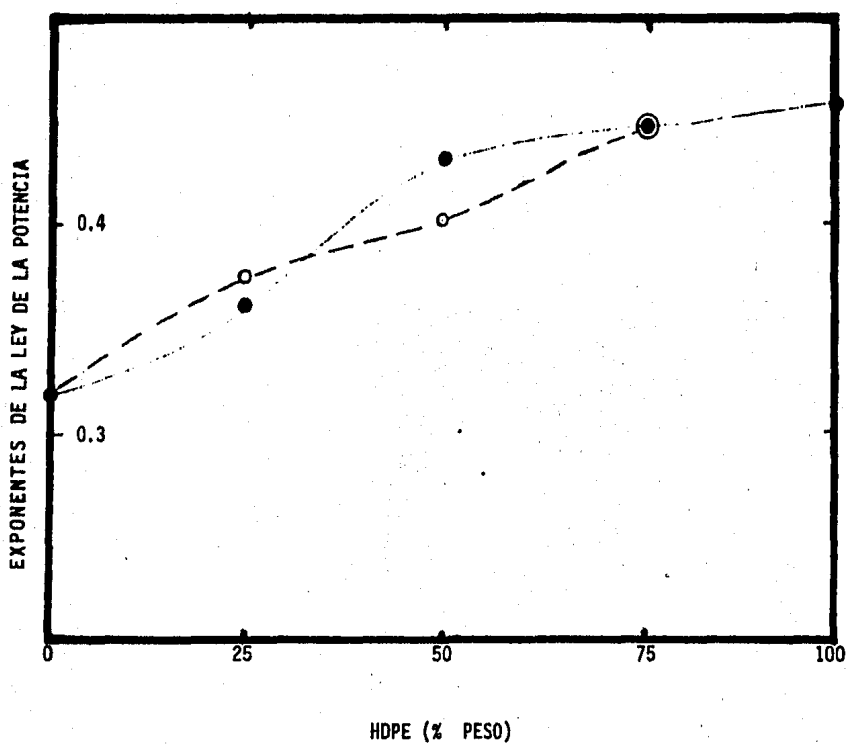


Fig. 12 Gráfica de los exponentes de la ley de la potencia, obtenidos en los dos procedimientos de mezclado (0 manual (190° C), mecánico (80 rpm, 190° C)), vs. composición.

Fig. 13 Comparación de los resultados experimentales (\blacktriangle , mezclador mecánico a 80 rpm, \triangle mezclado al azar a 190° C) a $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.

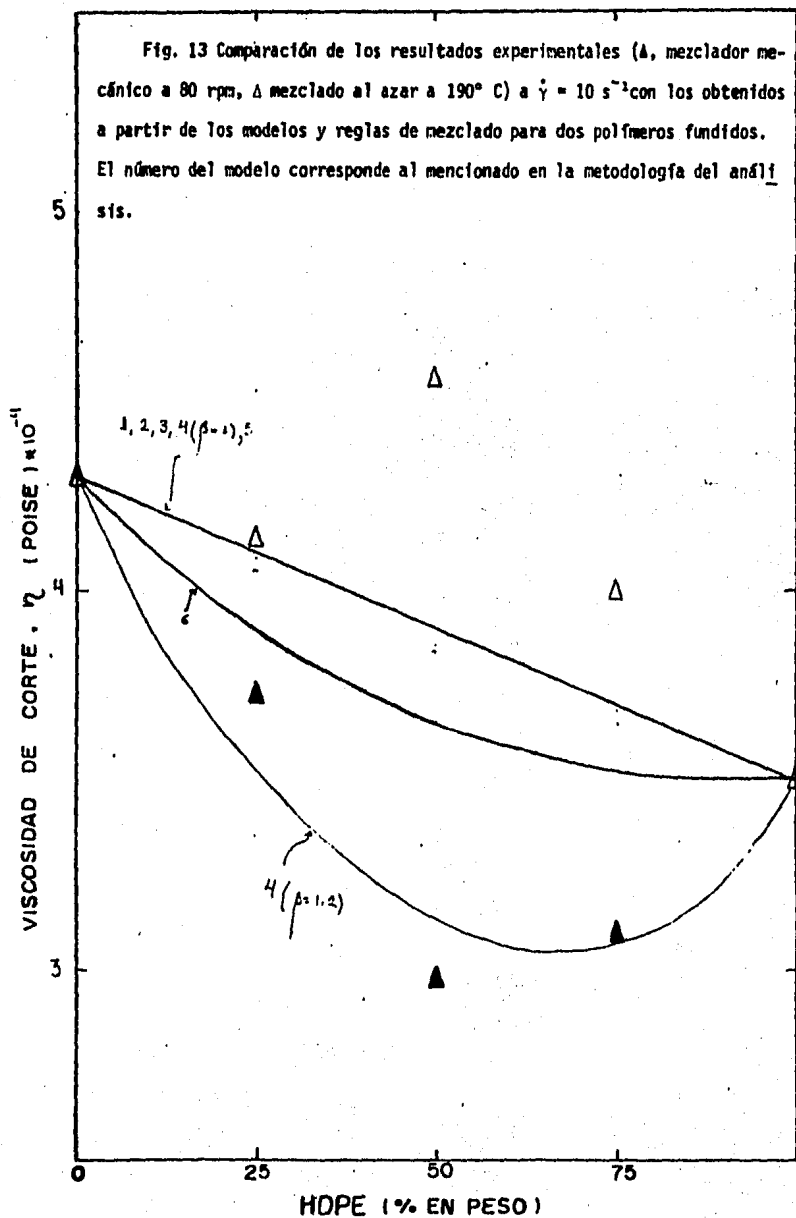


Fig. 14 Comparación de los resultados experimentales (Δ , mezclador mecánico a 80 rpm, \blacktriangle mezclado manual a 190° C) a $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.

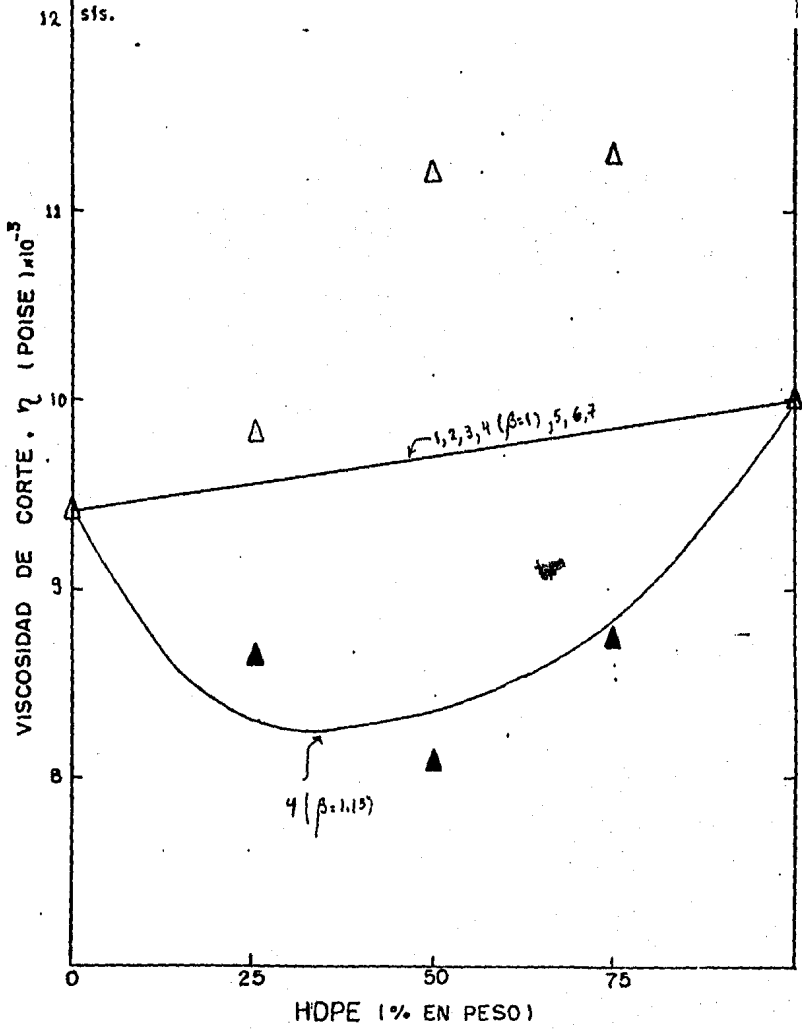
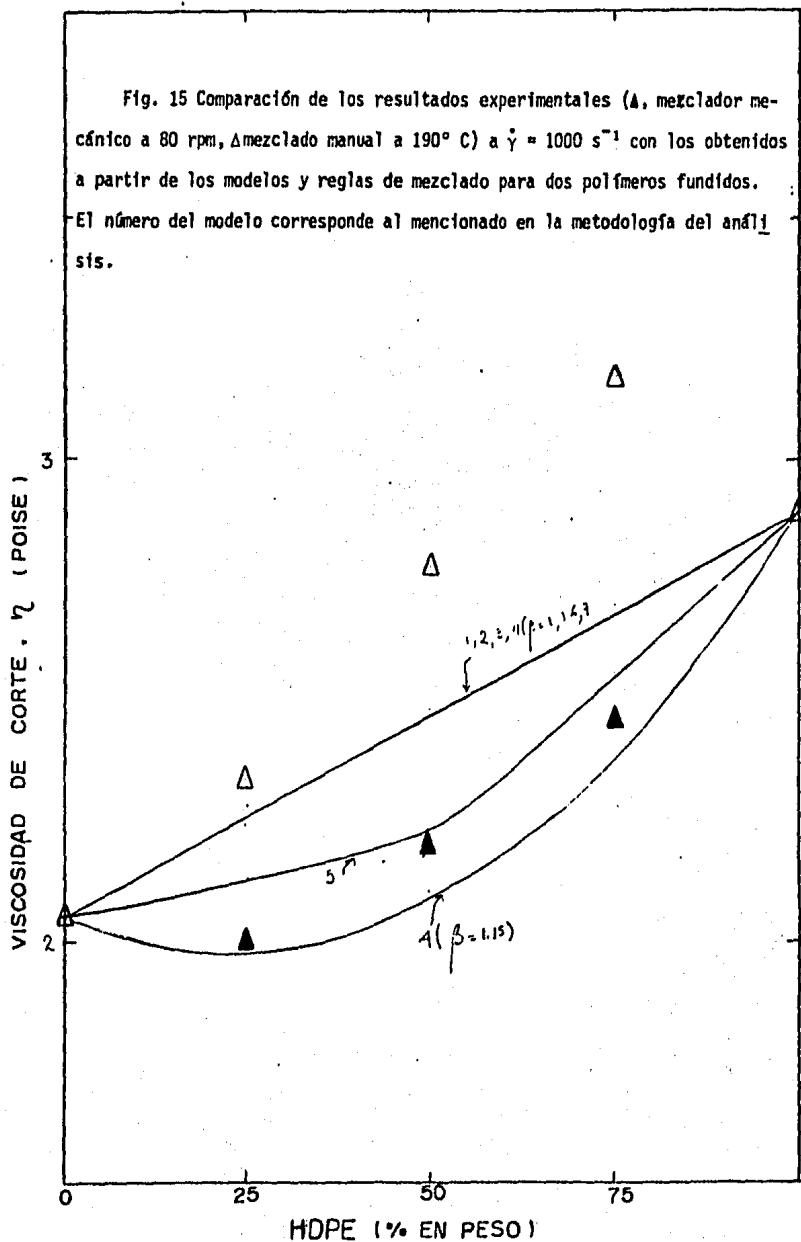


Fig. 15 Comparación de los resultados experimentales (Δ , mezclador mecánico a 80 rpm, \blacktriangle mezclado manual a 190° C) a $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos.

El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.



fundido se encuentra formando la fase dispersa en otro polímero fundido, el cual además de ser inmiscible constituye la fase dispersante. Ha sido demostrado (47-49) que la viscosidad de las emulsiones, se incrementa cuando la fracción volumétrica de la fase dispersa aumenta y que la estructura deformable de esta, al igual que la viscosidad, muestra propiedades dependientes del tiempo lo cual en cierta forma y junto con las diferentes formas en las que las cadenas poliméricas estén orientadas en un campo de flujo de corte simple puede ocasionar un efecto parecido al endurecimiento de la interfase de la emulsión, ya sea por el incremento de la tensión interfacial o por un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en flujo.

Refiriéndonos a las mezclas HDPE/PS, uno tiene que notar que la principal diferencia entre los dos tipos de procesos de mezclado estudiados aquí, radica en la naturaleza de la interfase; en la mezcla al azar, las macromoléculas pueden penetrar la membrana interfacial que separa los dominios de la mezcla, mientras que, en las mezclas preparadas en el mezclador mecánico la disminución del tamaño de las macromoléculas químicamente diferentes, su dispersión y su falta de miscibilidad puede ocasionar una discontinuidad de los arreglos moleculares de los dominios de la mezcla dándonos como resultado una disminución de la viscosidad de la mezcla.

B.- PROPIEDADES VISCOELASTICAS.

En las figuras 16,18-21, se observa una fuerte dependencia de la curva viscosidad-composición con el tipo de mezclado y la frecuencia angular. En el caso de las muestras preparadas a 80 rpm y 190° C, se observa, a bajas frecuencias angulares ($w \leq 10$ rad/s), desviaciones positivas-negativas a la viscosidad de mezcla ideal representada por una línea recta entre las viscosidades de los dos componentes. La aparición de máximos y mínimos, en concentraciones cercanas al 75 y 50% de HDPE, respectivamente, se hace más notoria a medida que las viscosidades de los componentes de la mezcla son más parecidas, llegando a tener, en este último caso (fig.20), valores por arriba o por abajo de los exhibidos por los componentes mismos. Cuando la diferencia de viscosidades, entre los componentes de la mezcla, es notable y ya haya ocurrido la inversión de viscosidades (figura 21), parece ser que la relación viscosidad-concentración es lineal a concentraciones menores del 25% de HDPE, y a concentraciones intermedias se observa una depresión de la viscosidad, mientras que concentraciones cercanas al 75% la curva viscosidad-composición tiende a alcanzar un máximo.

En las figuras 17 y 23, se observa que, a bajas frecuencias angulares, el módulo de almacenamiento del PS es mayor que el del HDPE, observándose además que el módulo elástico de la mezcla, a concentraciones menores del 75%, lo impone el HDPE. A medida que la frecuencia angular aumenta se observa una tendencia de los módulos de almacenamiento de los constituyentes de la mezcla a igualarse (figuras 17 y 23). El módulo elástico de la mezcla presenta desviaciones-negativas al comportamiento ideal, representado por una línea recta entre los dos módulos de los constituyentes de la mezcla, a concentraciones intermedias de HDPE. Tales desviaciones parecen ser más

pronunciadas a frecuencias angulares altas y concentraciones de HDPE intermedias.

La relación del carácter disipativo y elástico de las mezclas a 80 rpm y 190° C, representada por la tangente de pérdida mecánica (figura 24), muestra que a muy bajas frecuencias angulares ($\omega \leq 10$ rad/s), la mezcla presenta un gran carácter disipativo a concentraciones mayores del 25% de HDPE, lo cual puede ser señal de una posible alteración de la estructura molecular de la mezcla (24, p262). Mientras que a frecuencias angulares más altas se observa que la mezcla del 75% de HDPE muestra un carácter viscoelástico semejante al del HDPE solo. La mezcla del 50% de HDPE exhibe porciones viscosas ligeramente mayores que las elásticas. El caso contrario ocurre en la mezcla del 25% de HDPE.

En las figuras 18-21, se puede observar, a bajas rapidezces de deformación y en el caso de que las diferencias de viscosidades de los componentes constituyentes sea apreciable, que existen rangos de concentración en donde los modelos teóricos de Lin (modelo 4) y de Takayanagi (modelo 5) pueden representar razonablemente a nuestros valores experimentales de la viscosidad de mezcla. Lo cual implica una posible relación, en cuanto a estructura se refiere, del flujo de nuestra mezcla con los argumentos físicos que se expresan en tales modelos. Bajo tal suposición puede pensarse que; a altas concentraciones de HDPE nuestra mezcla presenta una morfología de gotas de PS dispersas en una matriz de HDPE. Esta última aseveración está de acuerdo a la teoría de Van Oene (48) para interpretar el modo de dispersión en términos del tamaño de la gota, tensión interfacial y la diferencia de propiedades viscoelásticas que los dos componentes, cuando ambos son viscoelásticos. De

acuerdo a esta teoría, el componente con una primera diferencia de esfuerzos normales (N_1) mayor formará gotas dispersas en el otro componente. Cabe mencionar que, a bajas rapidezces de deformación de corte y bajas frecuencias angulares, N_1 y G' tienden a estar relacionadas de la misma manera (26). Por otra parte, a concentraciones intermedias el modelo de Lin se ajusta bien a los datos experimentales, por lo que nuestra mezcla puede presentar una morfología en la cual los dominios discretos de ésta estén alargados en la dirección del flujo. Lo cual en cierta medida, y de acuerdo a la similitud del comportamiento reológico entre las mezclas poliméricas y las emulsiones concentradas (47), se puede pensar en una inestabilidad del flujo de las gotas de HDPE, las cuales a concentraciones bajas pueden formar el dominio discreto de la mezcla debido a su menor viscosidad y menor concentración, como consecuencia del amontonamiento y la rapidez de agregación de las gotas con el aumento de la composición de HDPE. Estas especulaciones pueden ser apoyadas con las observaciones de Sherman (48), quien señala que la viscosidad relativa de las emulsiones disminuye a medida que el tamaño de las gotas se incrementa y por otra parte con las observaciones de Han y King (49) quienes señalan que el tamaño de las gotas y su distribución varían de una concentración volumétrica a otra y finalmente por las observaciones experimentales del comportamiento del módulo elástico de la mezcla a concentraciones intermedias de HDPE, el cual tiende a ser mínimo como una posible consecuencia de un mayor volumen y deformabilidad de los dominios discretos de la mezcla.

En el caso de que las viscosidades dinámicas de los constituyentes de la mezcla coincidan, figura 20, ningún modelo de los aquí estudiados es capaz de describir el comportamiento que tiene la viscosidad de mezcla.

Dicho comportamiento puede quizá ser explicado en términos de los diferentes tipos de interacción intermolecular que pueda presentar la mezcla a diferentes composiciones, i.e., en el caso de la existencia de un mínimo absoluto de la viscosidad de mezcla, a una concentración del 50% de HDPE, la posibilidad de una repulsión intermolecular máxima entre los dominios de la mezcla, como una posible consecuencia de la alteración molecular de los dominios de la mezcla debida a la probable superposición de la frecuencia del flujo con las frecuencias moleculares de los constituyentes de la mezcla y a una mayor velocidad de agregación de los dominios de la misma especie, parece razonable. Mientras que, en el caso de un máximo absoluto, el tipo de interacción cuestionada puede ser consecuencia de un entrelazamiento no permanente entre los diferentes dominios de la mezcla, el cual daría a la mezcla una mayor resistencia al flujo y un mayor carácter elástico. Parece ser que estas especulaciones concuerdan con las observaciones experimentales descritas en páginas anteriores. Basados en tales argumentos se concluye que la dependencia de las propiedades reológicas de la mezcla HDPE/PS con la composición es una función del modo de dispersión, i.e., el estado morfológico de la mezcla el cual a su vez depende de la composición de la mezcla, de la deformabilidad de los dominios discretos de la mezcla, de las propiedades viscoelásticas de los constituyentes de la mezcla y del procedimiento de mezcla-do. Por lo que, una diversidad de curvas viscosidad-composición se deberá esperar, cuando uno relaciona al comportamiento reológico macroscópico de una mezcla polimérica de dos fases con sus morfologías (42, 50-52).

La diversidad de curvas viscosidad-composición de las mezclas estudiadas aquí pueden resumirse en la figura 25. El tipo (a) ocurre cuando el dominio disperso de la mezcla tiene relativamente poca interacción con el

medio continuo, y además una viscosidad mucho mayor; el tipo (b) ocurre cuando existe una inversión de fases a una determinada composición de mezcla y poca interacción entre los dominios de ésta; el tipo (c) ocurre cuando los dominios discretos de la mezcla logran elongarse lo suficiente, dando origen a una serie de capas deslizantes alineadas en la dirección del flujo; el tipo (d) ocurre a bajas rapidezces de deformación (o frecuencias angulares bajas), cuando existen fuertes interacciones entre los dominios de la mezcla y posiblemente cuando la mezcla tiene una morfología entrelazada.

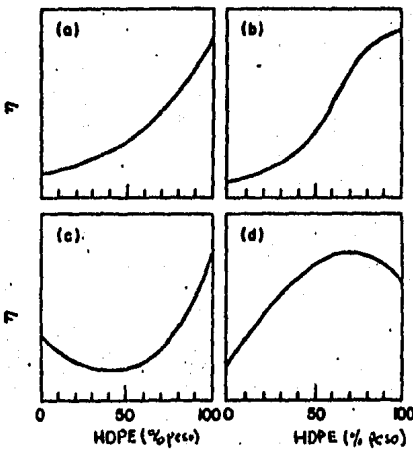
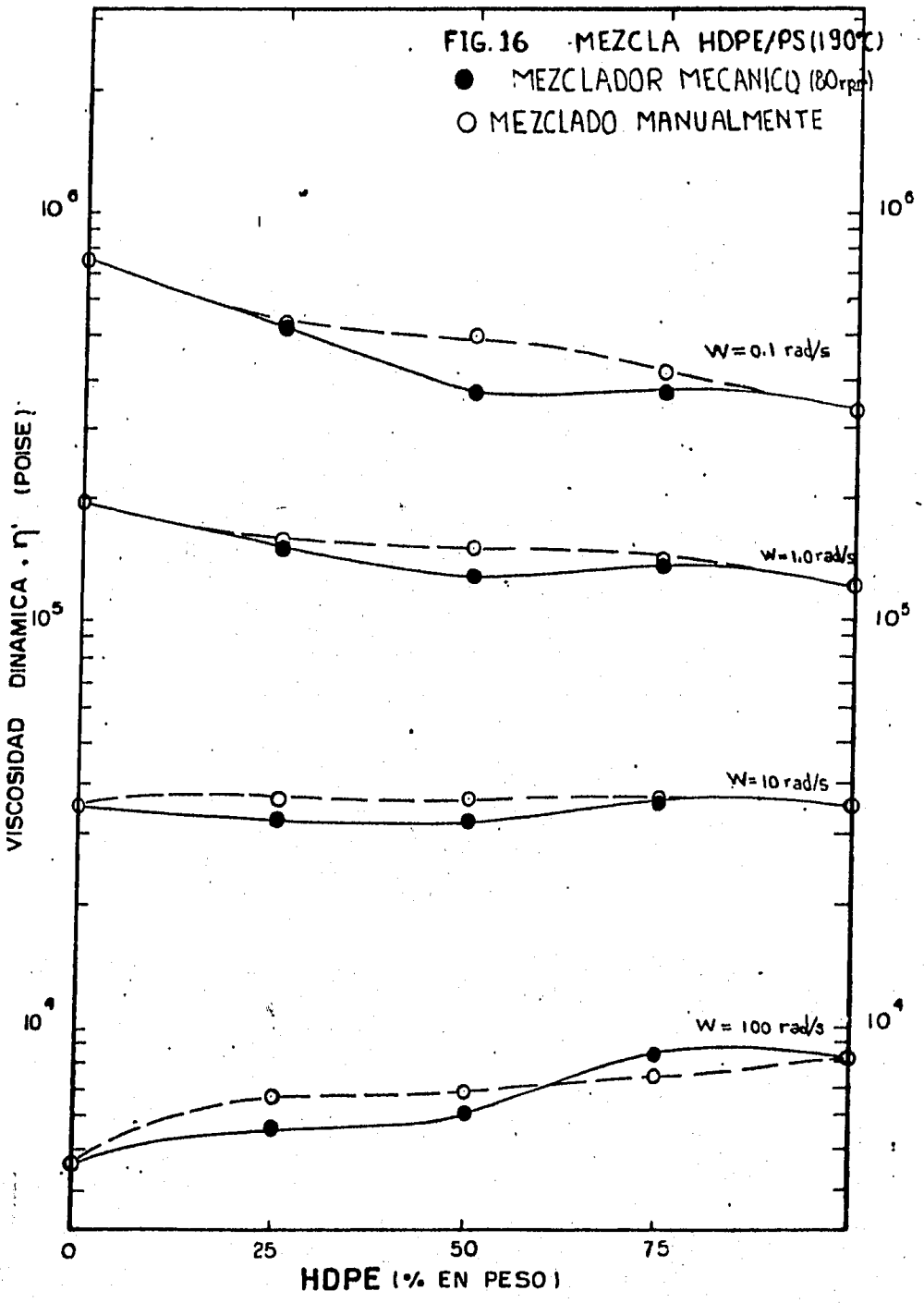


Figura 25

Resumen esquemático de varias formas de las curvas viscosidad-composición de la mezcla HDPE/PS; (a) la viscosidad se incrementa monótonicamente con la composición de la mezcla, exhibiendo una curva en forma de S; (c) la viscosidad alcanza un mínimo; (d) la viscosidad alcanza un máximo.

FIG. 16 MEZCLA HDPE/PS (190°C)

- MEZCLADOR MECANICO (80 rpm)
- MEZCLADO MANUALMENTE



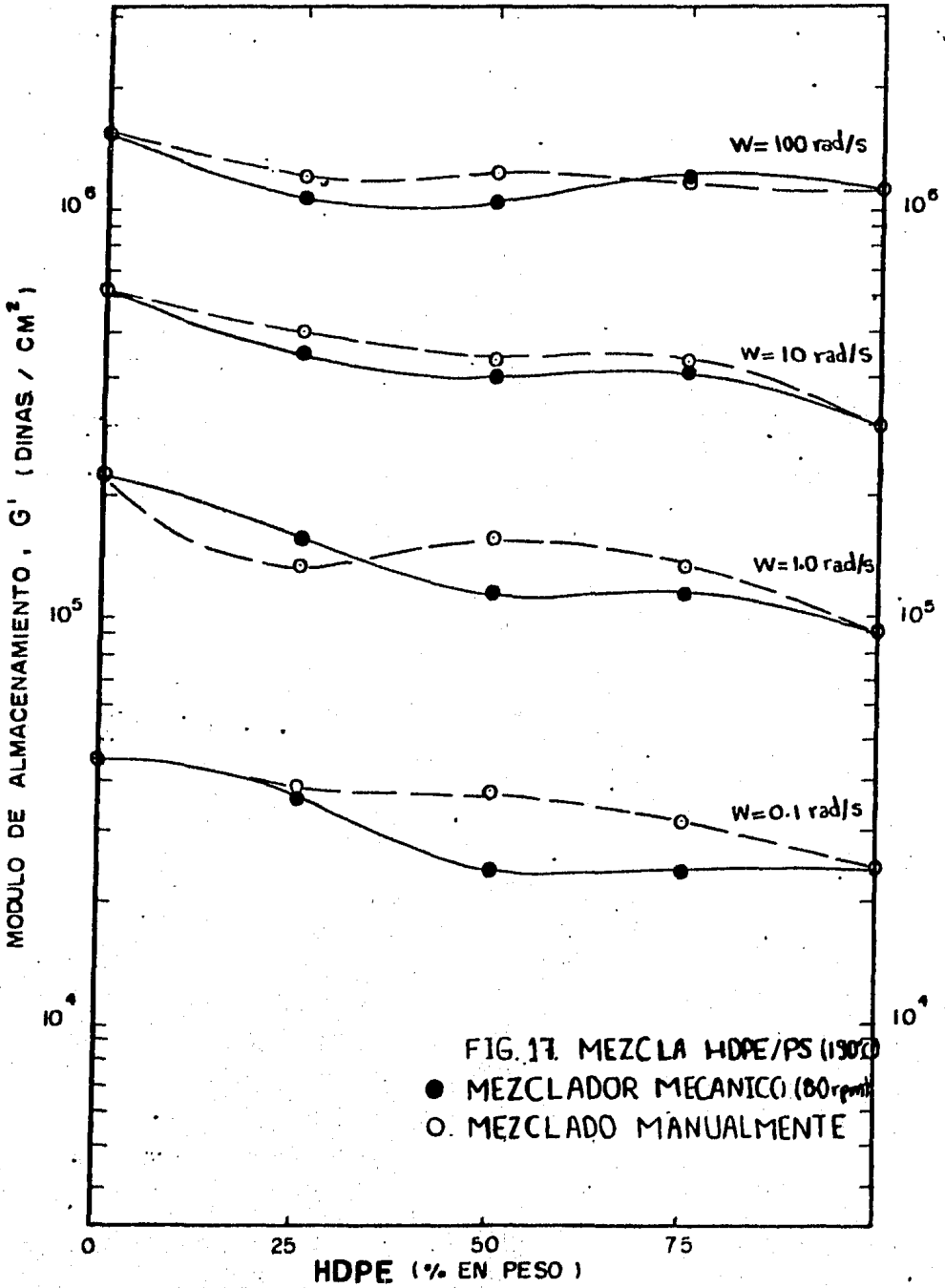


FIG. 17. MEZCLA HDPE/PS (190/1)

Fig. 18 Comparación de los resultados experimentales, (Δ , mezclador mecánico a 80 rpm, \triangle mezclado al azar a 190° C) a $w=0.1$ rad/s, con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.

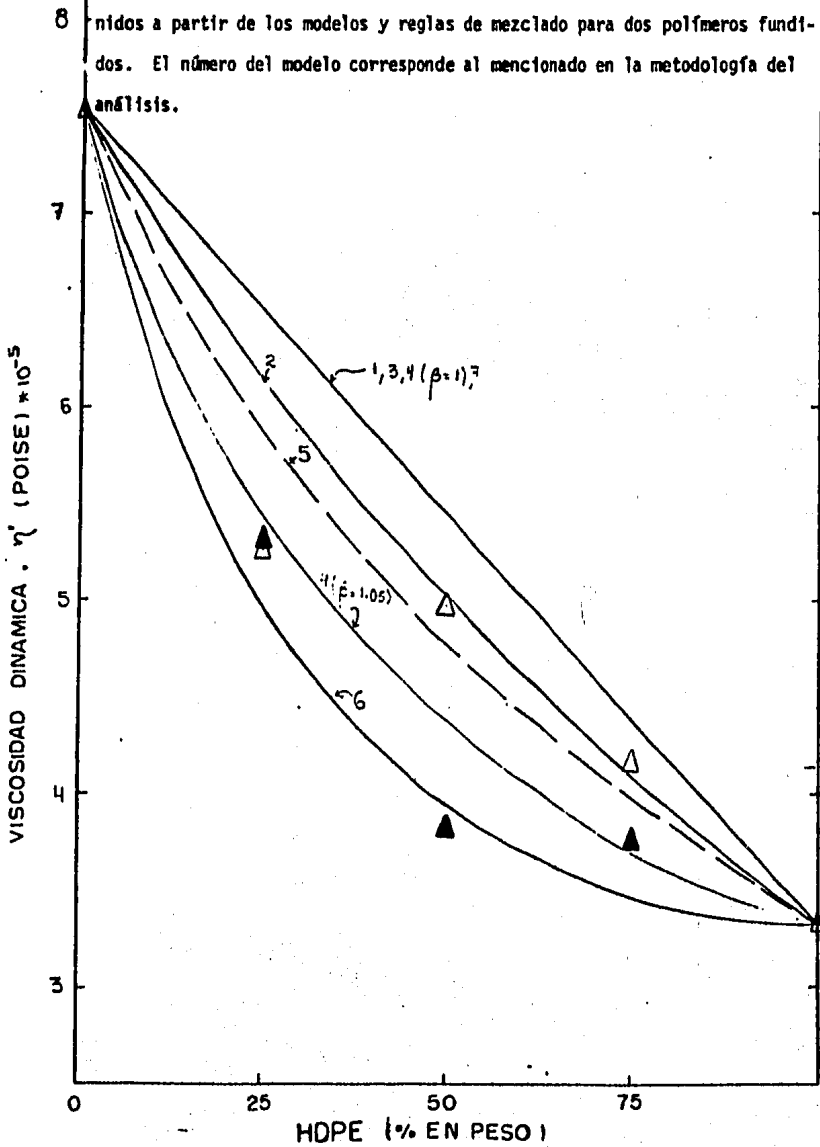


Fig. 19 Comparación de los resultados experimentales, (Δ , mezclador mecánico a 80 rpm, \blacktriangle mezclado al azar a 190° C) a $\omega=1.0$ rad/s, con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.

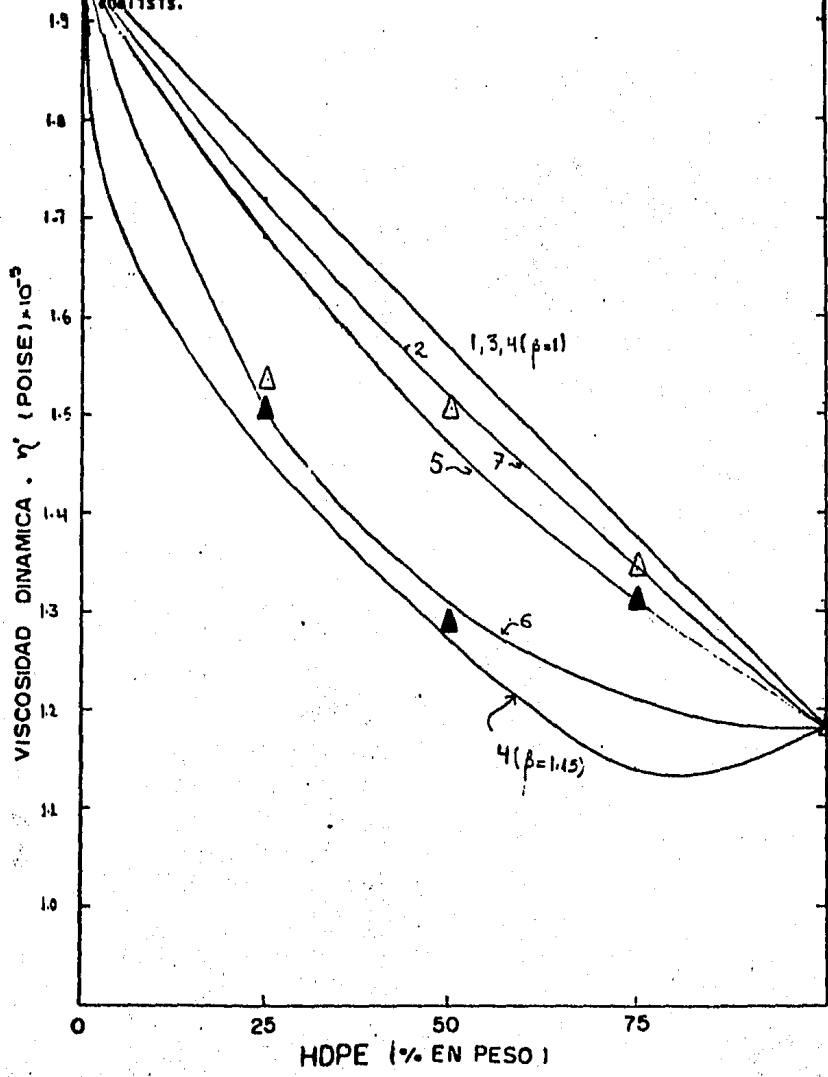


Fig. 20 Comparación de los resultados experimentales, (Δ , mezclador mecánico a 80 rpm, \blacktriangle mezclado al azar a 190° C) a $\omega=10$ rad/s, con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.

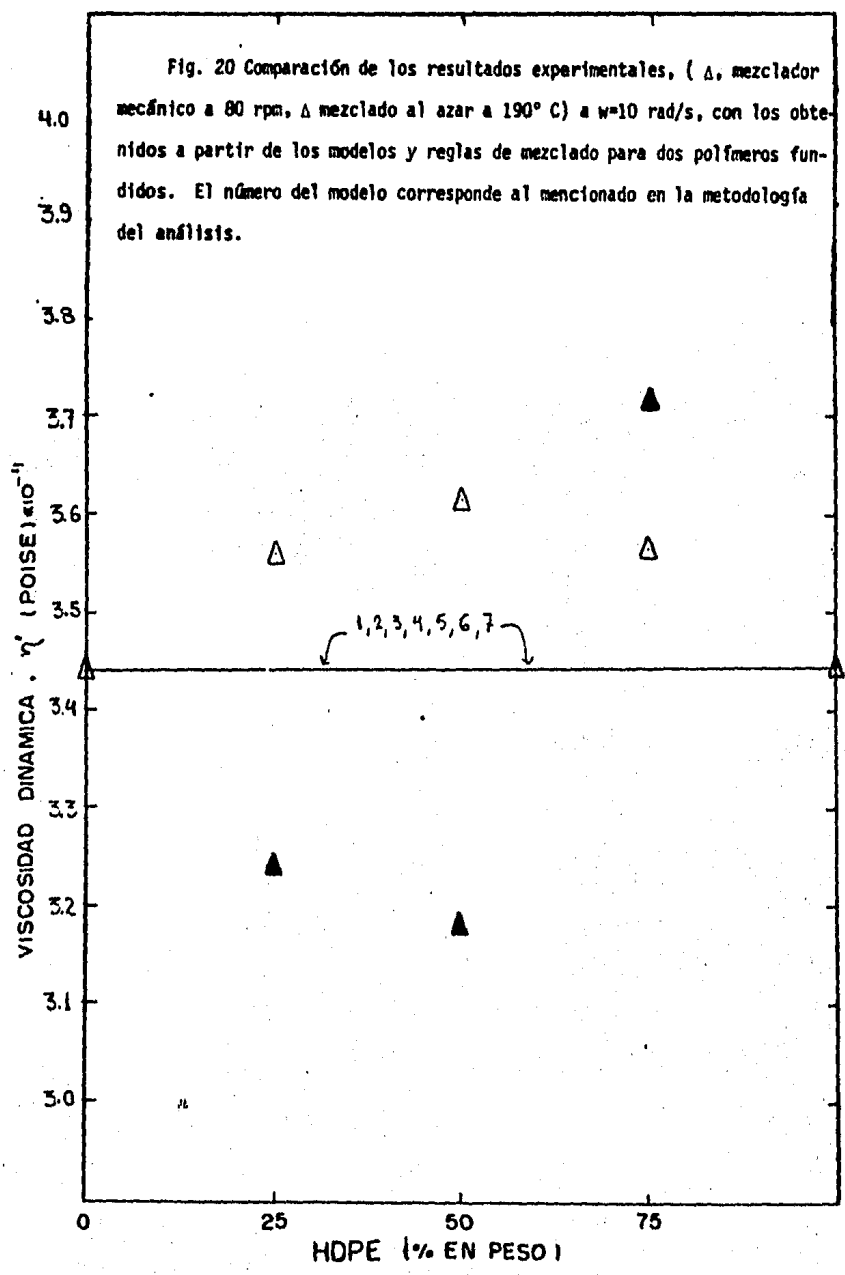
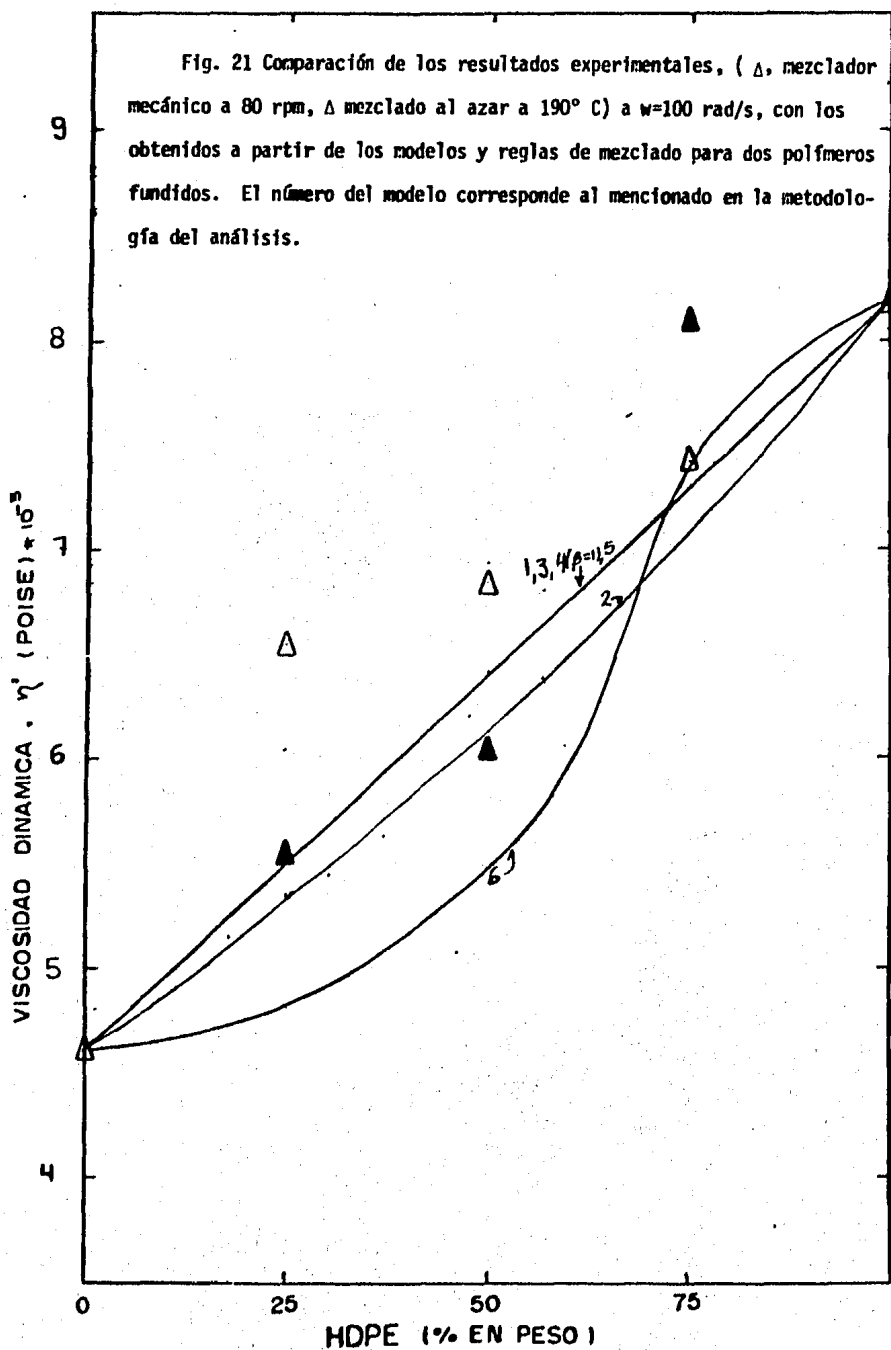


Fig. 21 Comparación de los resultados experimentales, (Δ , mezclador mecánico a 80 rpm, \blacktriangle mezclado al azar a 190° C) a $\omega=100$ rad/s, con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.



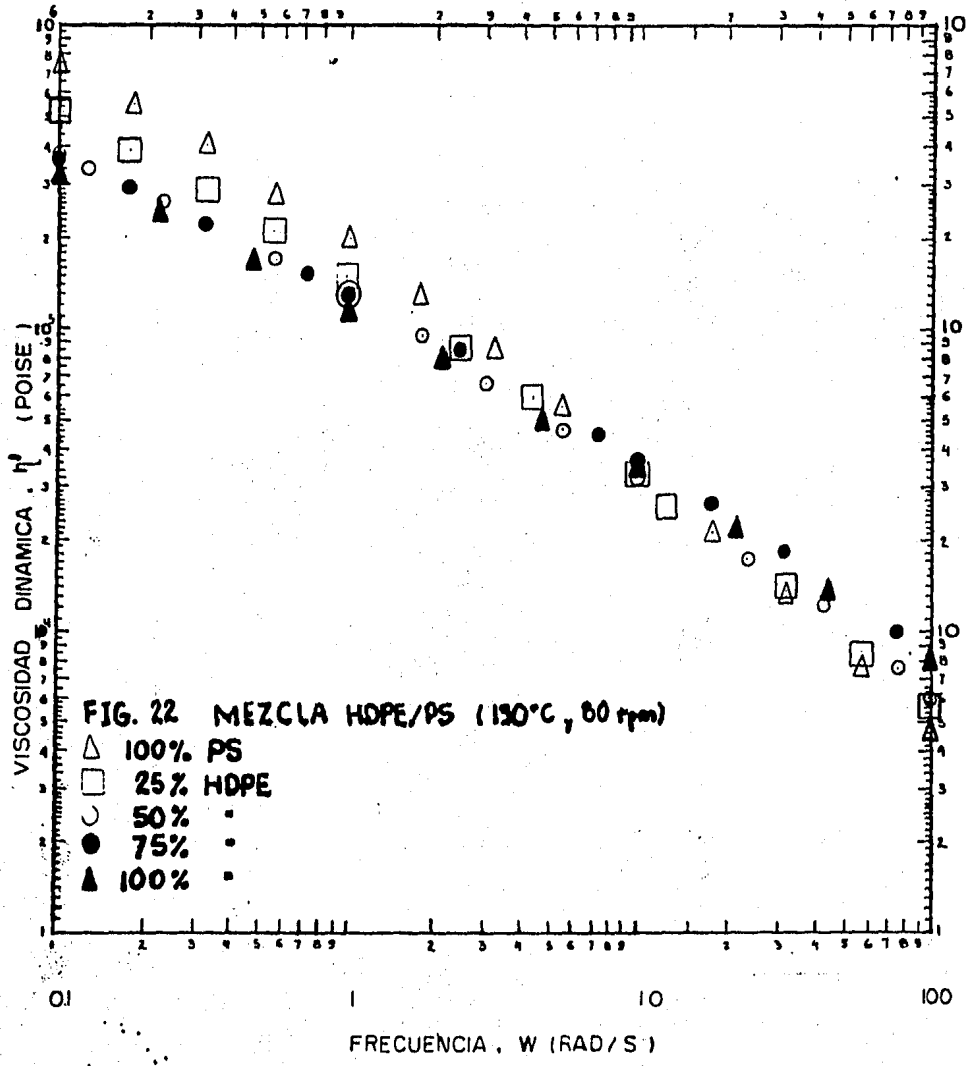


FIG. 23 MEZCLA HDPE/PS (190°C, 80 rpm)

- △ 100 % PS
- 25 % HDPE
- 50 % "
- 75 % "
- ▲ 100 % "

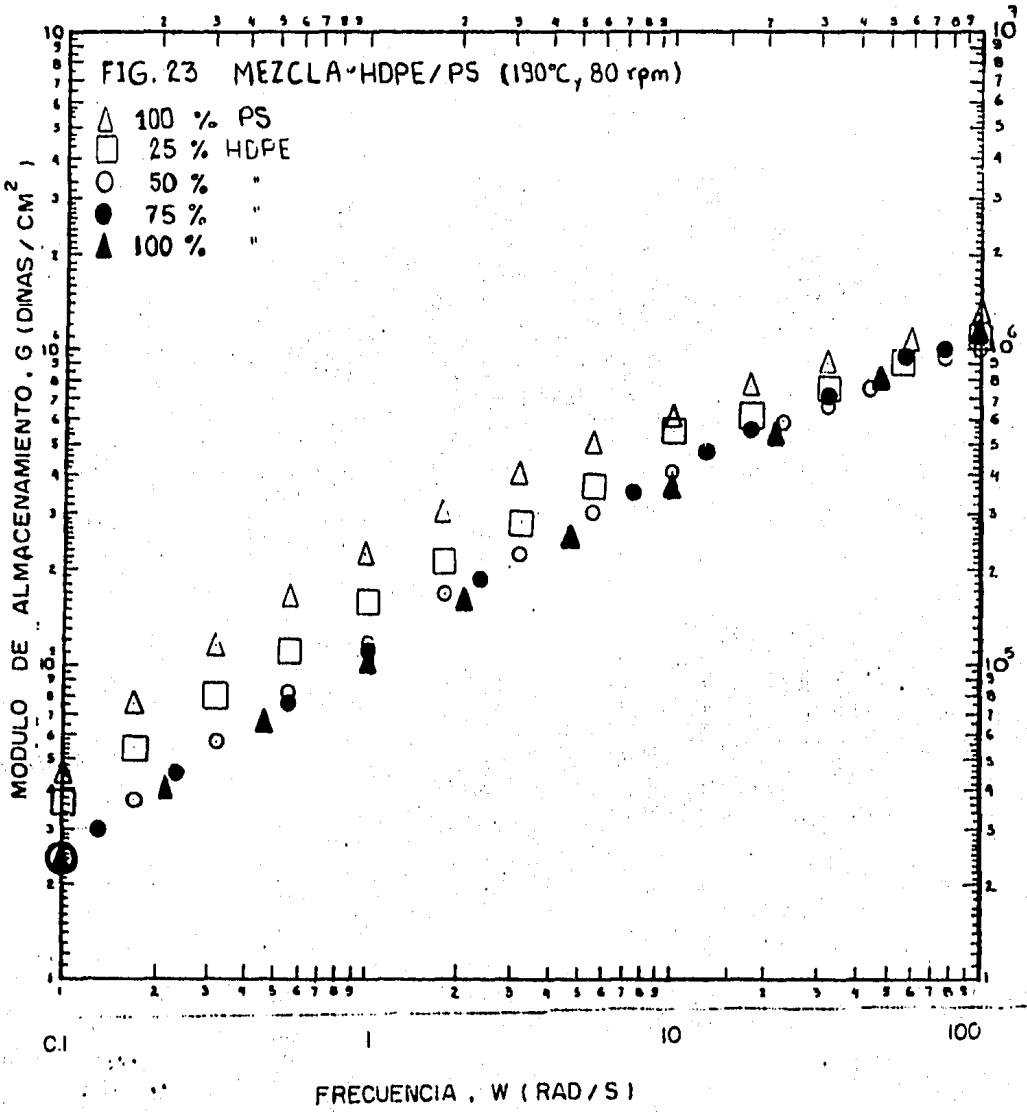
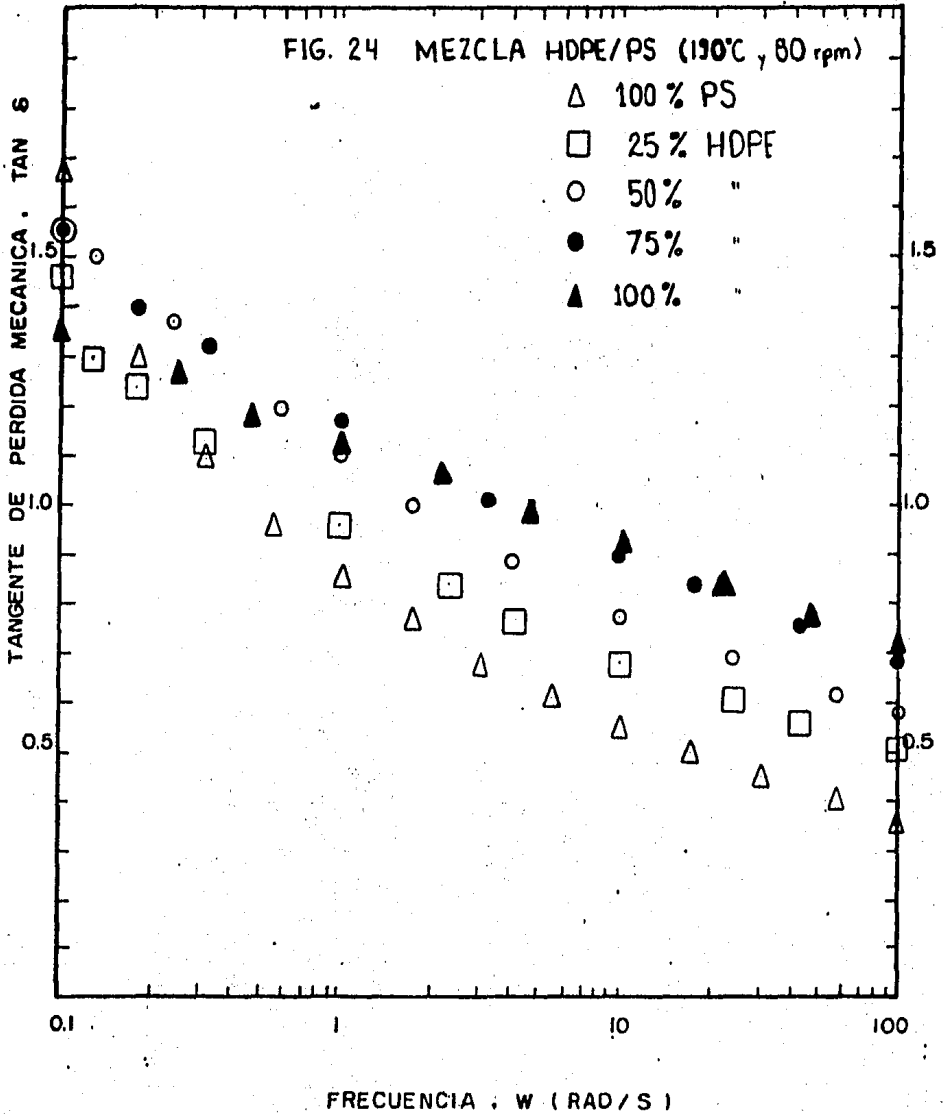


FIG. 24 MEZCLA HDPE/PS (190°C y 80 rpm)



DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS CON EL TIPO DE FLUJO
DE CORTE SIMPLE

Chuang y Han (52) han demostrado que las propiedades reológicas de las mezclas poliméricas compatibles son independientes del tipo de flujo de corte simple (estacionario u oscilatorio) al que se encuentran sometidas. Sin embargo, la situación es completamente diferente a los sistemas con mezclas poliméricas incompatibles.

En este caso, se deberá mencionar que las propiedades reológicas determinadas con el reómetro capilar, figuras 13-15, no pueden correlacionarse con aquellas medidas en el reómetro oscilatorio de discos planos paralelos (Rheometrics Viscoelastic Tester), figuras 18-21. Esto es debido a que la forma de la fase dispersa, de una mezcla de dos fases, en una región de flujo completamente desarrollado en un tubo cilíndrico puede ser diferente de la que se tiene a partir de un campo de flujo de corte simple en el reómetro oscilatorio de discos planos paralelos.

Nótese que el campo de flujo en un reómetro oscilatorio de discos paralelos, al igual que el producido por un capilar, depende de la posición radial (28, p. 127). En consecuencia, estas mediciones de las propiedades reológicas deberán complementarse con las obtenidas por otras técnicas y geometrías que nos proporcionen un campo de flujo uniforme (por ejemplo, en un

viscosímetro de cono y plato en sus modos de operación; estacionario y oscilatorio) para poder concluir más certeramente acerca de la dependencia de las propiedades reológicas de la mezcla HDPE/PS con el tipo de flujo de corte simple. Utracki (5), sin embargo, señala que debido a la no alta uniformidad del campo de corte, el flujo en un capilar puede cambiar la estructura del fluido dando como resultado una falsa respuesta reológica, i.e., puede ocurrir una inversión de fases, en donde el componente de menor viscosidad migre a la zona de alta rapidez de deformación, determinando así la viscosidad aparente de la mezcla. Chuang y Han (52); considerando una gota esférica suspendida en un medio continuo y sujeta, ya sea, a un flujo cortante estacionario o a un flujo oscilatorio de corte simple, señalan que bajo el primer campo de flujo las gotas se deforman en la dirección del plano de corte, mientras que en el segundo la forma de la gota oscilará a la par con la frecuencia impuesta al fluido. Señala además que, cuando la viscosidad de la fase discreta sea mucho mayor que la viscosidad del medio, la forma de las gotas se verá ligeramente afectada con el movimiento oscilatorio del cono (o plato); pero cuando la viscosidad de la gota sea muy pequeña comparada con la del medio, la forma de la gota oscilará más rápidamente. Por tanto concluyen que no debe esperarse ninguna correlación entre η y η^2 ni N_1 y G' para mezclas de polímeros incompatibles.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE MEZCLA SOBRE LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LA MEZCLA POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD-POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HDPE/PS).

Cabe aclarar que debido a que nos interesa analizar el efecto de la temperatura de mezclado sobre las propiedades viscoelásticas de la mezcla HDPE/PS a través de la medición de éstas a una temperatura de referencia de 190° C, y no sobre las de los homopolímeros solos, estas últimas no aparecerán a otra temperatura que no sea la de referencia.

En las figuras 28-31 se puede observar que a 230° C la mezcla HDPE/PS muestra únicamente desviaciones positivas a la viscosidad de mezcla ideal, representada por una línea recta entre las dos viscosidades de los dos componentes constituyentes de la mezcla. Mientras que a una temperatura de 150° C esta mezcla muestra desviaciones positivas-negativas a la viscosidad de mezcla ideal las cuales a diferencia de las mostradas a una temperatura de 190° C, y a frecuencias angulares menores de 10 rad/s (frecuencias en las que el PS tiene una mayor viscosidad), tienen desviaciones negativas y positivas a composiciones de HDPE menores del 50% y mayores del 75%, respectivamente, menos pronunciadas. En tanto que a frecuencias angulares mayores (frecuencias en las que el HDPE tiene una mayor viscosidad) la viscosidad de mezcla a 150° C es muy semejante a la de 190° C a concentraciones de HDPE menores del 25% y tiene una marcada diferencia de la exhibida a 190° C a concentraciones intermedias. Siguiendo con la misma comparación de viscosidades a estas dos temperaturas se puede observar que a 75% de HDPE, se tiene que a 150° C la viscosidad de mezcla tiene desviaciones positivas de menor

magnitud a las de 190° C.

En la gráfica 32, se observa que a una concentración del 25% de HDPE la mezcla a 230° C tiene un mayor carácter viscoelástico que a 150° C y 190° C, respectivamente. A esta misma concentración la relación energía disipada-energía almacenada en flujo tiende a ser la misma a 230 y 150° C, mientras que a 190° C la disipación de energía en flujo es mayor (figura 35).

En la figura 33, se observa que a una concentración del 50% de HDPE el carácter viscoelástico de la mezcla a 230, 190 y 150° C tiende a ser el mismo a medida que la frecuencia angular aumenta. Sin embargo, a bajas frecuencias angulares ($w \leq 10$ rad/s) la relación de energía-disipada-energía almacenada en flujo de la mezcla a 150° C es menor que la exhibida a 230 y 190° C, respectivamente (figura 36).

En la figura 34, se observa que a una concentración del 75% de HDPE, y frecuencias angulares bajas ($w \leq 10$ rad/s), el carácter elástico de la mezcla a 150° C es mayor que el mostrado a 230 y 190° C, respectivamente. Por otra parte, a esta misma concentración, se observa, figura 37, que la relación de energía disipada-energía almacenada en flujo, a bajas frecuencias angulares ($w \leq 10$ rad/s), de la mezcla a 150° C muestra un mayor carácter elástico que la mezcla del 50% de HDPE a esta misma temperatura. De igual forma, que la mezcla con el 50% de HDPE, la relación energía disipada-energía almacenada tiende a ser la misma a medida que la frecuencia angular aumenta ($w \geq 10$ rad/s).

Antes de discutir la relación de datos experimentales con los resultados numéricos obtenidos con la aplicación de las viscosidades dinámicas de los componentes constituyentes de la mezcla a los modelos reportados, se considera importante hacer una revisión de los conceptos fundamentales asociados a la dependencia de las funciones dinámicas con la temperatura.

La forma de la dependencia de las funciones dinámicas con la frecuencia angular es variable, dependiendo del sistema polimérico seleccionado.

Sin embargo, para cualquier sistema polimérico se puede expresar la dependencia de G' (ω) y G'' (ω) en forma adimensional, usando la frecuencia reducida ($\omega \theta_m$) como el argumento del módulo complejo como las variables:

$$\omega_r = \omega \theta_m = \omega \eta_0 (T, M, C) - \eta_0(T) \frac{1}{\rho T f_1(c) f_2(M)}$$

El factor θ_m refleja el efecto de los parámetros indicados del sistema con el valor de su mayor tiempo de relajación (53). En los casos más simples, las funciones $f_1(c) = c$ y $f_2(M) = M^{-1}$

$$G'_r = \frac{G'}{N k T} = \frac{G'' M}{c R T}$$

$$G''_r = (G'' - \omega \eta_0) \frac{1}{N k T} = (G'' - \omega \eta_0) \frac{M}{c R T}$$

donde

η_0 es la viscosidad del sistema polimérico a rapidez de deformación o frecuencias angulares muy bajas.

T es la temperatura absoluta

M es el peso molecular del sistema polimérico

c es la concentración del sistema polimérico

η_0 es la viscosidad del solvente a rapidez de deformación o frecuencias angulares muy bajas

ρ es la densidad del sistema polimérico

N es el número de Avogadro

k es la constante de Boltzman

R es la constante universal de los gases

para un sistema polimérico sin solvente

$$G'_r = \frac{G' M}{\rho R T} ; G''_r = \frac{G'' M}{\rho R T}$$

Las dimensiones de las cantidades requeridas en estas fórmulas están seleccionadas de tal forma que las variables reducidas se vuelven adimensionales.

El uso de variables reducidas le permiten a uno obtener una superposición de curvas de G' (w) y G'' (w), obtenidas por la medición de la respuesta del material a varias temperaturas de un rango fijo de frecuencias angulares, si los espectros de relajación son similares en forma para los casos involucrados (53).

El principio de superposición fue primeramente observado por Aleksandrov y Lazurkin en 1993. Ellos notaron que las correspondientes funciones dinámicas a varias temperaturas eran similares en forma unas con otras y estaban trasladadas a lo largo del eje de la frecuencia. La distancia entre las curvas correspondientes a temperaturas diferentes fue más tarde llamado factor de corrimiento, a_T .

Seleccionando al producto wa_T como el argumento uno puede construir curvas maestras para los componentes del módulo complejo; $G'(w a_T)$ y $G''(w a_T)$, las cuales son invariables a la temperatura. En la práctica, éstas son obtenidas cuantificando la distancia, $\log a_T$, a lo largo del eje $\log w$ de las curvas $G'(w)$ y $G''(w)$ obtenidas experimentalmente. De esta forma son obtenidas las curvas G' y G'' vs $(w a_T)$ a una temperatura T_0 de referencia. El factor de corrimiento a_T es adimensional. Para la temperatura de referencia T_0 , $a_T = 1$.

Afortunadamente existe una forma semiteórica de predecir la forma y la magnitud de a_T con la temperatura que es aplicable a muchos sistemas poli-

méricos que incluyen homopolímeros, copolímeros y mezclas compatibles (29).

La comparación del argumento (ωa_T) con el parámetro adimensional ($\omega \theta_m$) nos permite establecer que el significado físico de a_T es la relación de los tiempos de relajación máxima a diferentes temperaturas con el tiempo de relajación a T_0 .

En general, los cambios de temperatura alteran la escala del tiempo de respuesta de los fluidos viscoelásticos por el aumento o decremento de la movilidad macromolecular. Bajo la restricción de espectros de relajación semejante, el incremento de la temperatura aumenta la movilidad macromolecular y disminuye la viscosidad y el tiempo de relajación. La disminución de la temperatura reduce la movilidad e incrementa la viscosidad y el tiempo de relajación.¹⁷

La variación de la temperatura también se toma en cuenta en el cálculo de G'_r y G''_r al introducir una corrección densidad-temperatura. Si a la temperatura de referencia la densidad es ρ_0 , entonces la corrección densidad-temperatura se establece como ($\rho_0 T / \rho T$).

La comparación de a_T con θ_m le permite a uno expresar $a_m(T)$ a través de la dependencia de la viscosidad con la temperatura

$$a_T = \frac{\eta_0(T) - \eta_s(T)}{\rho(T) T} \cdot \frac{\rho_0 T_0}{\eta_0(T_0) - \eta_s(T_0)}$$

Para soluciones poliméricas concentradas y polímeros fundidos $\eta_s \ll \eta_0$, por lo tanto

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \cdot \frac{\rho_0 T_0}{\rho T}$$

Si el factor de corrección densidad-temperatura es despreciable comparado con la variación de la viscosidad, entonces

$$a_T = \eta_0(T) / \eta_0(T_0)$$

Suponiendo que la viscosidad de un sistema (aquí se sigue implicando que todas las viscosidades son a rapidezces de deformación o frecuencias angulares muy pequeñas) es una función del volumen disponible para la movilidad macromolecular, la aplicación de la teoría del volumen libre, en ésta se considera que el flujo viscoso tiene lugar por el movimiento de las partículas o sus segmentos en una especie de saltos desde un lugar en un enrejado a un agujero vacante (La concentración total de agujeros puede considerarse como espacio libre de polímero, o "volumen libre"), produce la ecuación

$$\ln \eta = \ln a + \frac{b(V - V_f)}{V_f}$$

En esta ecuación el volumen total V se supone que es la suma del volumen ocupado V_0 y el volumen libre V_f . La dependencia de η de la última ecuación con la temperatura expresada con el $\ln a_T$ se muestra en la siguiente ecuación

$$\ln a_T = b \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

donde f es la fracción de volumen libre V_f/V . Se ha sugerido que f es linealmente dependiente de la temperatura

$$f(T) = f_{T_{ref}} + \alpha_f (T - T_{T_{ref}})$$

donde α_f es el coeficiente de expansión volumétrica.

En la teoría del volumen libre se sugiere la existencia de una temperatura T_0 , por abajo de la temperatura de transición vítrea, en la cual no existe volumen libre entre las moléculas.

Williams, Landel y Ferry (29) han argumentado a partir de esta teoría que la viscosidad η de un polímero a la temperatura T puede relacionarse a su viscosidad η_0 a una temperatura de referencia arbitraria T_0 a través

de la siguiente ecuación

$$\log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = - \frac{C_1^0 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

Si la temperatura de referencia es tomada como la temperatura de transición vítrea, T_g , la ecuación anterior se representa como

$$\log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_g)} = - \frac{C_1^3 (T - T_g)}{C_2^3 + (T - T_g)}$$

donde

$$C_1 = - \frac{1}{2.303 T_g}$$

y

$$C_2 = \frac{1}{2.303 C_1^3 \alpha_f}$$

C_1^3 y C_2^3 han sido determinadas para varios sistemas (29), como primera aproximación se puede tomar a C_1^3 como 17.44 y a C_2^3 como 51.6.

Es fácilmente demostrable que

$$\frac{d}{dT} (\log \eta_0(T)) = \frac{C_1^3}{(C_2^3 + T - T_g)^2}$$

Esta última ecuación indica que la dependencia de la viscosidad del fundido es únicamente una función de la diferencia de la temperatura del fundido y la temperatura de transición vítrea del polímero.

A temperaturas por arriba de los 100° C, aproximadamente, de T_g la ecuación WLF no predice adecuadamente los factores a_T . En este rango una expresión tipo Arrhenius es más precisa, en esta η se expresa como una función exponencial de la temperatura absoluta.

$$\eta = A \exp \left(- \frac{A E}{R T} \right)$$

donde ΔE es la energía de activación para el flujo.

El factor de corrimiento a_T puede ser expresado como

$$a_T = \exp \left(-\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)$$

A manera de información general, puesto que en esta tesis no fueron determinados experimentalmente, se dan los siguientes datos, tomados de la literatura⁽¹⁷⁾, de la temperatura de fusión (T_m), temperatura de transición vítrea (T_g) y el rango normal de la temperatura de procesamiento de los siguientes polímeros

	T_m (°C)	T_g (°C)	Rango normal de temperaturas de procesamiento (°C)
HDPE	140	- 100	160 - 240
HIPS	-	100	180 - 240

Teniéndose ya un antecedente de los principios y conceptos básicos asociados con la dependencia de las funciones dinámicas con la temperatura, se procederá al análisis de las observaciones experimentales de la viscosidad de mezcla del sistema a través de su comparación con las predichas a partir de los modelos estudiados en esta tesis.

En las figuras 27-29, se mostró que en el caso de que la viscosidad y elasticidad del PS sea mayor, el modelo de Takayanagi representa razonablemente bien a los datos experimentales en la mezcla preparada a 150° C y concentraciones de HDPE menores del 50%, lo cual puede ser interpretado de acuerdo a los principios físicos que encierra este modelo, como un sistema en flujo bajo el cual los dominios discretos están formados por el HDPE, mientras que la fase continua está representada por el PS. Cabe hacer notar que cuanto mayor sea la diferencia de las viscosidades de los dos constituyentes

de la mezcla y menor la temperatura de la mezcla, el modelo de Takayanagi representa, para este caso la temperatura es de 150° C., a los datos experimentales mejor que a 190° C. Esto conduce a pensar que la dureza interfacial entre los dos dominios de la mezcla es una función directa de la diferencia de las viscosidades de los dos componentes constituyentes de la mezcla y puede verse afectada con el aumento de la temperatura de mezclado, i.e., a medida que la temperatura aumenta, la rigidez de las membranas interfaciales disminuye y el tamaño del dominio discreto aumenta dando como consecuencia una viscosidad de mezcla menor, ya que el aumento del tamaño de las gotas dispersas da origen a una mayor deformabilidad de las mismas en la mezcla. Parece ser que estas especulaciones concuerdan con las observaciones experimentales, a la misma concentración, a 190° C (figuras 30-31). Por otra parte, a esta misma concentración y para el caso de que el HDPE empiece a tener una mayor viscosidad que el PS, el modelo de Takayanagi también parece tener éxito a una temperatura de 150° C. Aunque, la tendencia que tiene la viscosidad al aumentar la temperatura parece indicar que la estructura del PS determina el comportamiento global, el flujo, del sistema, i.e., la rigidez interfacial de los dominios de la mezcla va disminuyendo a medida que la temperatura aumenta dando, en cierta forma, la posibilidad de crearse entrecruzamientos intramoleculares en las membranas de los diferentes dominios del sistema como posible consecuencia de una disminución de la orientación en flujo de las macromoléculas del PS por el aumento de la entropía del sistema con el aumento de la temperatura. Este último hecho parece explicar el porque aumenta, a esta concentración, la resistencia al flujo y el carácter elástico de la mezcla con el aumento de la temperatura.

En las figuras 30-31, se puede observar, para el caso de que el PS

tenga una menor viscosidad, que otra vez el modelo de Takayanagi representa razonablemente bien a nuestros datos experimentales, a concentraciones intermedias de HDPE, de la mezcla a 150° C. Mientras que en el caso de que ocurra una transición de fases, i.e., inversión de las viscosidades de los componentes constituyentes del sistema, el mecanismo de interacción de la mezcla a esta misma temperatura es completamente diferente al sugerido a esta misma concentración a 190° C. (discutido en la sección anterior "Efecto de la Composición sobre las Propiedades Viscoelásticas a 190° C"). Estos fenómenos sugieren que a temperaturas de mezclado cercanas al promedio aritmético de las temperaturas de transición más importantes de estos dos polímeros, en este caso de la T_g del PS y de la T_m del HDPE, el efecto de la temperatura de mezclado sobre las propiedades viscoelásticas del sistema se deberá prácticamente al movimiento Browniano de los segmentos poliméricos del sistema, ya que posibles entrelazamientos entre los diferentes dominios del sistema pueden ser la causa de una mayor resistencia al flujo y un mayor carácter elástico de la mezcla (figuras 30-31). Cabe recordar que la movilidad de los segmentos poliméricos depende principalmente de la rigidez de la cadena polimérica y de sus fuerzas intermoleculares. Los segmentos mismos se mueven en virtud de las rotaciones alrededor de los enlaces que constituyen la cadena principal del polímero. La intensidad del movimiento aumenta con la temperatura. Abajo de cierta temperatura (T_g) los segmentos del polímero no tienen la suficiente energía para moverse unos a otros. Solamente si la temperatura es superior a T_g los segmentos pueden reacomodarse para relevar un esfuerzo aplicado externamente. La energía que los segmentos tiene que exceder un cierto valor antes de que un agujero de dimensiones segmentales pueda crearse para la difusión. Esta energía, a una rapidez de deformación o frecuencia

angular constante, es mejor conocida como la energía de activación de flujo.

Nos podemos imaginar el movimiento de los segmentos de un polímero debido a un gradiente de concentración (difusión) o de esfuerzos (flujo viscoso) como un movimiento a saltos, en donde un segmento se mueve o se difunde de una manera ordenada a un lugar vacante dejando atrás un agujero de dimensiones semejantes. Este agujero puede ser ocupado, en el caso de la mezcla polimérica HDPE/PS, por cualquiera de los dos diferentes segmentos del sistema, dando, en cierta forma la posibilidad de ser llenado por uno o más segmentos poliméricos de diferente naturaleza al que originó el hueco y dependiendo del tamaño de éste puede formar entrelazamientos intramoleculares entre los diferentes dominios del sistema o el crecimiento de alguno de estos. De aquí se infiere que la modulación del tamaño de los huecos y la movilidad de los diferentes segmentos del sistema pueda ayudar a controlar y predecir sus propiedades físicas, i.e., seleccionar cuidadosamente las condiciones de mezcla de los dos polímeros, como sus pesos moleculares, sus propiedades viscoelásticas, T_g s, etc., de tal manera que cada uno de estos contribuya al volumen libre del sistema en proporción a la cantidad del material presente. De ésta última forma podemos razonar que sus propiedades sean una función lineal de la composición de los polímeros.

Siguiendo a esta misma concentración y bajo la misma secuencia de hipótesis, se observa que a medida que la temperatura de la mezcla aumenta, la orientación de las macromoléculas y en general de los dominios de la mezcla en flujo ($\omega = 10$ rad/s) da origen a una especie de repulsión intermolecular entre los diferentes dominios de la mezcla y una posible agregación de los dominios de la misma especie como consecuencia de una mayor fluctuación de la densidad local del sistema a nivel molecular, i.e., de regiones del sistema

con un mayor volumen libre. Estas especulaciones se fundamentan en el conocimiento que se tiene del aumento del volumen específico de un polímero a medida que se incrementa la temperatura. Este aumento no es uniforme y la densidad a nivel molecular fluctúa y ocasiona un cierto número de agujeros o volumen libre. Un aumento mayor en el volumen específico a una temperatura superior a T_g representa un volumen libre para el movimiento de los segmentos. Se sabe también que la temperatura de transición vítrea semeja a una transición de segundo porque el cambio de volumen no es tan discontinuo como con T_m (54). Y además que la mayor temperatura a la cual la red cristalina es estable es la temperatura de fusión (T_m). Por lo tanto, el aumento de la temperatura a esta concentración dará como consecuencia una estructura multifásica en flujo similar al flujo en multicapas, en donde el deslizamiento y la falta de adhesión entre los diferentes dominios del sistema originará viscosidades y módulos de almacenamiento de mezcla mínimos (ver por ejemplo, las propiedades dinámicas a 190°C, figuras 21, 24). Parece ser que a medida que se sigue incrementando la temperatura de mezcla se alcanza una agregación máxima de los dominios discretos de la misma especie para dar origen posteriormente a nuevos entrelazamiento entre los diferentes dominios de la mezcla. Esto trae como una posible consecuencia una menor rigidez de las membranas interfaciales de los dominios discretos de la mezcla debido a una disminución de la tensión interfacial con el aumento de la temperatura, y de una posible interacción intramolecular con el aumento de la entropía del sistema.

Por otra parte, a una concentración del 75% de HDPE y frecuencias donde el PS tiene una mayor viscosidad ($\omega < 10$ rad/s), el comportamiento que tiene la viscosidad de mezcla con el aumento de la temperatura (gráficas 30-31) parece indicar que, comparado con el que se tiene a un 50% de HDPE, la dis-

minución de PS en el sistema disminuye la interacción, a la temperatura de mezcla más baja (150°C), entre los segmentos poliméricos de los dominios discretos del sistema (PS) y el medio continuo (HDPE) lo cual podría originarnos una morfología entrelazada mas débil que al 50% de HDPE a estas mismas frecuencias angulares. De acuerdo con lo discutido para una concentración del 50% de HDPE, el aumento de la temperatura de mezcla, a una concentración del 75% de HDPE, parece dar origen a una mayor fluctuación de la densidad local de ciertas regiones del sistema de tal forma que puede dar la posibilidad de crearse dominios de gotas de HDPE dentro de las gotas de PS (ver por ejemplo las figuras 28-29, en donde el modelo de Takayanagi parece ajustarse razonablemente bien a 190°C). A medida que la temperatura siga aumentando (230°C), la orientación de los segmentos poliméricos del sistema junto con la disminución de la tensión interfacial de los dominios discretos del sistema, puede ocasionar la formación de entrelazamientos entre los diferentes dominios de la mezcla.

En el caso de que la inversión de fases haya ocurrido, esto es a frecuencias angulares donde el HDPE tenga una mayor viscosidad, a esta misma concentración, el comportamiento de la viscosidad de mezcla sigue una tendencia gradual a aumentar a medida que se incrementa con la temperatura (figuras 30-31). El mecanismo de interacción molecular del sistema a esta concentración parece ser el mismo a las tres temperaturas de mezcla. De acuerdo a lo discutido anteriormente (efecto de la composición sobre las propiedades viscoelásticas de la mezcla HDPE/PS) para la mezcla a 190°C , la interacción propuesta parece ser consecuencia de una alteración molecular de los dominios de la mezcla, lo cual daría como resultado un entrelazamiento entre los diferentes dominios de la mezcla y un sistema con una mayor resistencia al flujo y

un mayor carácter elástico. Bajo tal principio, se puede postular que a esta concentración el aumento de la temperatura está asociado a una expansión gradual y uniforme del volumen libre del sistema, el cual, por el aumento de la entropía del sistema y la disminución de la orientación en flujo de los arreglos moleculares entre los diferentes dominios de la mezcla, podría implicar una mayor homogeneidad de la mezcla y un mayor carácter viscoelástico del sistema.

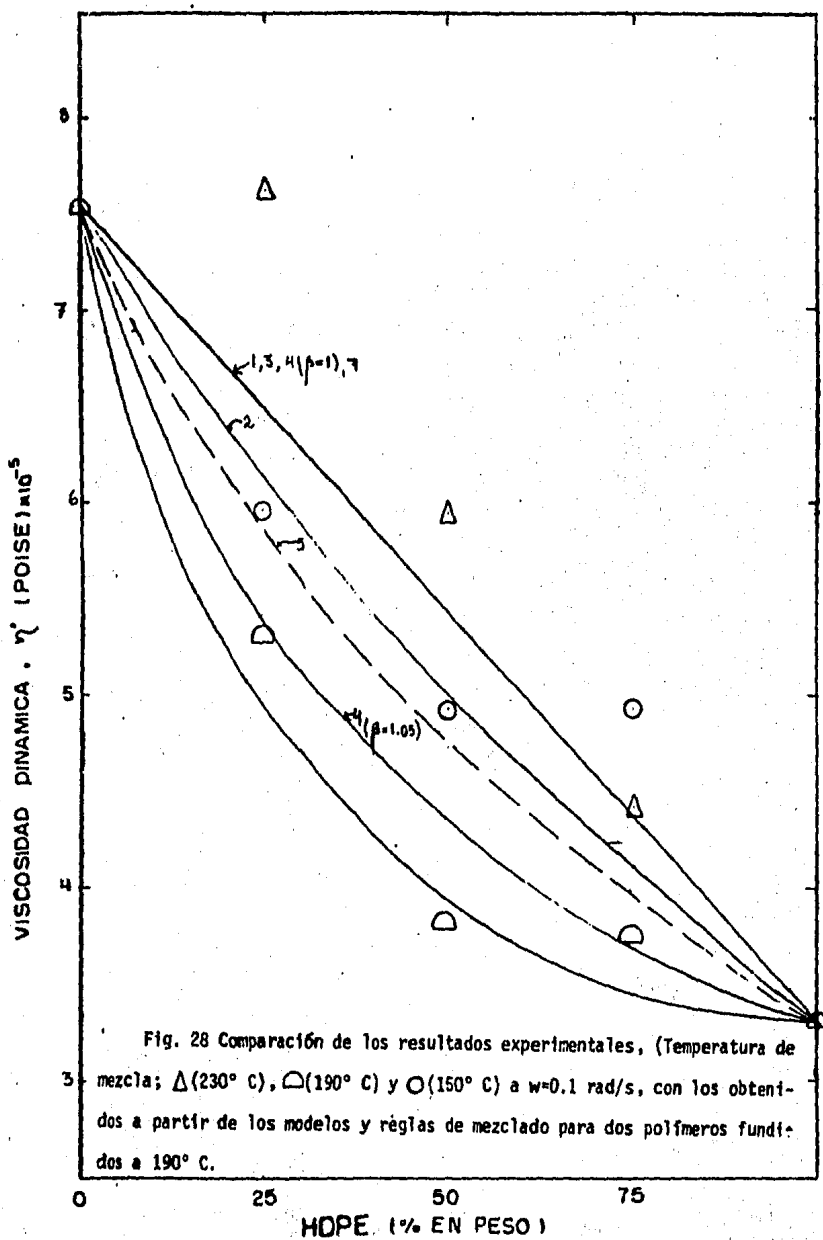


Fig. 28 Comparación de los resultados experimentales, (Temperatura de mezcla; Δ (230° C), \square (190° C) y \circ (150° C) a $w=0.1$ rad/s, con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos a 190° C.

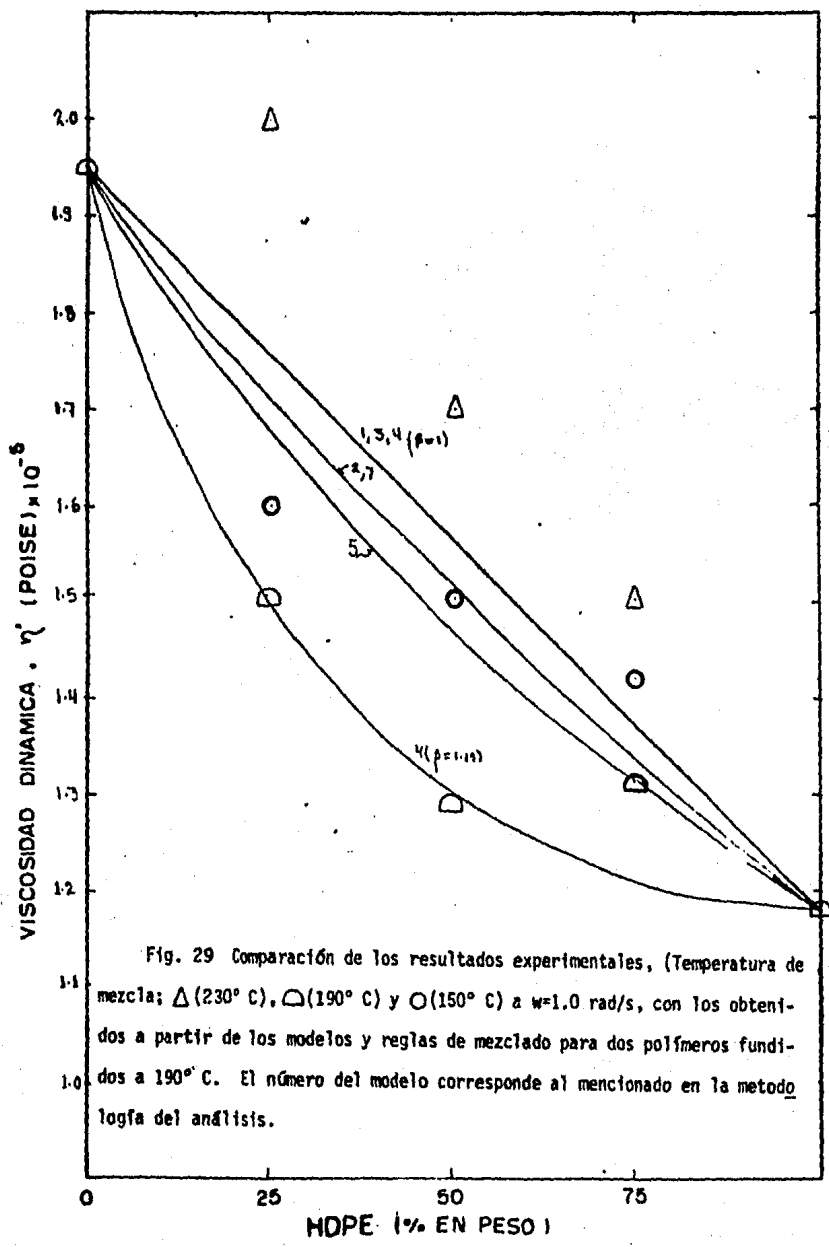
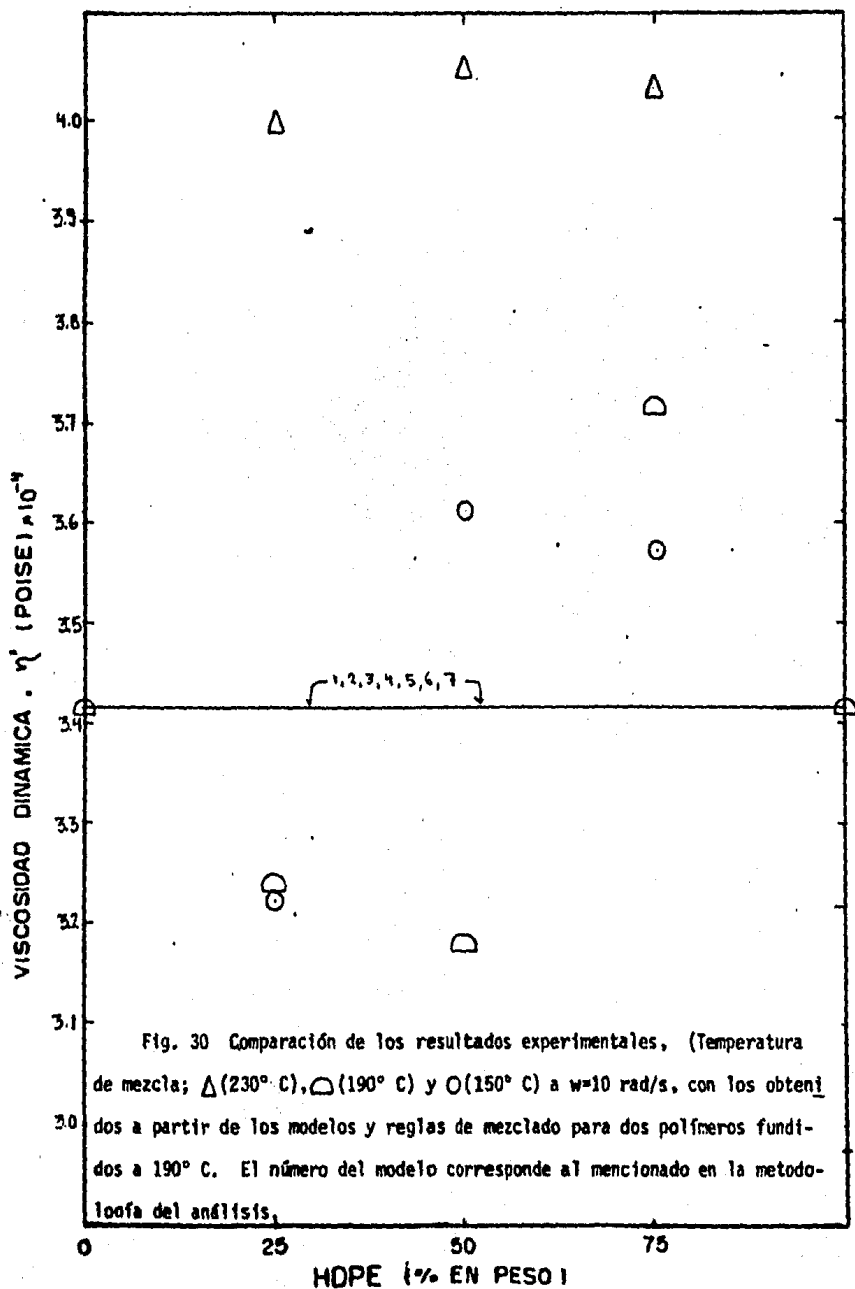
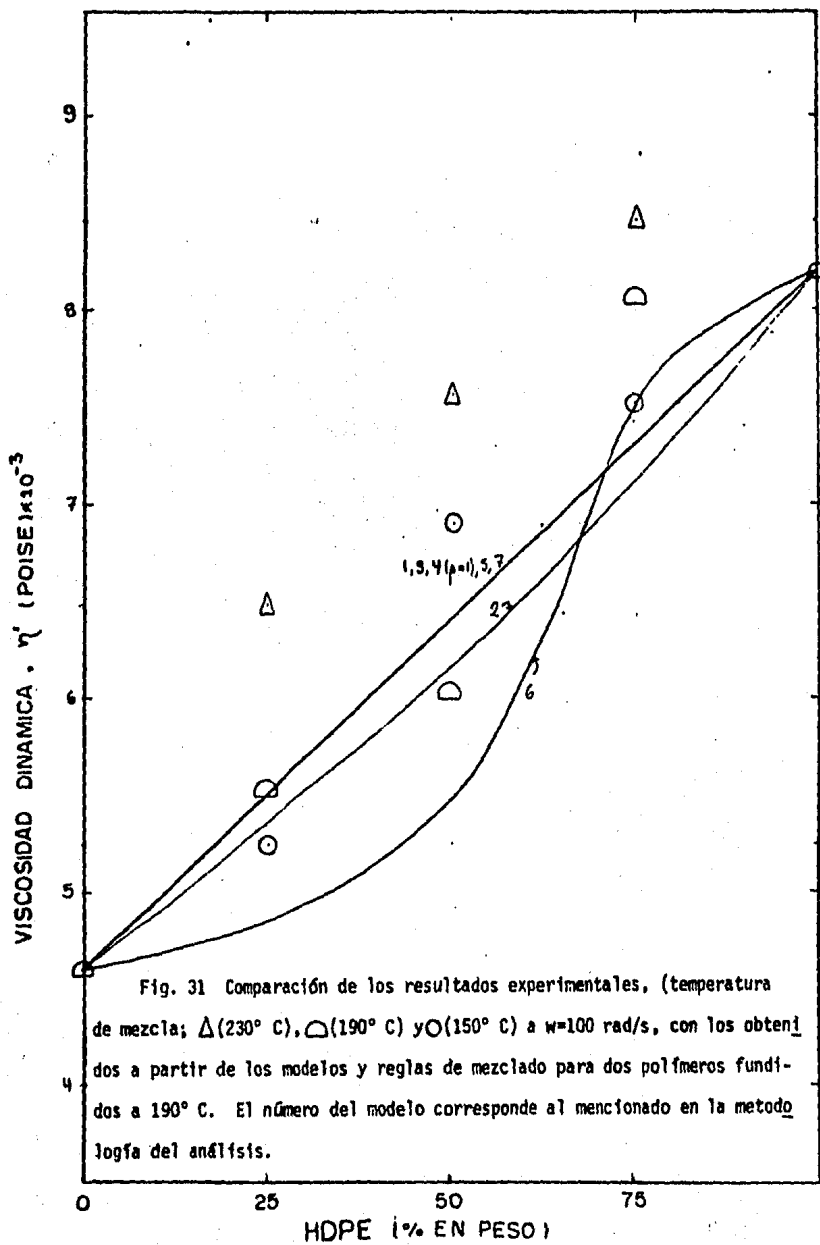
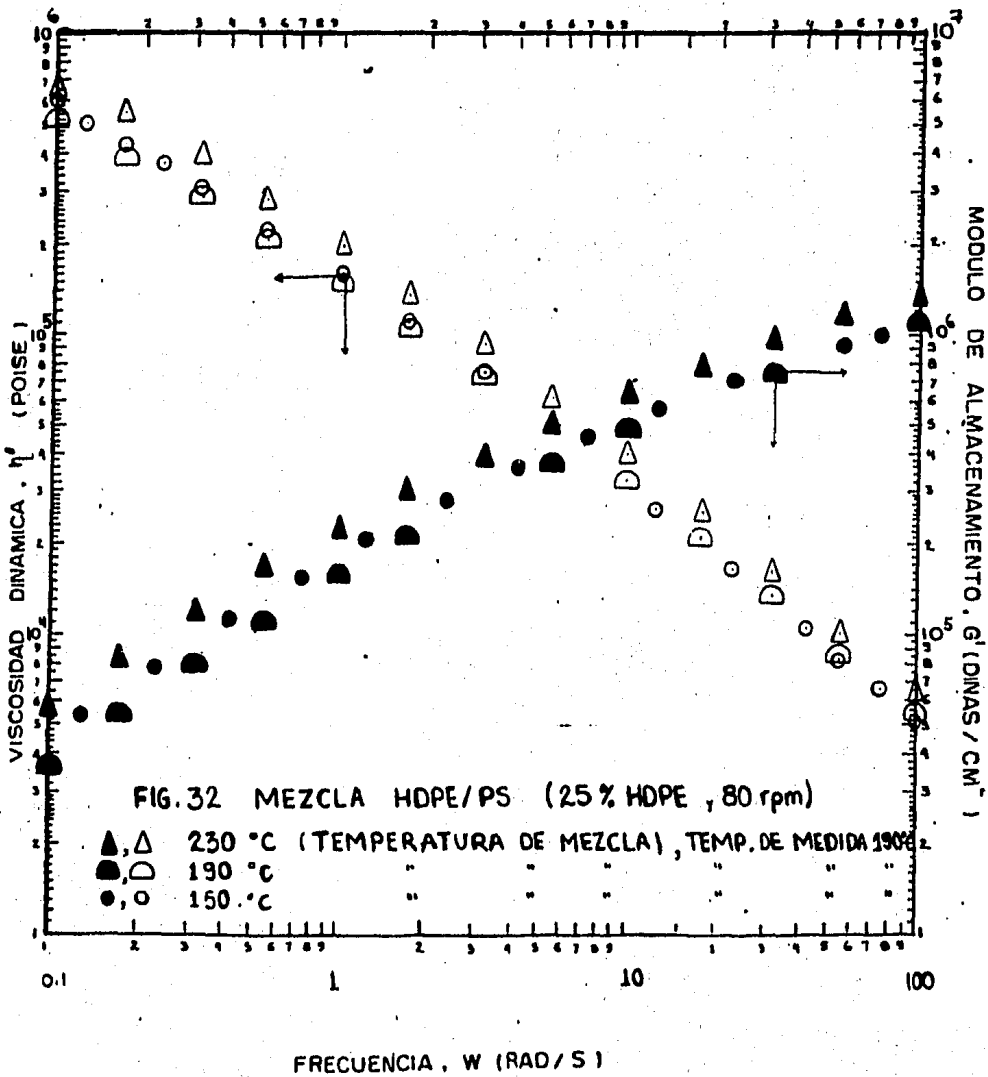
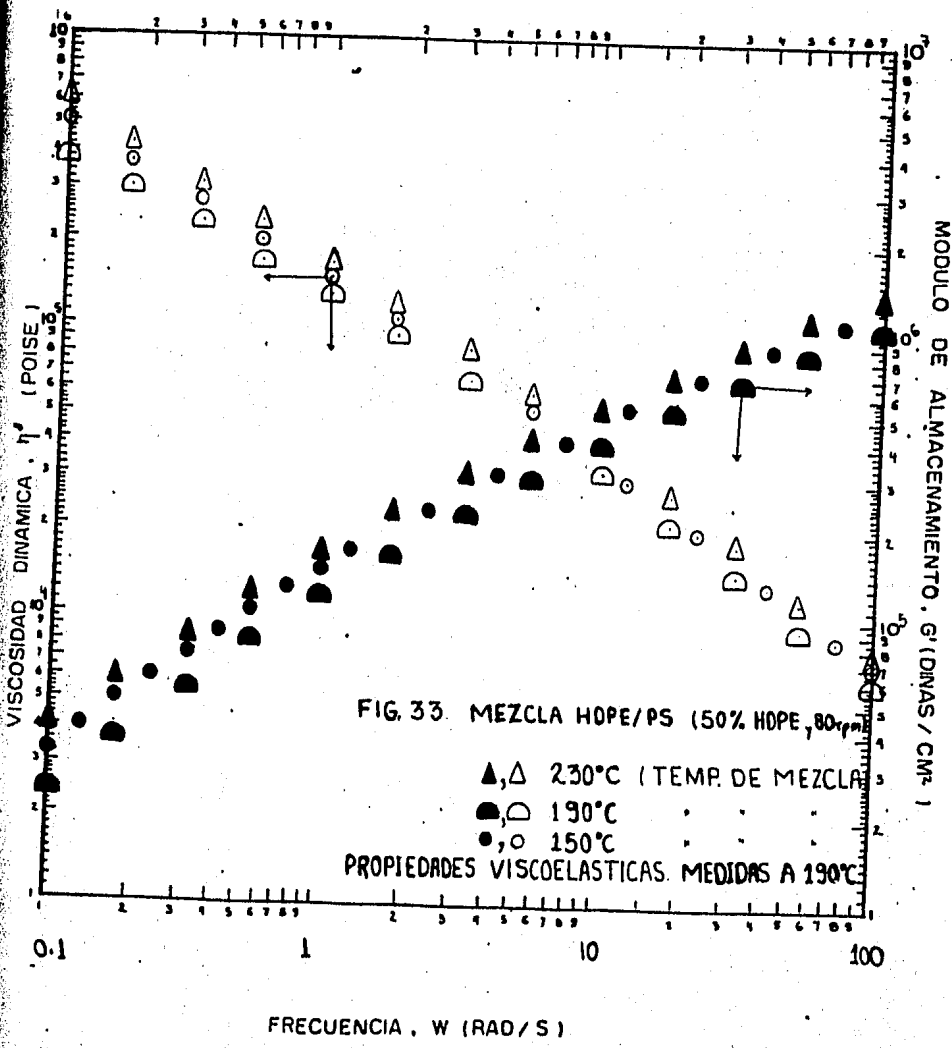


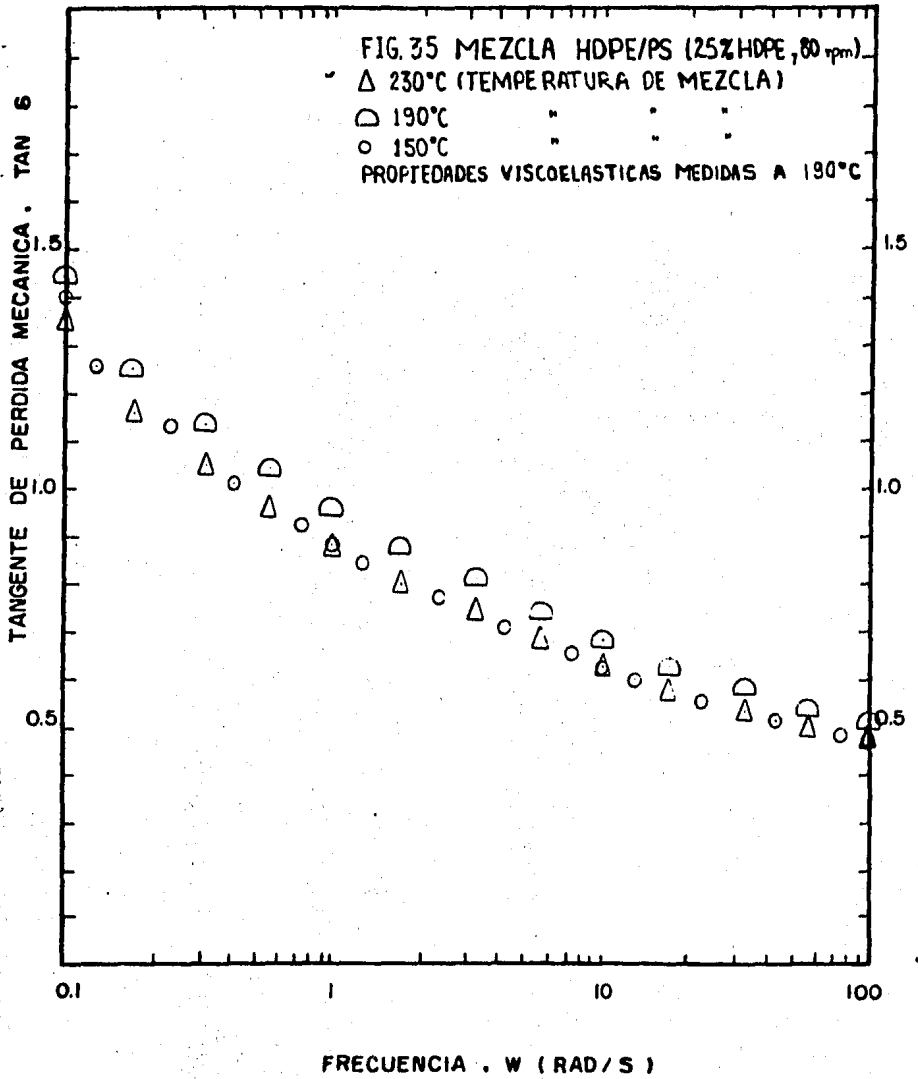
Fig. 29 Comparación de los resultados experimentales, (Temperatura de mezcla: Δ (230° C), \triangle (190° C) y \circ (150° C) a $\omega=1.0$ rad/s, con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos a 190° C. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.

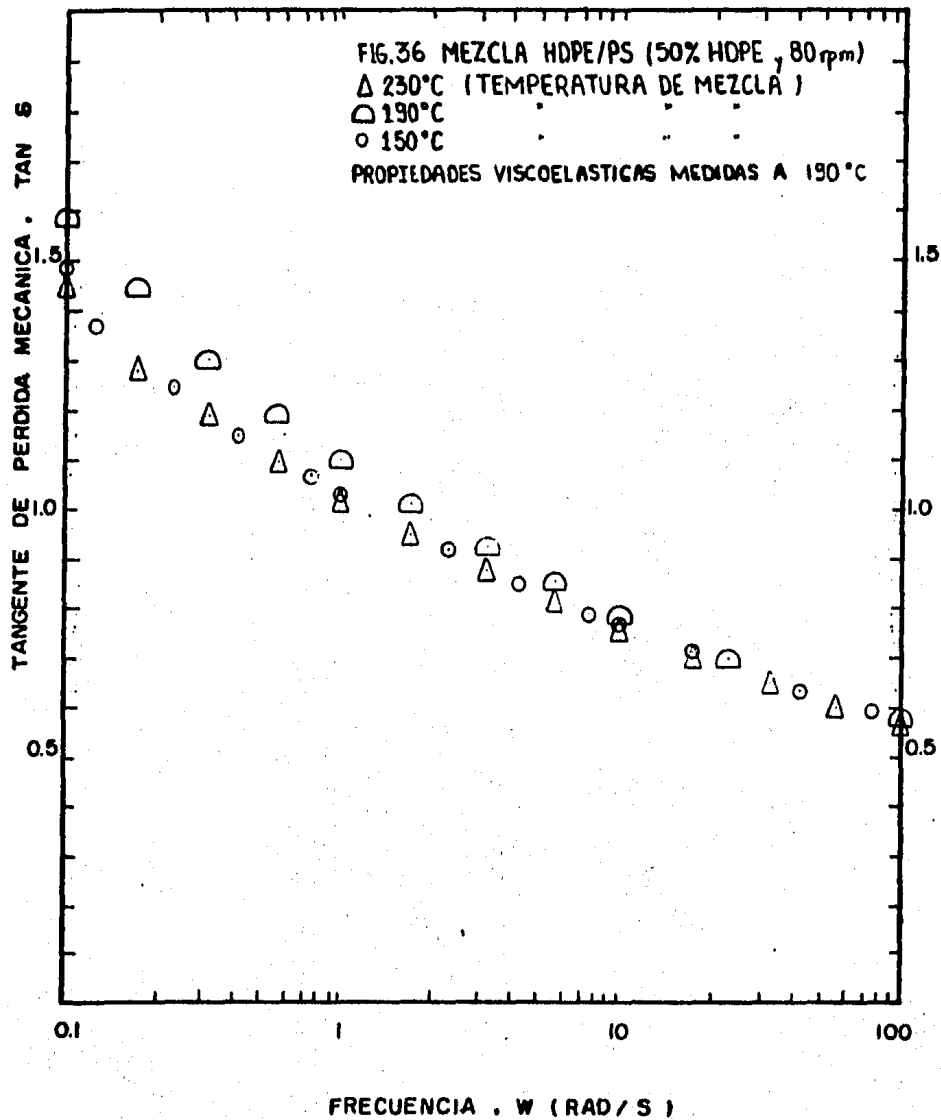


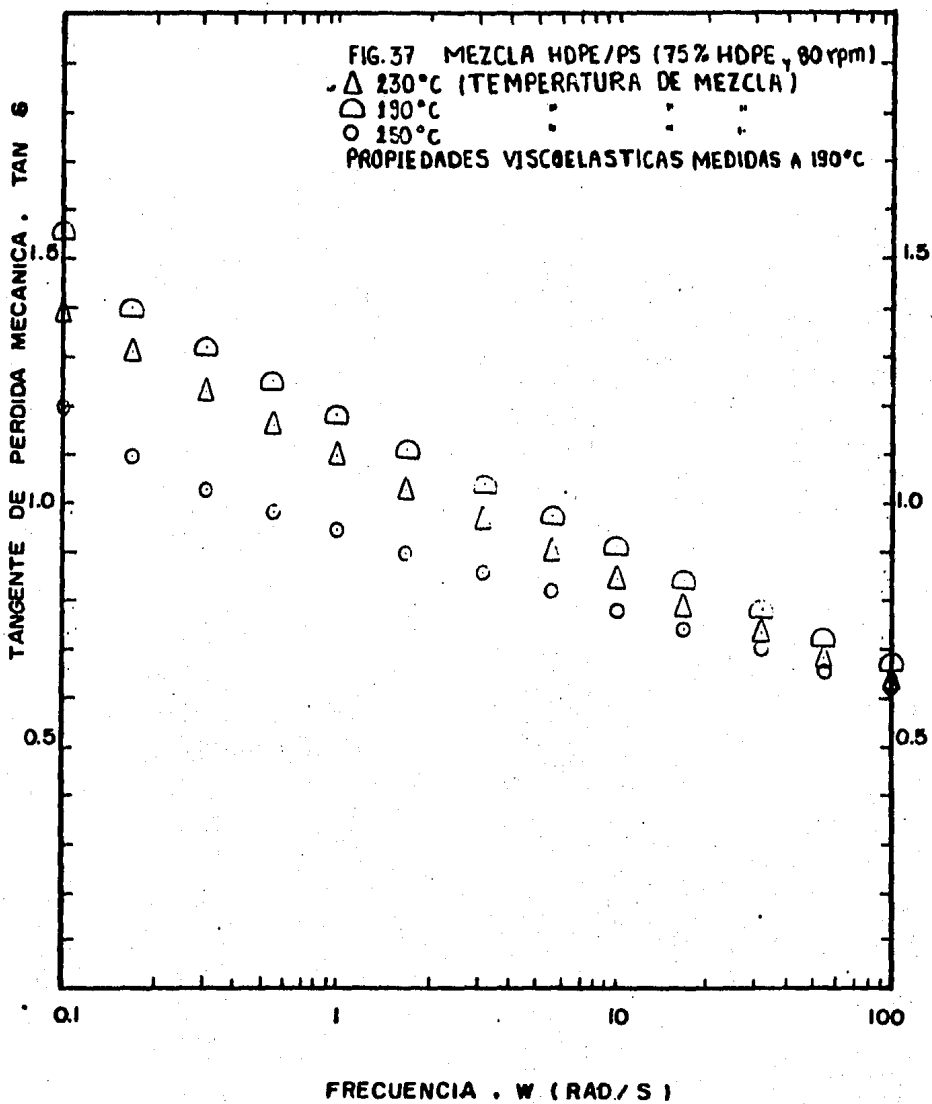












EFFECTO DE LA INTENSIDAD DEL MEZCLADO MECANICO SOBRE LAS PROPIEDADES VISCOELASTICAS DE LA MEZCLA HDPE/PS

A una concentración del 25% de HDPE, y frecuencias angulares donde la viscosidad del PS sea mayor que la del HDPE, se observa que a 80 rpm, la viscosidad de mezcla es menor que a 20 y 50 rpm, respectivamente (figuras 40-41). Por otra parte, a estas mismas condiciones de mezclado, se observa que el carácter viscoelástico de la mezcla a estas tres diferentes intensidades de mezcla parece ser el mismo (figura 45). Aunque, sin embargo, la relación de energía disipada-energía almacenada, representada por la tangente del ángulo de pérdida mecánica $\tan \delta$, muestra que la mezcla a 80 rpm tiene un carácter elástico ligeramente menor que a 50 y 20 rpm (figura 44).

La comparación de los datos experimentales, a estas condiciones de mezclado, con los modelos aquí estudiados para la mezcla de dos polímeros nos permite establecer que a bajas concentraciones de HDPE, y en el caso en que la diferencia de viscosidades sea apreciable, el modo de la dispersión de la mezcla parece estar representado por dominios discretos de HDPE dispersos en forma de gotas dentro de una matriz de PS. El efecto que tiene la intensidad del mezclador mecánico sobre las propiedades viscoelásticas, a estas condiciones de la mezcla, parece reflejarse únicamente en la homogeneidad de la dispersión del sistema, no así en su modo de dispersión.

Por otra parte, en el caso de que las viscosidades de los dos componentes constituyentes de la mezcla coincidan, se observa que, a bajas concentraciones, la mezcla preparada a 20 rpm muestra una menor viscosidad (figura

42) y un carácter elástico ligeramente mayor que las preparadas a 50 y 80 rpm, respectivamente (figuras 44- 45). Ninguno de los modelos aquí estudiados es capaz de representar a los datos experimentales a dicha frecuencia angular ($w = 10 \text{ rad/s}$). De una manera análoga al análisis hecha para esta misma concentración y frecuencias angulares menores, se infiere que el tipo de interacción de los dominios discretos del sistema y su medio continuo no se ve alterado. Sin embargo, el tamaño de éstos, su uniformidad y distribución sí parece verse afectado, i.e., a mayor intensidad del mezclador mecánico, menor el tamaño de los dominios discretos, mayor uniformidad y mejor distribución de éstos implicándose con dichos sucesos una mayor viscosidad y módulo elástico del sistema. Cabe remarcar, que dado que, estamos trabajando con concentraciones bajas de HDPE, la magnitud de la dispersión y demás especulaciones implicadas no se ven afectadas significativamente. Estas mismas especulaciones parecen ser válidas a frecuencias angulares relativamente altas (figuras 43-44).

A una concentración del 50% de HDPE y cualquier frecuencia angular, parece ser que el efecto de la intensidad del mezclado sobre las propiedades viscoelásticas del sistema se refleja básicamente en la rapidez de agregación de los dominios discretos del sistema y en su tamaño, i.e., a mayor intensidad del mezclador mecánico Rheomix-Haake, por ejemplo a 80 rpm, mayor es la homogeneidad de la mezcla y posiblemente debido a una mayor repulsión molecular de los diferentes dominios del sistema origina una mayor inestabilidad del sistema en flujo ocasionando una mayor velocidad de adición de los dominios discretos de la misma especie y consecuentemente un mayor tamaño y deformabilidad de éstos en el sistema y en términos generales una menor resistencia al flujo (figuras 40-43, 46 y 47).

A una concentración del 75% de HDPE se observa que, a bajas frecuencias angulares (caso en el que el PS tiene una mayor viscosidad), la mezcla preparada a 50 rpm tiene una viscosidad de mezcla menor (figuras 40-41), y en general un menor carácter viscoelástico, que las preparadas a 20 y 80 rpm, respectivamente (figura 49). La relación de energía disipada-energía almacenada, representada por la tangente de pérdida mecánica $\tan \delta$, (figura 48) muestra que el carácter elástico de esta mezcla es menor que el exhibido por las mezclas a 20 y 80 rpm, respectivamente. Por otra parte, la comparación de nuestros datos experimentales con los modelos de Takayanagi y Lees-Liu (figuras 40-43) muestran que para este caso, los dominios discretos de la mezcla tienen poca interacción con el medio continuo, observándose además que, posiblemente, debido a un mayor tamaño de éstos en el sistema tengan una mayor deformabilidad en el flujo y puedan formar un sistema con una dispersión laminar. Mientras que en la mezcla preparada a 20 rpm, el tamaño de los dominios discretos sea menor que los exhibidos a 50 rpm y por tanto su deformabilidad menor.

En el caso de que la viscosidad de los componentes de la mezcla sean iguales, se observa que a una concentración del 75% de HDPE, el efecto de la intensidad del mezclador mecánico es significativo (figura 42). Como ya ha sido discutido anteriormente, para la mezcla preparada a 80 rpm, este modo de dispersión puede deberse a entrelazamientos intramoleculares entre los diferentes dominios del sistema debido a una posible alteración de estos debido a una posible resonancia de su frecuencia con la frecuencia del flujo. Mientras que a intensidades de mezcla bajas (20 rpm), se observa que la interacción de los dominios de la mezcla no produce desviaciones significativas a la viscosidad de la mezcla ideal representada por una línea recta, lo cual

nos conduce a pensar que el sistema es homogéneo. Mientras que 50 rpm, ocurren deslizamientos interfaciales en el sistema, posiblemente debido a un crecimiento de los dominios discretos del sistema. Parece ser que esta tendencia se conserva a frecuencias angulares altas.

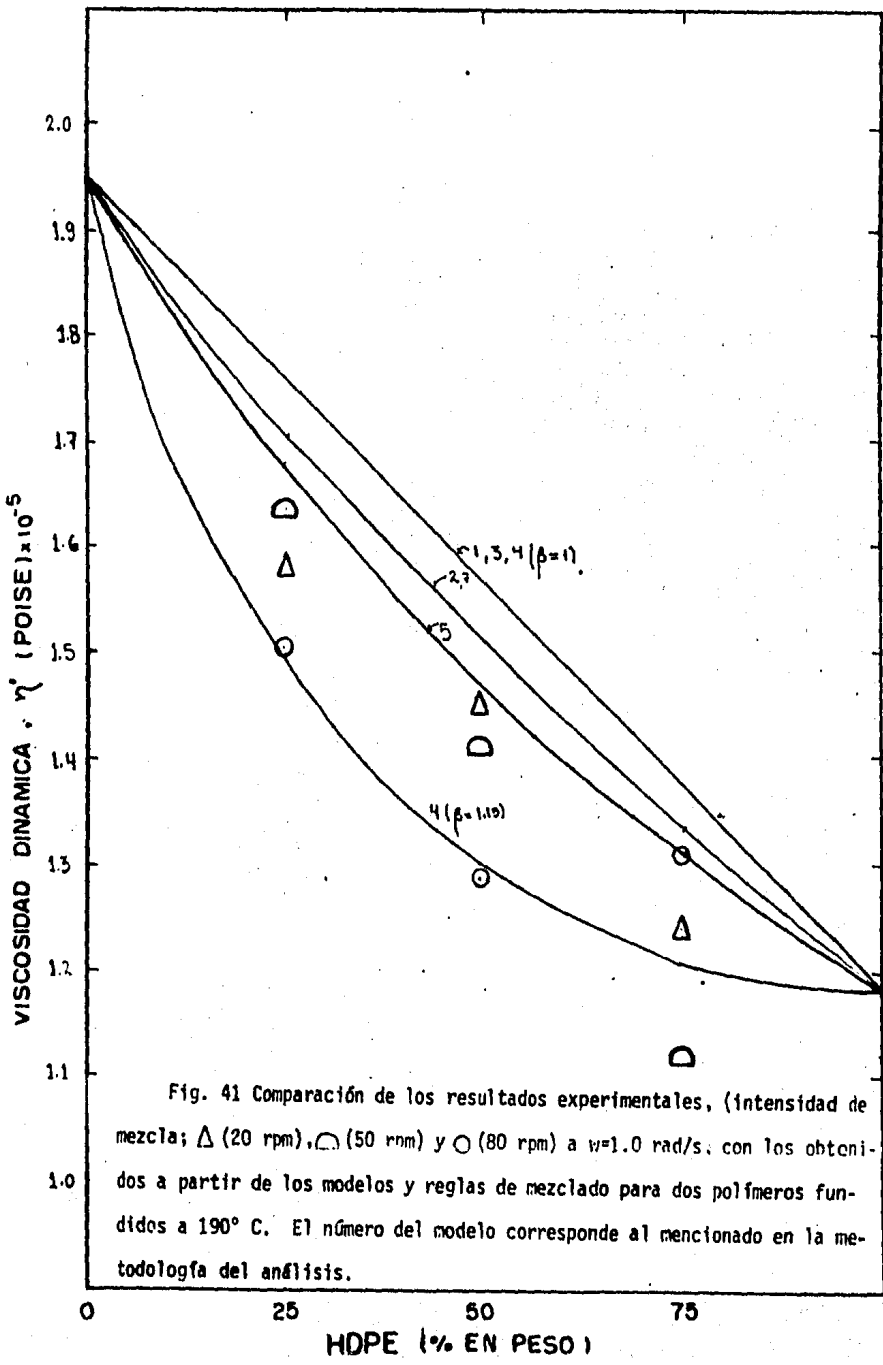
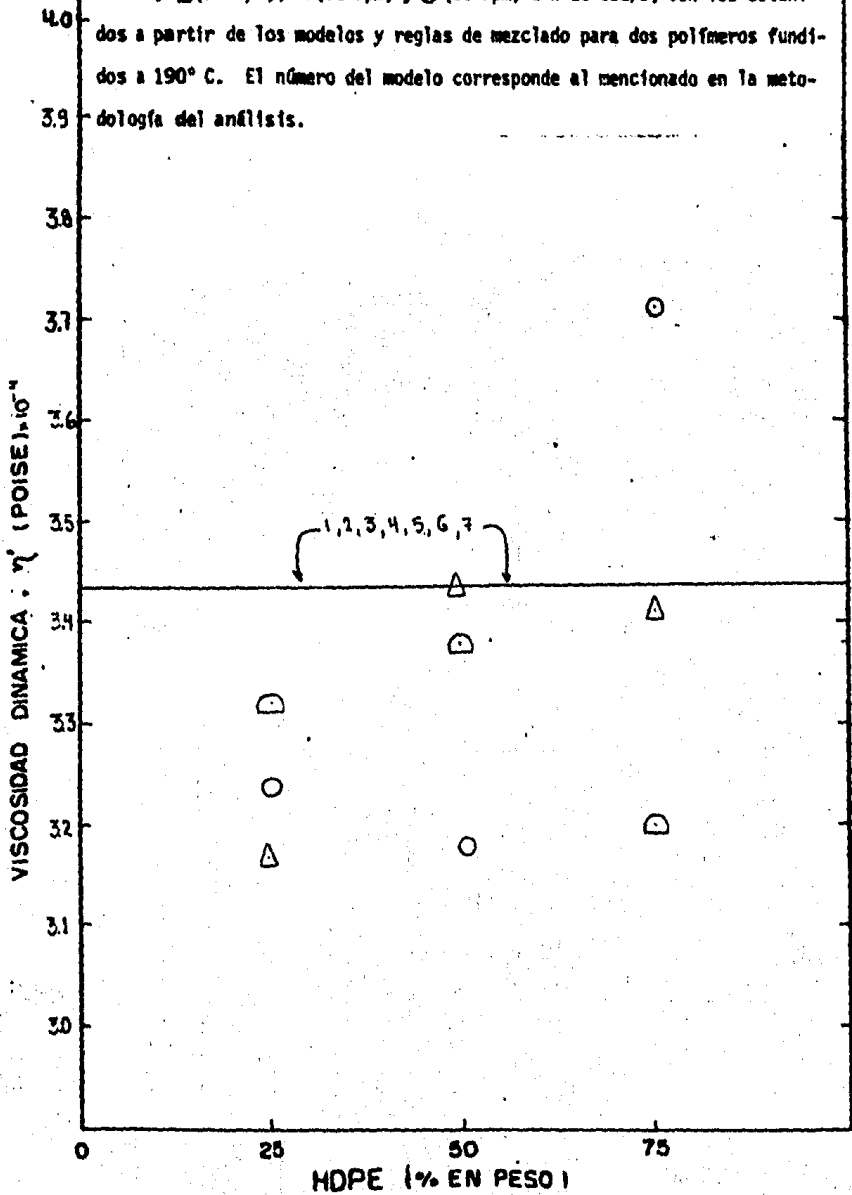
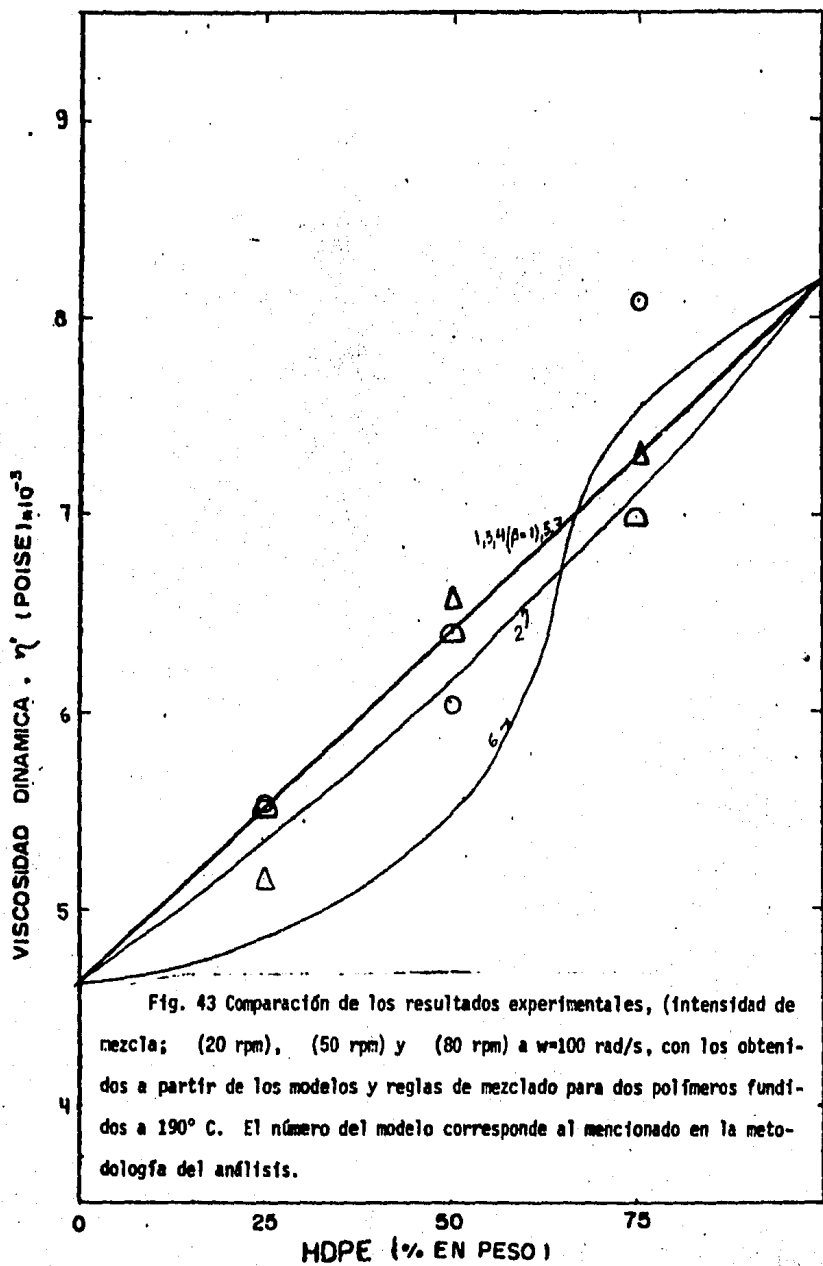
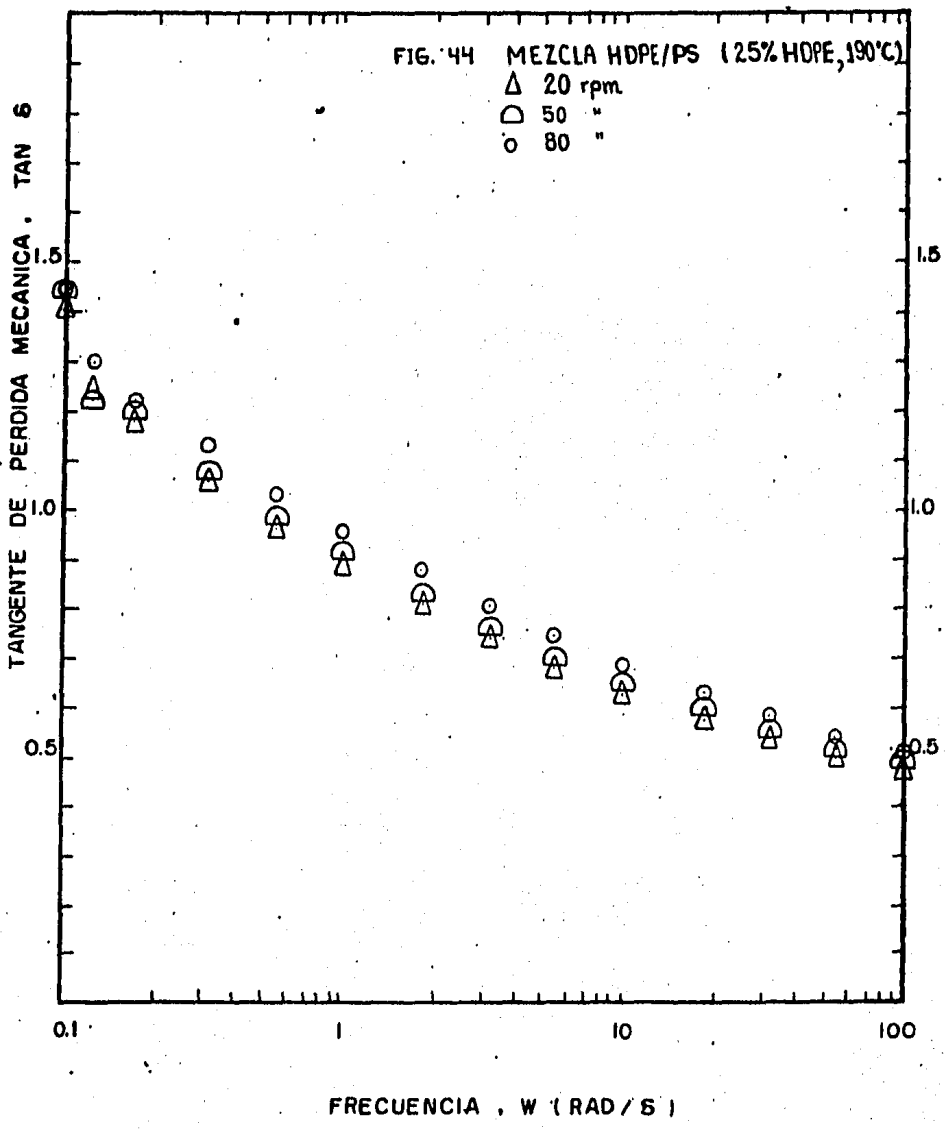


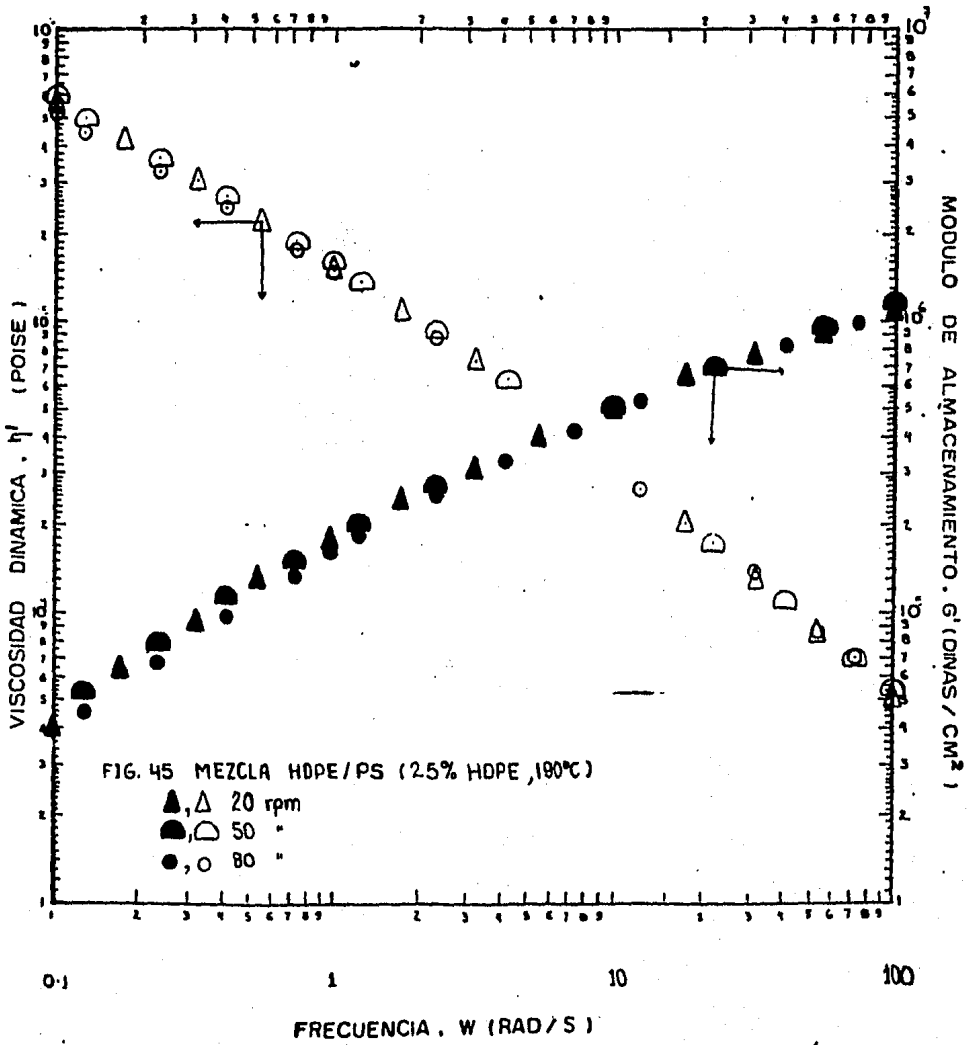
Fig. 41 Comparación de los resultados experimentales, (intensidad de mezcla; Δ (20 rpm), \circ (50 rpm) y \square (80 rpm) a $w=1.0$ rad/s; con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos a 190° C. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.

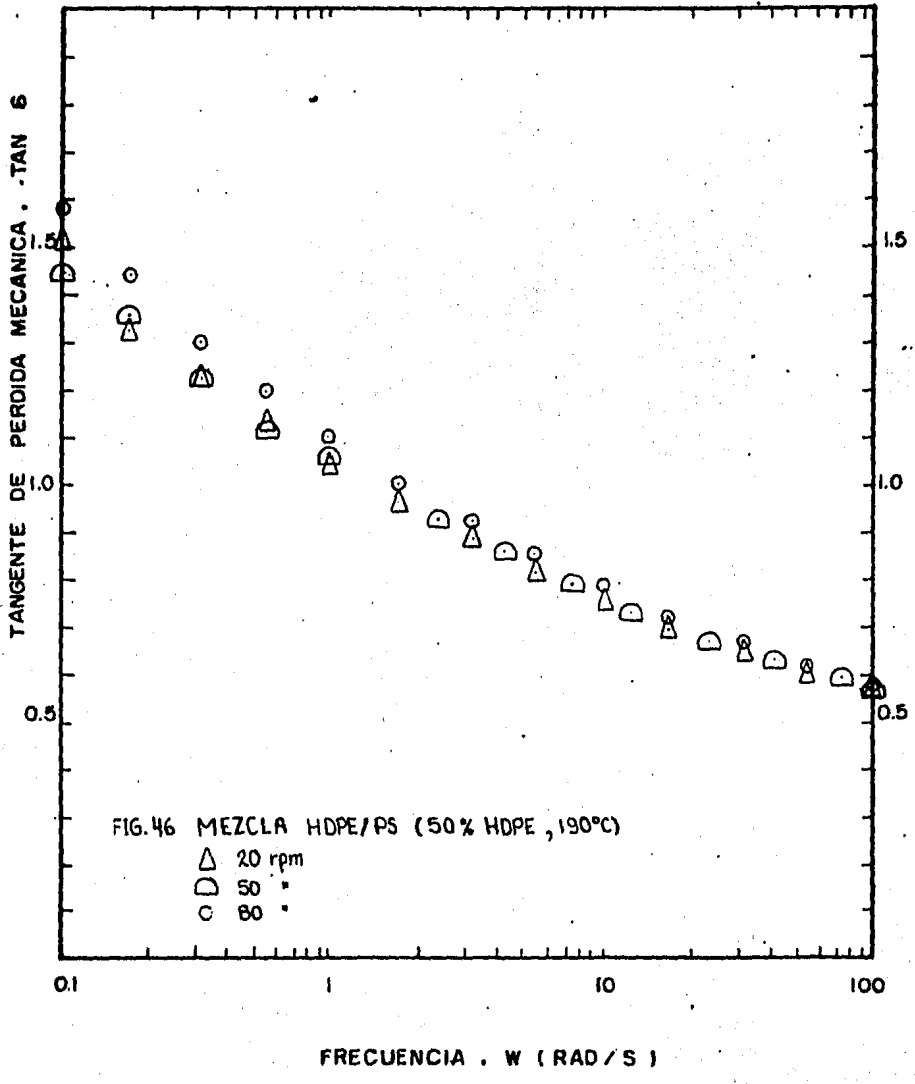
Fig. 42 Comparación de los resultados experimentales, (intensidad de mezcla; Δ (20 rpm), \square (50 rpm) y \circ (80 rpm) a $\omega=10$ rad/s, con los obtenidos a partir de los modelos y reglas de mezclado para dos polímeros fundidos a 190° C. El número del modelo corresponde al mencionado en la metodología del análisis.

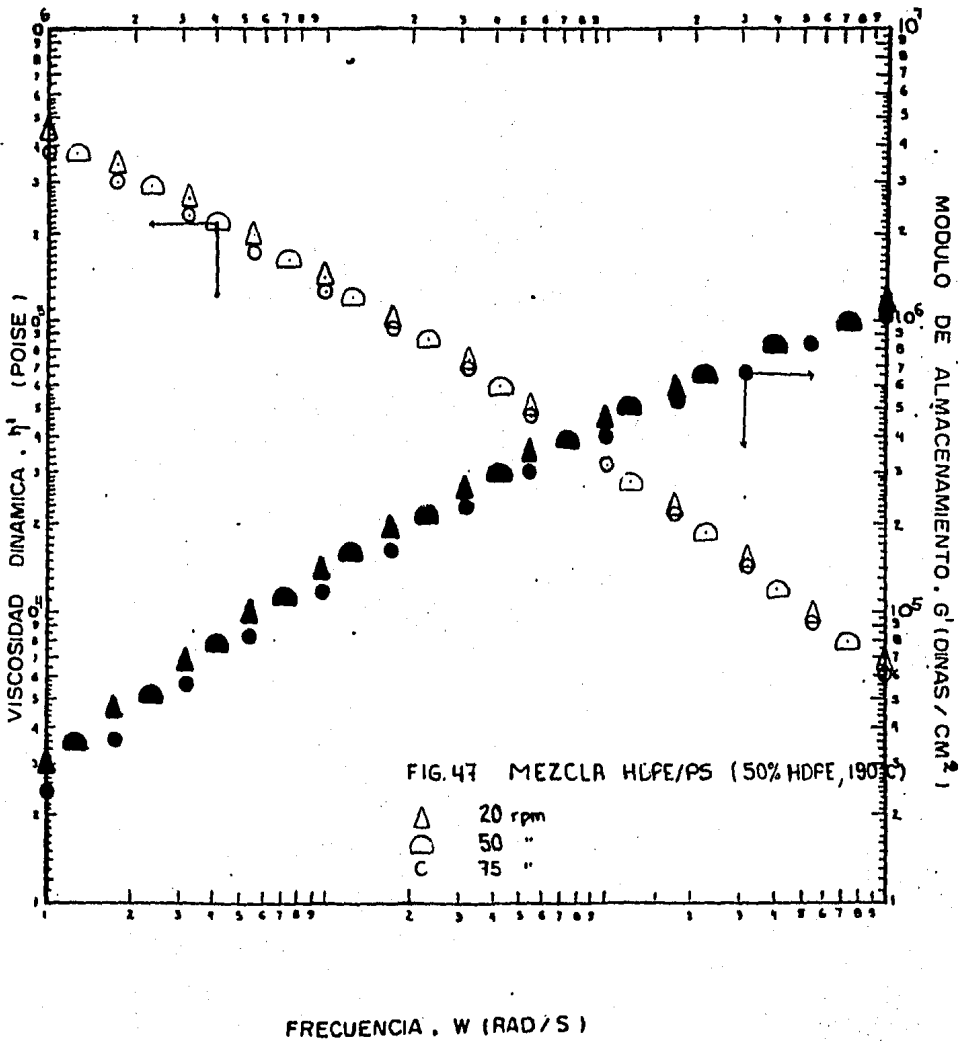


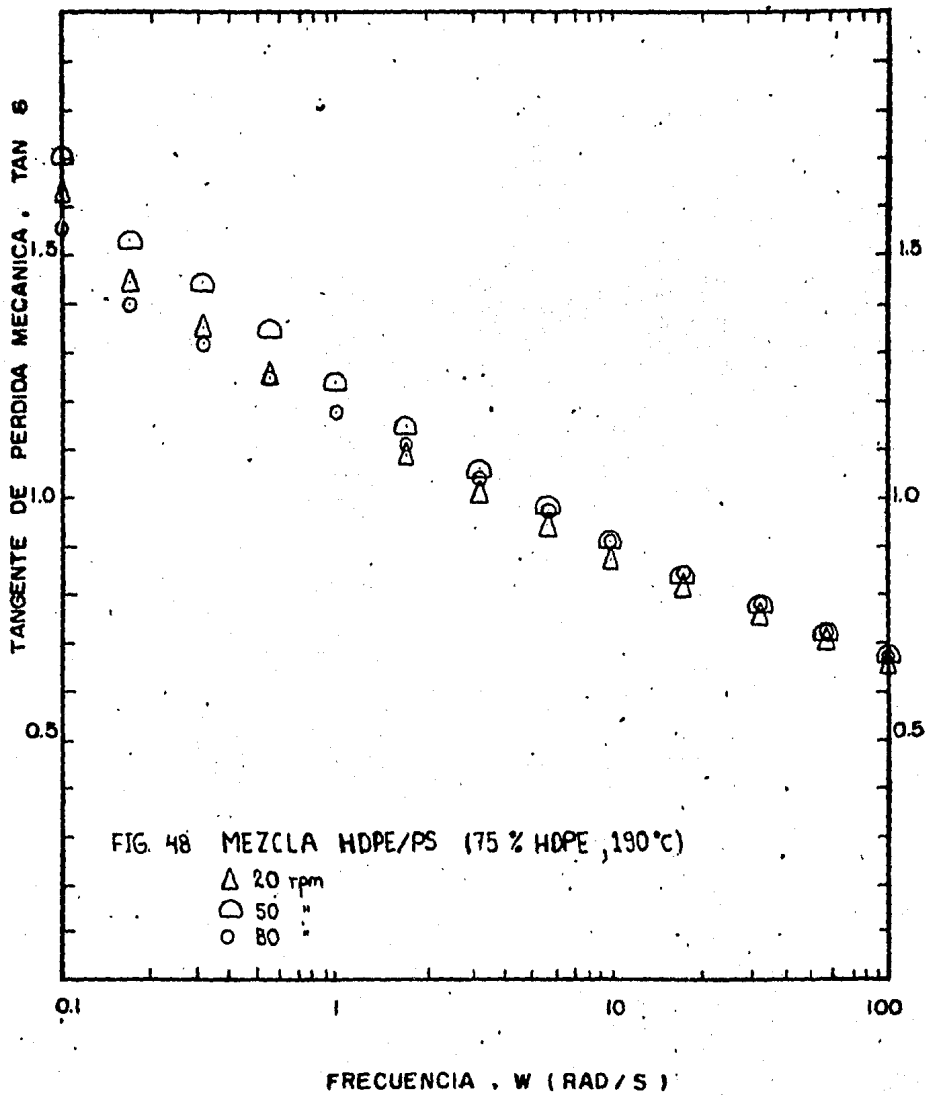


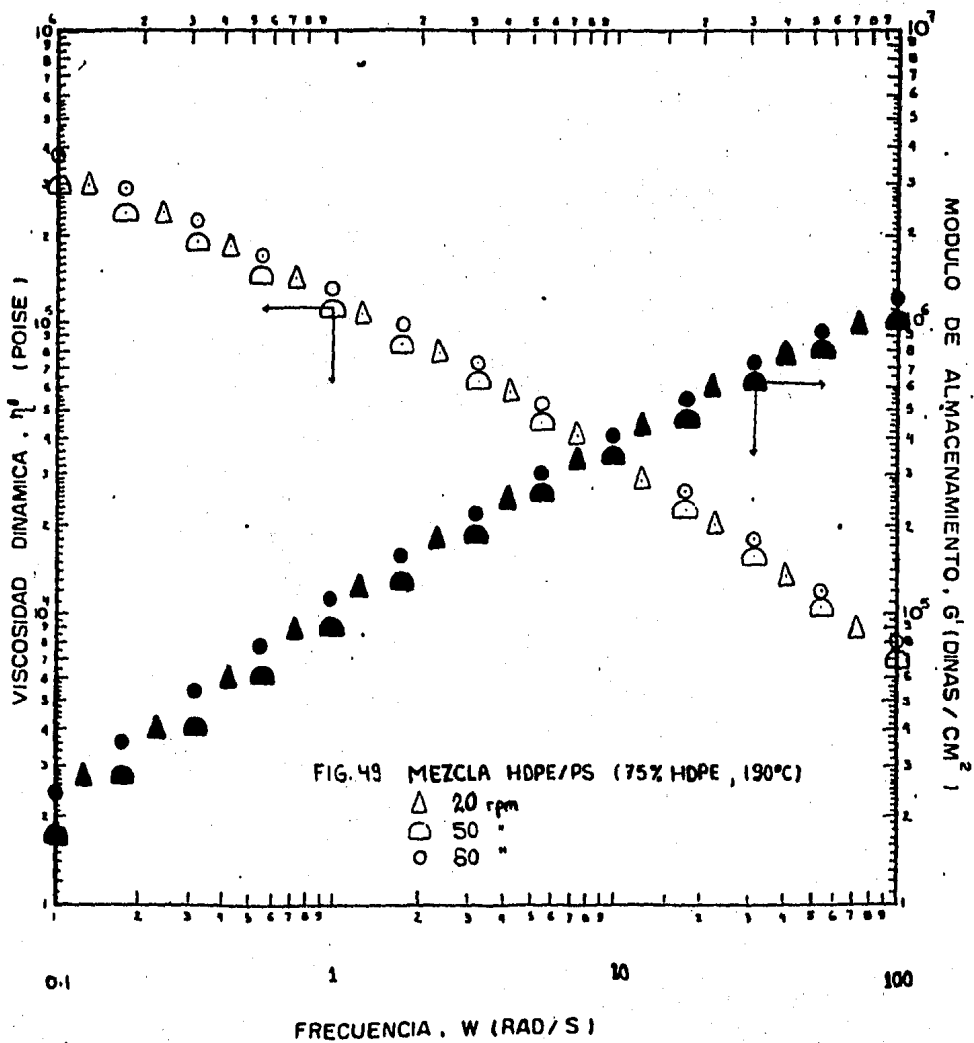












CONCLUSIONES

Las propiedades reológicas de la mezcla HDPE/PS dependen del tipo de flujo de corte simple (estacionario u oscilatorio) al que se encuentren sometidos debido a que la forma de la fase dispersa, de una mezcla a dos fases, en una región de flujo completamente desarrollada en un tubo cilíndrico (dado capilar del Instron) puede ser diferente al que se tiene a partir de un campo de flujo producido en el reómetro oscilatorio de discos paralelos (Rheometrics VET). Nótese que el campo de flujo en un reómetro oscilatorio de discos paralelos, al igual que el producido en un capilar, depende de la posición radial. En consecuencia, estas mediciones de las propiedades reológicas deberán complementarse con las obtenidas por otras técnicas y geometrías que nos proporcionen un campo de flujo uniforme (por ejemplo, en un viscosímetro de cono y plato en sus modos de operación, estacionario y oscilatorio) para poder concluir más certeramente acerca de la dependencia de las propiedades reológicas de la mezcla HDPE/PS con el tipo de flujo de corte simple al que se encuentre sometido.

Las comparaciones de las viscosidades experimentales con las predichas a partir de las reglas y modelos de mezclado simples que involucran el conocimiento de las viscosidades de los componentes puros, en especial los modelos de Takanayagi y Lees-Lin, nos proporcionan una buena ilustración del comportamiento morfológico y reológico de la mezcla HDPE/PS. Morfológicamente

puéde considerarse que existen dos modos de dispersión: dispersiones laminares y dispersiones en gotas, las primeras pueden formar a altas concentraciones y temperaturas una especie de mallas entrelazadas.

La dependencia de las propiedades reológicas de la mezcla HDPE/PS con la composición es una función del modo de dispersión, i.e., el estado morfológico de la mezcla el cual a su vez depende de la composición de la mezcla, de la deformabilidad de los dominios discretos de la mezcla, de las propiedades viscoelásticas de los constituyentes de la mezcla y del procedimiento de mezclado.

La diversidad de curvas viscosidad-composición de las mezclas estudiadas aquí pueden resumirse en la figura 25. El tipo (a) ocurre cuando el dominio disperso de la mezcla tiene relativamente poca interacción con el medio continuo, y además una viscosidad mucho mayor; el tipo (b) ocurre cuando existe una inversión de fases a una determinada composición de mezcla y poca interacción entre los dominios de esta; el tipo (c) ocurre cuando los dominios discretos de la mezcla logran elongarse lo suficiente, dando origen a una serie de capas deslizantes alineadas en la dirección del flujo; el tipo (d) ocurre a bajas rapidezces de deformación (o frecuencias angulares bajas), cuando existen fuertes interacciones entre los dominios de la mezcla y posiblemente cuando la mezcla tiene una morfología entrelazada.

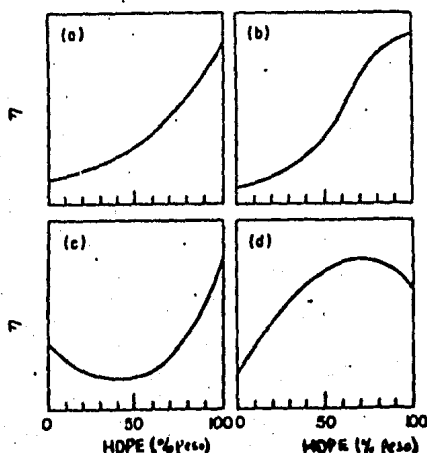


Figura 25. Resumen esquemático de varias formas de las curvas viscosidad-composición de la mezcla HDPE/PS; a) la viscosidad se incrementa monótonicamente con la composición de la mezcla, exhibiendo una curva en forma de S; c) la viscosidad alcanza un mínimo; d) la viscosidad alcanza un máximo.

En la mezcla HDPE/PS, un componente forma la fase discreta dispersa en el otro componente que forma la fase continua. La respuesta a cual de los dos fluidos forma la fase continua depende, entre otros parámetros, de la fracción volumétrica o de la composición de cada componente de la mezcla y de la diferencia de viscosidades entre los dos componentes. Esta última, parece estar relacionada al tamaño, a la deformabilidad, características de la interfase y al grado de interacción de los diferentes dominios del sistema. Por tanto, dependiendo de la composición y de la diferencia de viscosidades, el fluido menos viscoso puede formar gotas y ser dispersado en el más viscoso o viceversa.

Cuando la diferencia de viscosidades de los dos fluidos de la mezcla se apreciable, los dominios dispersos del sistema tendrán poca interacción con el medio continuo y aunado al hecho de que estos pueden aglomerarse con el aumento de su concentración puede originarse una mayor deformabilidad de estos y una menor viscosidad de mezcla debido al deslizamiento existente entre los diferentes dominios del sistema. Es posible que las gotas exhiban una mayor energía recuperable que la matriz que las contengan por lo que al cesar el flujo de una de estas mezclas a través de un capilar puedan exhibir una recuperación elástica, manifestada como un hinchamiento del extruido, mayor que el que pueda exhibir esta misma fase sola. Otro hecho importante que también puede inferirse, es el de la posibilidad de inducción, en un flujo a través de un capilar y a una determinada caída de presión, de una morfología centro-envolvente si los dominios discretos pueden aglomerarse y estratificarse. Los efectos inherentes a dicha estratificación pueden ser indeseables en las propiedades finales del producto terminado.

Cuando la viscosidad de los componentes de la mezcla son semejantes, fuertes efectos no lineales son observados en las propiedades reológicas de las mezclas. Estos quizá pueden ser explicados en términos de los diferentes tipos de interacciones intermoleculares existentes entre los diversos dominios del sistema. Un máximo absoluto de la viscosidad de mezcla puede ser atribuido a entrelazamientos intramoleculares entre los diferentes dominios de la mezcla, los cuales le proporcionarán una mayor resistencia al flujo y un mayor carácter elástico. Se puede percibir la posibilidad de conversión de una energía libre de deformación a una energía libre interfacial. Lo cual implicaría que las dispersiones que exhiban una gran área interfacial, tales como aquellas con una morfología entrelazada exhibirán una energía libre de deformación más baja después de cesar el flujo. En otras palabras, el hinchamiento de una mezcla con dicha morfología se reduce.

Un mínimo absoluto, puede ser comprendido quizá una repulsión química de grupos máxima entre las diferentes unidades estructurales presentes en la mezcla siendo estas más fuertes a concentraciones intermedias y temperaturas relativamente altas y posiblemente las causantes de una mayor agregación de los dominios de una especie. Esto puede dar como resultado dominios discretos de mayor tamaño y de una mayor deformabilidad de tal forma que en flujo logren elongarse lo suficiente para formar dominios laminares que den origen a capas deslizantes alineadas en la dirección del flujo.

La temperatura de mezcla tiene una influencia significativa en el modo de dispersión de la mezcla HDPE/PS ya que las características de la interfase pueden presentar cambios sustanciales en la naturaleza de su interacción i.e., puede dar origen a un aumento o cambio de la forma de los dominios discretos del sistema y establecer entrelazamientos intramoleculares a través de las membranas de los diferentes dominios discretos del sistema y en ciertos casos (a frecuencias donde los dos flujos estén en resonancia con la frecuencia de oscilación del sistema) una estructura entrelazada más difusa entre estos.

El uso conceptual de la teoría de los volúmenes libres disponibles para el flujo de un polímero, nos provee de un criterio original para la interpretación del mecanismo de interacción de los dominios de la mezcla. En esta teoría se postula que el movimiento de los segmentos de un polímero, debido a un gradiente de concentración (difusión) o de esfuerzos (flujo viscoso), se puede imaginar como un movimiento a saltos, en donde un segmento se mueve o se difunde de una manera ordenada a un lugar vacante dejando atrás un agujero de dimensiones semejantes. Este agujero puede ser ocupado, en el caso de la mezcla polimérica HDPE/PS, por cualquiera de los dos diferentes segmentos del sistema, dando, en cierta forma la posibilidad de ser llenado por uno o más segmentos poliméricos de diferente naturaleza al que originó el hueco y dependiendo del tamaño de este puede formar entrelazamientos intramoleculares entre los diferentes dominios del sistema o el crecimiento de alguno de estos. De aquí se infiere que la modulación del tamaño de los huecos y la movilidad de los diferentes dominios del sistema pueda ayudarnos a controlar y predecir sus propiedades físicas i.e., seleccionar cuidadosamente las condiciones de mezcla de los dos polímeros, como sus pesos moleculares, sus propiedades viscoelásticas, sus T_g 's, etc., de tal manera que cada uno de estos contribuya al volumen libre del sistema en proporción a la cantidad del material presente.

En la práctica de la uniformidad de los dominios dispersos, el tamaño de estos, su distribución y tipo de interacción con el medio continuo dependerá de la historia del mezclado, i.e., el tiempo de mezclado, la intensidad de mezclado y el tipo de equipo de mezclado. El efecto del procedimiento de mezcla estudiado en esta tesis; mezclado manual y en un mezclador mecánico, radica en el tamaño diferente de los dominios discretos y en la naturaleza de su interacción interfacial. En el mezclado manual se observa una mayor tendencia de las macromoléculas a penetrar la membrana interfacial que separa a los dominios de la mezcla, mientras que, en las mezclas preparadas en el mezclador mecánico la disminución del tamaño de las macromoléculas químicamente diferentes, su dispersión; orientación en flujo y miscibilidad puede ocasionar una discontinuidad de los arreglos moleculares o un entrelamiento entre ellos dándonos como resultado una compleja interacción de los dominios del sistema.

Con excepción de frecuencias angulares muy bajas y concentraciones cercanas al 75% de HDPE, el efecto de la intensidad del mezclador mecánico sobre las propiedades viscoelásticas de la mezcla HDPE/PS no es significativo, lo cual nos conduce a pensar que en un mezclador intensivo por lotes, la intensidad del mezclador influye únicamente en la homogeneidad de la dispersión no así en su modo de dispersión. El hecho de que se tengan viscosidades dinámicas y módulos de almacenamiento, mayores a altas concentraciones de HDPE puede estar asociado a las observaciones de Han y Kim (47) quienes señalan que a menor tamaño de las gotas dispersas y mayor su uniformidad, mayor es la viscosidad y esfuerzo normal de las emulsiones.

Debido a que las variaciones en la temperatura, presión y del flujo de corte y elongacional, los cuales son características intrínsecas de casi todas las operaciones de procesamiento de polímeros, tendrán un efecto importante en la morfología de la mezcla polimérica, y por ende se puede llevar a cabo un cambio sustancial en las propiedades físicas de los productos finales, se recomienda hacer la evaluación de las diversas ecuaciones constitutivas reportadas en la literatura para discernir cual de ellas puede ser útil en la interpretación de las propiedades en flujo de las mezclas poliméricas.

Un área que también debe cultivarse en la investigación de las mezclas poliméricas es la de la estabilización a una morfología dada con la adición de compatibilizantes adecuados, como los ya mencionados dentro de las generalidades discutidas en esta tesis.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- "Polymer Alloys". Resin combinations change the plastics marketplace. Chemical Week, 72-76 (March 2, 1983).
- 2.- M.T. Shaw. Journal Polymer Engineering and Science 22, 115 (1982).
- 3.- B. D. Gesner, "Polyblends", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, pág. 694-709 Vol. 10, John Wiley & Sons, New York, 1969.
- 4.- L.A. Utracki, M.R. Kamal. Journal Polymer Engineering and Science 22, 96 (1982).
- 5.- L.A. Utracki "Polymer Blend and Alloys for Molding Applications". Journal Polym. Plast. Technol. Eng., 22 (1), 27-54 (1984).
- 6.- O. Olabisi, "Polyblends", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 18, pág. 443-478, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 7.- Manson, J.A., and L.H. Sperling "Polymer Blends and Composites" Plenum, New York, 1982. Cap. 2.
- 8.- D.R. Paul. C.E. Vinson and C.E. Locks. Journal Polymer Engineering and Science 12, 157 (1972).
- 9.- C. Rangel-Nafaille, A. García-Rejón G. y L. López-Latorre. "Mezclas Poliméricas de Termoplásticos". Proyecto de Investigación. Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM-CONACYT. 1983.
- 10.- S. Krause, en "Polymer Blends" (D.R. Paul and S. Newman, eds.) Vol. 1, Ch. 2, Academic Press. New York (1978).
- 11.- O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York (1979).

- 12.- C.D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing". Caps. 1, 3 y 4, Academic Press, New York (1981).
- 13.- J. Frados (ed.) "Plastics Engineering Handbook of the Society of Plastics Industry Inc.", ch. 29, 4th ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1976.
- 14.- H.F. Irving and R.L. Saxton, "Mixing of High Viscosity Materials" en Mixing. Theory and Practice (V.H. Uhl & J.B. Gray, eds) Vol. II, Ch. 8, Academic Press, 1967.
- 15.- L.E. Nielsen, "Predicting the Properties of Mixtures", Marcel Decker Inc., New York, 1978.
- 16.- Z. Tadmor and C. G. Gogos, "Principles of Polymer Processing" Capítulos 6, 7 y 11. John Wiley & Sons (1979).
- 17.- J.L. White en "Rheometry: Industrial Applications" (Kenneth Walters, edit.) Ch. 5, Research Studies Press (John Wiley & Sons Ltd) 1980.
- 18.- J.A. Brydson "Flow Properties of Polymer Melts", Ch 7, 8, George Godwin, London, 1981.
- 19.- G. H. Pearson en "Plastics Polymer Science and Technology" (Mahendrad. Baijal, edit.) ch. 11, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 20.- A. García-Rejón y J.M. Dealy. Revista de la Academia Nacional de Ingeniería, México, 1 (1981), 11-24.
- 21.- R.G. Fenner, "Principles of Polymer Processing", Ch. 3, 4 y 5 MacMillan, London, 1979.
- 22.- S. Middleman "Fundamentals of Polymer Processing" Ch. 3, Mc Graw-Hill, New York, 1977.
- 23.-Ibid, 16. Capítulo 5.
- 24.- G.V. Vinogradov and Y.A. Malkin, "Rheology of Polymers. Viscoelasticity and Flow of Polymers", Mir Publishers, Moscow, 1980.

- 25.- R.B. Bird, R.G. Armstrong, and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", Vol. 1, John Wiley and Sons, New York, 1977: Capítulos 3 y 4.
- 26.- K. Walters, "Rheometry", Chapman and Hall Ltd. Great Britains, 1975, ch. 3.
- 27.- J. M. McKelvey, "Polymer Processing", John Wiley & Sons. New York, 1962.
- 28.- J.M. Dealy, "Rheometer for Molten Plastics". A Practical Guide to Testing and Property Measurements. Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
- 29.- J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd. Edit., John Wiley & Sons, New York, 1980, Ch. 11.
- 30.- Rafael Morones Escobar y Francisco Lozano García, "Curso corto sobre Dinámica de cuerpos Viscoelásticos-Hule" 8-12 de Mayo de 1982. Centro de Actualización en Química. Facultad de Química. UNAM.MEXICO.
- 31.- L.E. Nielsen, "Polymer Rheology", Marcel Dekker Inc. New York, USA. 1977.
- 32.- Instron Capillary Rheometer, Instruction Manual, Instron Corp., Canton, Mass., USA (1976).
- 33.- R.S. Brodkey, "The Phenomena of Fluid Motion", Addison Wesley Publ. Mass. USA. 1967.
- 34.- R.B. Bird, W.E. Stewart. E.N. Lightfoot. "Transport Phenomena", 7th printing, Wiley, New York, 1960.
- 35.- J.C. Slattery, "Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua", Mc. Graw-Hill, 1972.
- 36.- Andrés Agustín García-Rejón Gutiérrez. Tesis Profesional, 1974, Facultad de Química. UNAM, MEXICO.
- 37.- Hasser, Lasalle, Sullivan, "Análisis Matemático", 2do. Curso Intermedio. Edit. Trillas. México 1983, pág. 565.

- 38.- Rheometrics Mechanical Spectrometer Instruction Manual, Rheometrics Inc., Union N.J., USA, (1975).
- 39.- V. Dobrescu, "Rheology" Vol. 2, p. 555; G. Astarita, G. Marrucci, and L. Nicolais, Eds., Plenum Press, New York (1980).
- 40.- L.A. Utracki. Journal Polymer Engineering and Science: 23, 602. (1983).
- 41.- S.F. Christov, I. I Skorokhodov and Z.V. Shuraleva, Vysokomol, Soed.- A20.1699 (1978).
- 42.- K. Min., J.L. White and J.F. Fellers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, 2117-2142 (1984).
- 42.- C. C. Lin, Polymer Journal., 11, 185 (1979).
- 43.- M. Takayanagi, S. Uemura. and S. Minami, J. Polym., Sci., C5, 113 (1964).
- 45.- Ibid 24. p. 404-406.
- 46.- Z. Hashin en "Second order effects in Elasticity Plasticity and Fluid Dynamics" (M. Reiner and D. Abir, Eds) Mc Millan New York, 1964.
- 47.- Ibid 12. Capitulo 4.
- 48.- P. Sherman, Ed., "Emulsion Science" Academic, London, (1980).
- 49.- C.D. Han and R.G. King, J. Rheology, 24, 213, (1980).
- 50.- H. Van Oene, J. Colloid Interface Sci. 40, 448 (1972).
- 51.- H. Van Oene en "Polymer Blends" (D.R. Paul and S. Newman, eds), Vol. 1, Capitulo 7, Academic Press, New York, 1978.
- 52.- H. K. Chuang and C.D. Han. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29, 2205-2229 (1984).
- 53.- Ibid 24. Chapter 3.
- 54.- F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems", Mc Graw-Hill, 1982, Cap.3.

APENDICE A

ECUACIONES FUNDAMENTALES DE LA MECANICA DEL MEDIO CONTINUO²¹

Antes de considerar las ecuaciones fundamentales de la mecánica del medio continuo, es útil revisar brevemente al sistema de notación tensorial el cual es convenientemente compacto y ampliamente usado para expresar tales ecuaciones.

NOTACION TENSORIAL

El principio de la clasificación de las cantidades físicas ya sea como escalares, vectores o tensores nos deberá ser familiar. Los escalares únicamente tienen magnitud y aparecerán sin subíndices; por ejemplo, la presión p , y la temperatura T . Los vectores tienen magnitud y dirección y aparecerán con un subíndice; por ejemplo, la velocidad, v_i . Los tensores tienen magnitud, dirección y plano sobre el cual actúan; por ejemplo, el esfuerzo viscoso, σ_{ij} , y la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}_{ij}$. Los tensores como están definidos aquí, son realmente tensores de segundo orden ya que si fuesen de mayor orden tendrían un mayor número de subíndices. Similarmente, los vectores y escalares pueden pensarse como tensores de primer orden y de orden cero respectivamente.

De los subíndices de un tensor, tales como los del tensor τ_{ij} , el primero se refiere a su dirección mientras que el segundo se refiere a la normal del plano sobre el cual actúa. Por tanto, un componente particular con $i=j$ es un esfuerzo normal o directo, mientras que un componente con $i \neq j$ es

un esfuerzo de corte. El índice direccional i , se refiere a la dirección de la coordenada x_i , la cual no es necesariamente una coordenada cartesiana, y puede tomar los valores específicos 1, 2 o 3 correspondientes a las coordenadas direccionales x_1, x_2 o x_3 . En un sistema cartesiano, estas direcciones y sus correspondientes subíndices están frecuentemente representados por x , y y z , mientras que en coordenadas cilíndricas ellos son r, θ y z . En tanto que las coordenadas generales de los componentes de la velocidad con v_1, v_2 y v_3 .

La representación de las ecuaciones que involucran a cantidades tensoriales puede ser abreviada con ayuda de las siguientes reglas.

1. Cualquier índice que aparezca solamente una vez en un término de una ecuación tensorial puede tomar cualquier valor en su rango.

2. Un subíndice repetido en un término implica una suma de ese término sobre el rango de los valores del subíndice.

Por ejemplo,

$$v_i = 0 \text{ significa que } v_1 = 0, v_2 = 0, v_3 = 0$$

$$\dot{\gamma}_{ii} = 0 \text{ significa que } \dot{\gamma}_{11} + \dot{\gamma}_{22} + \dot{\gamma}_{33} = 0$$

$$y_i = l_{ij} x_j \text{ significa que } y_1 = l_{11} x_1 + l_{12} x_2 + l_{13} x_3$$

$$y_2 = l_{21} x_1 + l_{22} x_2 + l_{23} x_3$$

$$y_3 = l_{31} x_1 + l_{32} x_2 + l_{33} x_3$$

ESFUERZO TOTAL Y ESFUERZO VISCOSO

Mientras que el esfuerzo total, τ_{ij} , es el único normalmente empleado en el análisis de esfuerzos de un sólido continuo, en las aplicaciones de la mecánica de fluidos es usual separar a la presión, p , y definir un esfuerzo viscoso o dinámico asociado a la deformación de un fluido, σ_{ij}

$$\sigma_{ij} = \tau_{ij} + p \delta_{ij} \quad (A-1)$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker

$$\delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j, \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

La ecuación tensorial (A-1) resume un total de nueve relaciones, tales como

$$\sigma_{11} = \tau_{11} + p, \sigma_{12} = \tau_{12}$$

en un sistema de coordenadas (x_1, x_2, x_3) , o

$$\sigma_{xx} = \tau_{xx} + p, \sigma_{xy} = \tau_{xy}$$

en un sistema cartesiano (x, y, z) .

La presión, p , es difícil definirla rigurosamente, pero para un fluido estacionario viene a ser la presión hidrostática. En términos prácticos, p puede ser tomada como la presión medida por los métodos usuales. Se deberá notar que para que el equilibrio de rotación sea mantenido, ambos tensores deben ser simétricos

$$\sigma_{ij} = \tau_{ij}, \sigma_{ji} = \tau_{ji}$$

en otras palabras, los esfuerzos de corte son complementarios.

TENSOR GRADIENTE DE VELOCIDAD ^{16, cap. 6}

La variable cinemática con la cual el flujo de fluidos se expresa, es el gradiente de velocidad $\underline{\Delta} \underline{v} = \partial v_i / \partial x_j$. En un campo general de flujo, hay más de un gradiente de velocidad. Cada una de las tres componentes de la velocidad puede variar con cada una de las tres coordenadas espaciales, produciéndonos nueve posibles componentes. Por tanto, podemos definir un tensor gradiente de velocidad $\underline{\Delta} \underline{v} = \partial v_i / \partial x_j$ (producto diádico del gradiente $\underline{\Delta}$, y del vector velocidad \underline{v}).

La representación matemática del movimiento de un fluido que puede

simultáneamente fluir y rotar, se hace separando en dos partes al tensor gradiente de velocidad

$$\underline{\Delta v} = \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{ij} + \omega_{ij})$$

donde $\dot{\gamma}_{ij}$ y ω_{ij} son el tensor rapidez de deformación y el tensor de vorticidad, respectivamente. Estos están definidos como:

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}$$

$$\omega_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i}$$

por tanto

$$\underline{\Delta v} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

En un sistema de coordenadas cartesianas "1,2,3", los diferentes tipos de flujo, cortante y elongacional, pueden ser representados por el campo de flujo general

$$\underline{v} = \underline{\Delta v} \cdot \underline{x} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} x_j$$

ECUACIONES DE LA MECANICA DEL MEDIO CONTINUO

En cualquier análisis de la mecánica del medio continuo de un problema de flujo de fluidos, es necesario satisfacer las ecuaciones de conservación, denominadas de conservación de masa, de momentum y energía, y también la ecuación constitutiva que define el comportamiento del material, y finalmente las condiciones a la frontera para un problema en particular.

CONSERVACION DE MASA

La ecuación diferencial general de la conservación de masa, frecuentemente conocida como la ecuación de continuidad, es

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0$$

donde ρ es la densidad del material, y t es el tiempo. Para un fluido incompresible a régimen estacionario, esta ecuación se reduce a

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = \dot{\gamma}_{ij} = 0$$

Las formas particulares de este resultado para las coordenadas cartesianas y cilíndricas son

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

CONSERVACION DE MOMENTUM

Las ecuaciones diferenciales generales de la conservación de momentum, frecuentemente conocidas como las ecuaciones de Navier-Stokes, son

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_j g_{ij} = \frac{\partial \tau_{jk}}{\partial x_k} + \rho b_i$$

donde b_i es el vector debido a la fuerza de un campo, por ejemplo a la gravedad. Los términos del lado izquierdo de estas ecuaciones representan a los efectos inerciales, mientras que los términos del lado derecho son debidos a las fuerzas viscosas y de presión. Bird et al (34) listan a las ecuaciones de movimiento en varios sistemas de coordenadas.

CONSERVACION DE ENERGIA

La ecuación diferencial general de la conservación de energía de un fluido de densidad constante es

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \tau_{ij} \dot{\gamma}_{ij}$$

donde T es la temperatura, C_p es la capacidad calorífica a presión constante y k es la conductividad térmica. Los términos del lado izquierdo de esta ecuación representan los efectos de convección térmica, mientras que los del lado derecho son debidos a la conducción térmica y a la disipación de trabajo mecánico en calor. Bird et al (34) resumen en una tabla a la ecuación de energía en varios sistemas de coordenadas.

APENDICE B

CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LOS EXPERIMENTOS DINAMICOS O PERIODICOS (27-30)

Muchos modos de prueba conocidos hasta ahora involucran materiales sometidos a un cambio en un sólo paso en la rapidez de deformación y mediciones de la deformación como una función del tiempo.

En términos de la dinámica de procesos, podría ser llamada una caracterización en el dominio del tiempo.

Un procedimiento alternativo que ha probado ser muy útil en el estudio de los polímeros líquidos es el de someter a un material a una deformación periódica. El tipo de deformación generalmente usada es el de una simple deformación sinusoidal, tal como la generada por el movimiento alternado de la placa superior de un reómetro de discos paralelos.

Consideremos primero el caso de un sólido de Hooke sujeto a un esfuerzo cortante simple en el cual la deformación varía periódicamente con el tiempo de acuerdo a la ecuación :

$$\delta = \delta_0 \text{ Sen } (wt) \quad 8-1$$

donde δ_0 es la máxima deformación y $w = 2\pi f$ donde f es la frecuencia de la deformación expresada en ciclos por segundo. La ecuación reológica de un sólido Hookeano $\tau = G \delta$, muestra que el esfuerzo es :

$$\tau = G \delta_0 \text{ Sen } (wt) \quad 8-2$$

por tanto, en los sólidos Hookeanos el esfuerzo y la deformación están exactamente en fase.

El período de un ciclo completo es $1/f$ segundos. En el primer cuarto de ciclo, la deformación se incrementa positivamente y alcanza un máximo en $1/4 f$ segundos. Durante el segundo cuarto de ciclo, la deformación decrece y llega a cero en $1/2 f$ segundos. La segunda mitad de el ciclo es idéntica a la primera, excepto que es negativa. Los siguientes cálculos demuestran como la energía almacenada durante el primer y tercer cuarto de ciclo es recuperada por el segundo y cuarto cuarto de ciclo.

La velocidad instantánea, P_i , de energía absorbida por unidad de volumen está dada por la ecuación

$$P_i = \tau \dot{\gamma}$$

La energía total almacenada en el material durante el primer cuarto de un ciclo esta dada por la integral

$$\epsilon = \int_0^{1/4f} P_i dt = \int_0^{1/4f} \tau \dot{\gamma} dt$$

Introduciendo las ecuaciones 8-1, 8-2 en la ecuación anterior tenemos :

$$\epsilon = \int_0^{1/4f} G \gamma_0^2 \text{Sen} (wt) w \text{Cos} (wt) dt$$

ya que G y γ_0^2 no dependen de t

$$\epsilon = G \gamma_0^2 \int_0^{1/4f} \text{Sen} (wt) w \text{Cos} (wt) dt$$

Realizando el siguiente cambio de variable

$$u = \text{Sen} (wt) ; du = w \text{Cos} (wt) dt$$

se tiene que

$$\epsilon = \frac{G \gamma_0^2}{2} \left(\text{Sen}^2 (\omega t) \right)_0^{1/4f}$$

usando la siguiente identidad trigonométrica

$$\text{Sen}^2 (\omega t) = (1 - \text{Cos} (2\omega t)) / 2$$

se tiene

$$\epsilon = \frac{G}{4} (1 - \text{Cos} (2\omega t))_0^{1/4f}$$

ya que $\omega = 2\pi f$

$$\epsilon = \frac{G \gamma_0^2}{4} (1 - \text{Cos} (4\pi f t))_0^{1/4f}$$

$$\epsilon = \frac{G \gamma_0^2}{4}$$

Para el segundo cuarto de ciclo la energía total almacenada es

$$\epsilon = \frac{G \gamma_0^2}{4}$$

Por tanto, se concluye que en un sólido Hookeano, sujeto a una deformación que varía sinusoidalmente con el tiempo, no hay ni disipación de energía, ni energía neta almacenada en un ciclo completo.

se tiene que

$$\epsilon = \frac{G \gamma_0^2}{2} \left(\text{Sen}^2 (\omega t) \right)_0^{1/4f}$$

usando la siguiente identidad trigonométrica

$$\text{Sen}^2 (\omega t) = (1 - \text{Cos} (2\omega t)) / 2$$

se tiene

$$\epsilon = \frac{G}{4} \left(1 - \text{Cos} (2\omega t) \right)_0^{1/4f}$$

ya que $\omega = 2\pi f$

$$\epsilon = \frac{G \gamma_0^2}{4} \left(1 - \text{Cos} (4\pi f t) \right)_0^{1/4f}$$

$$\epsilon = \frac{G \gamma_0^2}{4}$$

Para el segundo cuarto de ciclo la energía total almacenada es

$$\epsilon = \frac{G \gamma_0^2}{4}$$

Por tanto, se concluye que en un sólido Hookeano, sujeto a una deformación que varía sinusoidalmente con el tiempo, no hay ni disipación de energía, ni energía neta almacenada en un ciclo completo.

Si un fluido newtoniano se sujeta a una deformación sinusoidal su ecuación reológica $\tau = \mu \dot{\gamma}$, demuestra que el esfuerzo es

$$\tau = \mu w \dot{\gamma}_0 \cos (wt)$$

Por tanto, en un fluido newtoniano, el esfuerzo es también una función sinusoidal del tiempo pero esta exactamente 90° fuera de fase con la deformación. El esfuerzo y la rapidez de deformación, sin embargo están en fase.

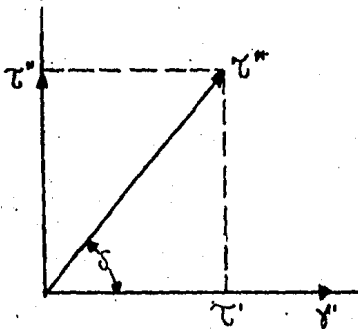
Para un fluido newtoniano, la energía gastada durante el primer cuarto de ciclo es

$$e = \int_0^{1/4f} \tau \dot{\gamma} dt = \mu w^2 \dot{\gamma}_0^2 \int_0^{1/4f} \cos^2 (wt) dt = (\pi / 4) \mu w \dot{\gamma}_0^2$$

El mismo resultado se obtiene para el segundo, tercer y cuarto cuarto de ciclo. Por tanto la energía total disipada durante un ciclo completo será $\pi \mu w \dot{\gamma}_0^2$. Debido a que un flujo viscoso es un proceso irreversible, esta energía aparecerá como calor en el material.

Si un material viscoelástico se somete a una deformación sinusoidal, el esfuerzo, en general no estará en fase, ni a 90° fuera de fase con la deformación. El análisis del comportamiento de tales materiales se facilita al introducir ciertas cantidades complejas (por ejemplo, τ^* , cuya magnitud representa el máximo valor del esfuerzo) y representar estas cantidades como vectores en un plano complejo. Los vectores que representan a τ^* y $\dot{\gamma}^*$ se intersectan en el origen con un ángulo δ , donde δ es el ángulo de fase del material o ángulo de pérdida mecánica. Su proyección en ejes coordenados representa a los componentes reales e imaginarios. La orientación de los ejes de referencia es arbitrario y por conveniencia, la parte real se hace coincidir con

γ^* . Entonces γ^* tiene solamente un componente que es el real γ' y τ^* tiene ambos componentes, el real τ' y el imaginario τ'' como se muestra en la figura siguiente.



El módulo complejo de corte G^* se define de la siguiente forma:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = G' + i G''$$

la cual puede ser escrita como

$$G = \frac{\tau' + i\tau''}{\gamma'} = \frac{\tau'}{\gamma'} + i \frac{\tau''}{\gamma'}$$

comparando a las dos ecuaciones anteriores tenemos que

$$G' = \frac{\tau'}{\gamma'} \quad ; \quad G'' = \frac{\tau''}{\gamma'}$$

Aquí G' representa a la porción del componente en donde el esfuerzo está en fase con la deformación. Este está asociado con la energía almacenada y es conocido como el módulo de almacenamiento o módulo de rigidez dinámica. G' caracteriza a las propiedades elásticas de el material. Similarmente, G'' representa a la porción del componente en el cual el esfuerzo no está en fase con la deformación y esta asociado con la disipación de energía. Es-

te módulo, es llamado módulo de pérdida. Por tanto el comportamiento viscoelástico de un material, cuando se somete a un esfuerzo cortante simple se explica en términos de la energía, la cual parte se almacena elásticamente, esto es, varias partes del sistema se deforman a nuevas posiciones de no equilibrio en relación unas con otras, pero el resto de la energía se disipa como calor, esto es, varias partes fluyen a nuevas posiciones relativas en equilibrio.

La viscosidad compleja η^* se define como

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \eta' - i\eta''$$

donde $\dot{\gamma}^*$ la rapidez de deformación compleja es la derivada de γ^* respecto al tiempo. La siguiente relación entre $\dot{\gamma}^*$ y γ^* es fácilmente obtenida :

$$\dot{\gamma}^* = i\omega \gamma^*$$

Introduciendo la relación anterior en la definición del módulo complejo cortante tenemos :

$$G^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = i\omega \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*}$$

Introduciendo la definición de η^* en la expresión anterior obtenemos la relación entre el módulo complejo de corte y la viscosidad compleja :

$$G^* = i\omega \eta^*$$

Introduciendo las definiciones, en función de sus componentes, del módulo complejo de corte y de la viscosidad compleja tenemos :

$$G' = w \eta'' = w \frac{\tau'}{\dot{\gamma}''}$$

$$G'' = w \eta' = w \frac{\tau''}{\dot{\gamma}'}$$

Por tanto

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''}$$

Además de las relaciones ya antes descritas es conveniente definir otras que nos permitan visualizar el alcance de los resultados obtenidos en las pruebas oscilatorias de pequeña amplitud.

La deformación como una función del tiempo está dada por:

$$\gamma = \gamma_0 \text{Sen} (wt)$$

La rapidez de deformación es también una función periódica del tiempo y esta dada por :

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \text{Cos} (wt) = \dot{\gamma}_0 \text{Cos} (wt)$$

Si la amplitud de la deformación γ_0 , es lo suficientemente pequeña, el esfuerzo cortante puede escribirse como

$$\tau = \tau_0 \text{Sen} (wt + \delta) \quad \dots 8-3$$

Donde τ_0 es la amplitud del esfuerzo de corte y δ es el ángulo de fase relativo a la deformación. La dependencia de τ/γ_0 con el tiempo es independiente de γ_0 . Por tanto, si escribimos a la ecuación anterior como

$$\frac{\tau}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{Sen} (wt + \delta)$$

podemos concluir que a medida que γ_0 sea lo suficientemente pequeño, la relación de amplitudes, (τ_0 / γ_0) , y el ángulo de fase δ son independientes de la amplitud. Esto significa que las pruebas de las deformaciones oscilatorias de pequeñas amplitudes pueden ser descritas completamente por gráficas de (τ_0 / γ_0) y de δ como función de la frecuencia.

Es usual el uso de estos datos para calcular los valores de las funciones materiales definidas, de tal manera, que tengan un significado físico más obvio. Por ejemplo podemos escribir a la última ecuación como la suma de un término en fase y un término defasado en 90° :

$$\tau = \gamma_0 [G' \text{Sen} (wt) + G'' \text{Cos} (wt)]$$

Usando identidades trigonométricas, es fácil encontrar la forma de calcular G' y G'' a una determinada frecuencia a partir de la relación de amplitudes y del ángulo de fase.

$$G' = (\tau_0 / \gamma_0) \text{Cos } \delta$$

$$G'' = (\tau_0 / \gamma_0) \text{Sen } \delta$$

Otra forma de escribir a la ecuación 63 es:

$$\tau = \gamma_0 [\eta' \text{Cos} (wt) + \eta'' \text{Sen} (wt)]$$

Las dos funciones materiales así definidas están relacionadas simplemente por los módulos de almacenamiento y de pérdida.

$$\eta' = G'' / w = (\tau_0 / \dot{\gamma}_0) \text{Sen } \delta$$

$$\eta'' = G' / w = (\tau_0 / \dot{\gamma}_0) \text{Cos } \delta$$

La función η' es llamada viscosidad dinámica. Esta función está relacionada a la viscosidad estacionaria y es la parte de la viscosidad compleja que mide la cantidad de energía disipada.

La viscosidad imaginaria η'' mide la elasticidad o energía almacenada.

La magnitud absoluta de la viscosidad compleja se define como sigue :

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2}$$

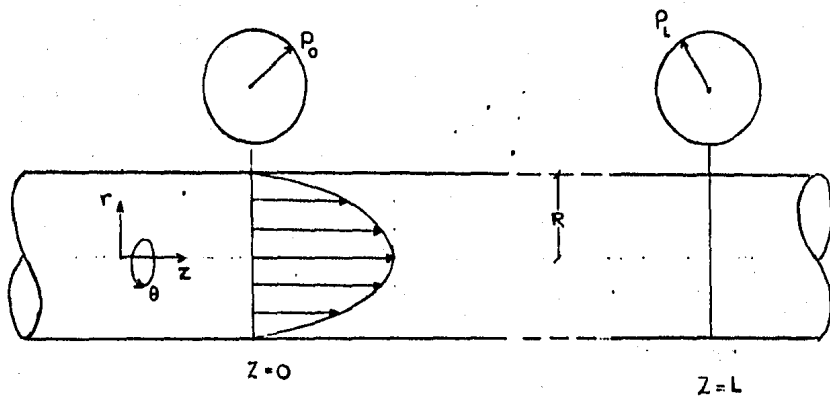
La magnitud del módulo complejo de corte se define como :

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

APENDICE C

FLUJO EN UN CAPILAR.

Consideremos el flujo laminar en estado estacionario de un fluido Newtoniano de densidad constante ρ en un tubo "muy largo" de longitud L y de radio R . Especifiquemos que el tubo sea muy largo porque vamos a suponer que no existen "efectos finales"; es decir que vamos a ignorar el hecho de que a la entrada y a la salida el flujo no será necesariamente paralelo a la superficie del tubo. Además de suponer que el flujo es unidireccional, se considerará que es simétrico e isotérmico (33-35)



Debido a que las coordenadas naturales que describen cualquier posición en una tubería circular son las coordenadas cilíndricas, las ecuaciones de variación deben estar referidas a este sistema de coordenadas.

ECUACION DE CONTINUIDAD

La ecuación de continuidad en coordenadas cilíndricas (r, θ, z) (Tabla 3.4-1 ecuación E del Bird³⁴) es :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0$$

ya que se considera un flujo totalmente desarrollado y unidireccional en estado estacionario $v_r = v_\theta = 0$. Por tanto, la ecuación de continuidad se simplifica a :

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0$$

concluyéndose de esta forma que $v_z \neq v_z (z)$

ECUACION DE MOVIMIENTO

La ecuación de movimiento en coordenadas cilíndricas (r, θ, z) para un fluido Newtoniano de ρ y η constantes (Ecuación de Navier-Stokes , tabla 3.4-3 ecs. D, E y F del Bird³⁴) es :

Componente r

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial r}$$

$$+ \rho \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right] + f_{g_r}$$

Componente θ

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) = - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta}$$

$$+ \rho \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right] + f_{g_\theta}$$

Componente z

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z}$$

$$+ \rho \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + f_{g_z}$$

Simplificando términos, tenemos :

$$0 = - \frac{\partial p}{\partial r} \quad \dots A-1$$

$$0 = - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} \quad \dots A-2$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = - \rho \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \quad \dots A-3$$

Donde \mathcal{P} es la presión modificada

$$\mathcal{P} = p + \rho \varphi$$

y φ es el potencial gravitatorio.

Las ecuaciones A-1, A-2 implican que \mathcal{P} es una función única de z .

Ya que en la ecuación A-3, el término del lado derecho depende de r únicamente y el lado izquierdo de z , se puede considerar que :

$$\frac{d\mathcal{P}}{dz} = A = \text{constante} \quad \dots A-4$$

Integrando la ecuación A-4 con las siguientes condiciones límites :

$$z = 0, \quad \mathcal{P} = \mathcal{P}_0 \quad \text{y en} \quad z = L \quad \mathcal{P} = \mathcal{P}_L$$

se obtiene que

$$A = - \left(\frac{\mathcal{P}_0 - \mathcal{P}_L}{L} \right) \quad \dots A-5$$

Integrando la ecuación A-3

$$\frac{A r}{\eta} = \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right)$$

$$v_z = \frac{A r^2}{4 \eta} + C_1 \ln r + C_2 \quad \dots A-6$$

Las condiciones a la frontera de A-6 son ;

$$v_z = 0 \quad \text{en } r = R \quad \text{y} \quad v_z = v_z \text{ (finita) en } r = r$$

Sustituyendo las condiciones a la frontera en A-6, se encuentra que $C_1 = 0$ y $C_2 = -\frac{A R^2}{4}$ Por tanto :

$$v_z = \frac{(P_0 - P_L) R^2}{4 \eta L} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) \quad \dots \text{ A-7}$$

Es fácil ver que la velocidad máxima se alcanzara en $r = 0$,
Algunas veces A-7 se escribe como :

$$v_z = (v_z)_{\max.} \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right)$$

El flujo volumétrico Q , se define como :

$$Q = \int_0^m \int_0^R v_z r dr d\theta \quad \dots \text{ A-8}$$

sustituyendo A-7 en A-8 y definiendo $\xi = r/R$
tenemos :

$$Q = 2\pi R^2 \frac{(P_0 - P_L) R^2}{4 \eta L} \int_0^1 \left(1 - \xi^2 \right) \xi d\xi$$

$$Q = \frac{\pi (P_0 - P_L) R^4}{8 \eta L} \quad \dots \text{ A-9}$$

La ecuación A-9 es conocida como la ecuación de Hagen-Poiseuille.

La velocidad media de flujo, se calcula a partir del teorema del valor medio del cálculo integral

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^R v_z r dr d\theta}{\int_0^{2\pi} \int_0^R r dr d\theta} = \frac{Q}{\pi R^2} \quad \dots A-10$$

sustituyendo A-9 en A-10, simplificando términos se tiene:

$$\bar{v} = \frac{(P_o - P_L) R^2}{8 \eta L}$$

El tensor de esfuerzos de este sistema sólo tiene un componente (Tabla 3.4-6 del Bird³⁴), y éste es:

$$\tau_{r2} = \tau_{r2} = -\eta \frac{\partial v_1}{\partial r}$$

pero

$$\frac{\partial v_1}{\partial r} = - \frac{(P_o - P_L)}{2 \eta L} r = \dot{\gamma}$$

por tanto

$$\tau_{r2} = \frac{(P_o - P_L)}{2 L} r \quad \dots A-11$$

En la pared

$$\dot{\gamma}_w = - \frac{\Delta P R}{2 \eta L} \quad \dots A-12$$

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} \quad \dots \quad A - 13$$

TRATAMIENTO GENERAL

La facilidad de las mediciones del gradiente de presión y del flujo volumétrico es de gran importancia para la determinación directa de la viscosidad aparente, ó viscosidad dependiente de la rapidez de deformación ó viscosidad No-Newtoniana, a partir de una ecuación constitutiva semejante a la de un fluido Newtoniano incompresible. Muchos de los modelos empíricos para fluidos inelásticos e incompresibles están basados en tal aproximación (33-35).

Siguiendo un procedimiento análogo a la sección anterior, sólo que ahora usamos la primera ley de Cauchy en coordenadas cilíndricas (Tabla 3.4-3, ecs. A, B y C del Bird³⁴) en vez de la ecuación de Navier-Stokes, se demuestra que :

$$\frac{dP}{dz} = A = \text{constante} \quad \text{y} \quad \tau_{rz} = \frac{A r}{2}$$

La ecuación anterior, nos indica que podemos interpretar a nuestras medidas de presión en términos de τ evaluada en la pared del tubo :

$$\tau_w = \tau_{rcR} = \tau_{rz} \Big|_{r=R} = \frac{A R}{2}$$

Nuestro problema se resuelve sí podemos medir τ en la pared del tubo.

La ecuación A - 8 pueda expresarse como

$$Q = 2\pi \int_0^R v_z r dr$$

integrando por partes

$$u = v_z, \quad dv = r \, dr$$

$$du = \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} \right) dr, \quad v = \frac{r^2}{2}$$

$$Q = 2\pi \left. \frac{v_z r^2}{2} \right|_0^R - 2\pi \int_0^R \frac{r^2}{2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} \right) dr$$

$$Q = -\pi \int_0^R \frac{dv}{dr} r^2 dr \quad \dots \quad A-18$$

con el siguiente cambio de variable $\tau = \frac{r}{R} \tau_R$, la ecuación A-18 se transforma a :

$$Q = -\pi \left(\frac{R}{\tau_R} \right)^3 \int_0^{\tau_R} \frac{dv_z}{dr} \tau^2 d\tau$$

diferenciando con respecto a τ_R (Regla de Leibnitz (37))

$$\frac{d(Q \tau_R^3)}{d\tau_R} = -\pi R^3 \tau_R^2 \frac{dv}{dr} \Big|_{r=R}$$

$$\left(3Q \tau_R^2 + \tau_R^3 \frac{dQ}{d\tau_R} \right) \left(\frac{1}{\pi \tau_R^2 R^3} \right) = - \frac{dv}{dr} \Big|_{r=R} = \dot{\gamma}_{wc}$$

$$\dot{\gamma}_{wc} = \frac{3Q}{\pi R^3} + \frac{\tau_R}{\pi R^3} \frac{dQ}{d\tau_R} \quad \dots \quad A-19$$

y ya que

$$d \ln \tau_R = \frac{d\tau_R}{\tau_R} \quad \text{y} \quad d \ln \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right) = \frac{d(\pi R^3)}{\frac{4Q}{\pi R^3}} = \frac{dQ}{Q}$$

A-19 se puede reorganizar como

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3}{4} \right) + \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{\tau_w}{4Q} \right) \frac{dQ}{d\tau_w}$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln (4Q / R)}{d \ln \tau_w} \right) \dots A-20$$

Usando la ecuación A-9 y la ecuación A-12, se demuestra que para un fluido Newtoniano

$$\dot{\gamma}_r = \frac{4Q}{\pi R^3} \dots A-21$$

sustituyendo la ecuación A-21 y la siguiente definición, en A-20

$$n = \frac{d \ln \tau_w}{d \ln \dot{\gamma}_r} = \frac{d \log \tau_w}{d \log \dot{\gamma}_r}$$

tenemos

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n + 1}{4n} \right) \dots A-22$$

La ecuación A-22 es conocida como la ecuación de Rabinowitsch. A través de ésta, puede obtenerse una representación gráfica de la densidad de flujo de cantidad de movimiento frente al gradiente de velocidad para cualquier fluido, a partir de datos experimentales de la pérdida de presión para diversas velocidades de flujo, en el flujo laminar e isotérmico de un fluido a través de tubos circulares. La gráfica de τ_w vs $\dot{\gamma}_w$, conocida como curva de flujo, puede ser entonces usada para determinar la funcionalidad de η con $\dot{\gamma}$.

APENDICE D

RHEOMETRICS VISCOELASTIC TESTER (. VET) ^{31,38}

El Rheometrics Viscoelastic Tester ; básicamente sigue los mismos principios de los reómetros dinámicos u oscilantes. Los componentes básicos de este instrumento se muestran en las figuras 5, 6.

La muestra a estudiar se coloca entre los dos discos, luego un torque es aplicado a la superficie superior de la muestra mediante un rotor suspendido en un campo magnético originándose de esta manera un movimiento oscilatorio excéntrico. La muestra esta en una cámara sellada de tal manera que el sistema tiene un medio ambiente controlado.

La geometría de los discos paralelos es conveniente en el estudio de las muestras fundidas, debido a que las oscilaciones controladas producen un esfuerzo de corte capaz de seccionar a la muestra en capas concéntricas. La amplitud de la deformación sinusoidal es medida por un transductor de la deformación, el cual puede ser un transformador diferencial de variable lineal (LVDT) , un medidor de resistencia variable o un transductor óptico. La fuerza que deforma a la muestra se mide por la deformación que sufre un resorte o alambre relativamente rígido o una barra de torsión a la cual esta conectada a un transductor de esfuerzo, siendo éste frecuentemente otro LVDT. Debido a la energía disipada por el flujo viscoso, una diferencia de fase se desarrolla entre el esfuerzo y la deformación. El comportamiento de la viscosidad compleja es determinado a partir de las amplitudes del esfuerzo y la deformación y del ángulo de fase entre ellos.

Los reómetros dinámicos ofrecen una mayor ventaja sobre otros tipos de reómetros debido a que estos instrumentos miden el mó-

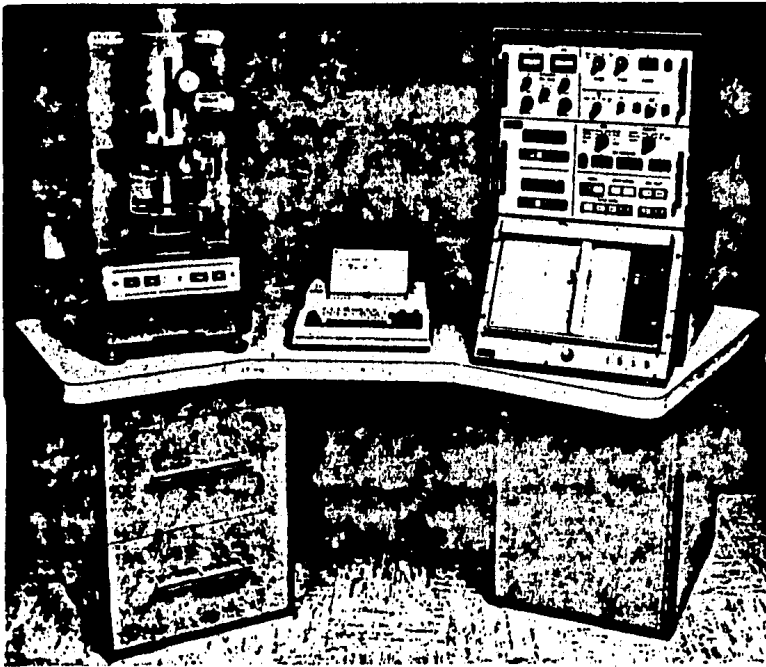
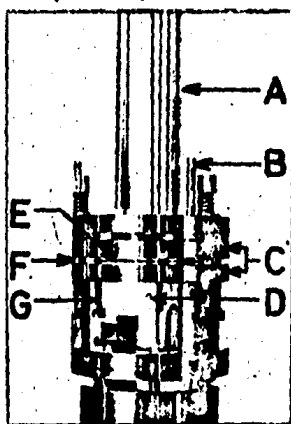
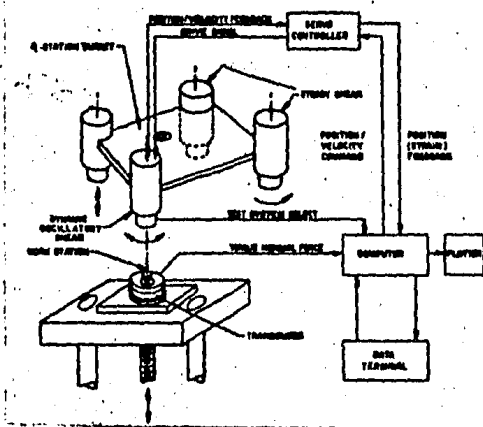


Figura 5

Thermometrics Mechanical Spectrometer. Laboratorio de
Ingeniería Química. DEPg. Facultad de Química. UNAM.

J.M



- A : Columna de soporte
- B : Barra guía
- C : Platos fijos
- D : Burbuja de nivel
- E : Disco oscilante
- F : Espaciamiento
- G : Tornillo de ajuste

Fig 6

a) Diagrama esquemático del Rheometrics Viscoelastic Tester
 b) Sistema de suspensión del Rheometrics Viscoelastic Tester en el modo de operación de platos paralelos. Laboratorio de Ingeniería Química. DNPg. Facultad de Química. UNAM.

dulo elástico de los polímeros fundidos, además de su viscosidad.

En muchas aplicaciones prácticas de procesado, la elasticidad del fundido es comparable en importancia con la viscosidad.

El comportamiento No-Newtoniano de los polímeros fundidos es en gran medida debido a su elasticidad. La frecuencia angular es directamente la análoga a la rapidez de deformación para un viscosímetro de estado estacionario. Una posible desventaja de los reómetros dinámicos es quizá la pequeña amplitud de la deformación con la que trabaja, ya que en muchos procesos de fabricación, los polímeros se someten a altas deformaciones.

En general, el Rheometrics está compuesto de dos unidades interactivas las cuales, por simplicidad, pueden ser llamadas unidad mecánica y unidad electrónica de control (ver figuras 5, 6a). La unidad mecánica contiene el equipo para la ejecución de todas las pruebas, y un horno usado para aumentar y mantener la temperatura de la muestra constante.

La unidad electrónica de control contiene el microprocesador y los circuitos de control asociados, los cuales permiten la programación de las pruebas deseadas y la puesta en pantalla de los datos de prueba.

La unidad mecánica del Rheometrics Viscoelastic Tester (VET) contiene los accesorios de prueba, los controles para fijar el espaciamiento (GAP) para las muestras bajo prueba (ver sistema de suspensión , figura 6-b) , el motor, el horno, el transductor de fuerza y el termopar.

La unidad electrónica del VET contiene los controles para seleccionar la prueba y sus parámetros, la pantalla digital de los resultados , el impresor y el graficador.

El VET está programado para hacer pruebas de una forma simple u opcional. En la forma simple el material a prueba es sometido a una deformación y temperatura específicas. La magnitud de la defor-

nación y la temperatura son seleccionadas por el usuario. Este permite la medición de G' (elasticidad), G'' (viscosidad), G^* (módulo complejo de corte) y η^* (viscosidad compleja), para las condiciones escogidas. Un cambio en cada condición requerirá una nueva corrida.

En la forma opcional existen 4 opciones de operación disponibles: pruebas con coberturas de frecuencias, coberturas de deformación, cobertura de tiempos y cobertura de temperaturas.

La cobertura de frecuencias (FREQ SWP) es una opción que permite una cobertura automática de 0.1 a 100 radianes por segundo. Los límites, así como los cambios en incrementos son controlados. Pueden usarse incrementos de 1 a 10 pasos logarítmicos por década. Esta prueba es especialmente importante en términos de transición molecular en materiales sujetos a agitación o movimiento, particularmente en etapas de procesos como el de mezclado y extrusión.

La cobertura de tiempos (TIME SWP) es una opción que nos permite hacer automáticamente pruebas repetitivas de una sola muestra del material a prueba. Esta es particularmente útil para materiales cuyas propiedades viscoelásticas son dependientes del tiempo. La prueba es de la forma simple con el uso del selector de deformación, frecuencia y temperatura. La duración de la prueba es seleccionada por el operador y puede ir de 0 a 999.9 minutos, con intervalos de tiempo de 0 a 9.9 minutos entre las lecturas.

La cobertura de deformaciones (STRAIN SWP) es una opción que permite un cambio automático en la deformación aplicada al material bajo prueba, mediante un incremento de máxima de la deformación de corte, mientras la frecuencia permanece constante. La deformación es ajustable, como un porcentaje, de 0 a 99.9 %. Los límites mayor y menor del esfuerzo y el incremento sucesivo desde el límite inferior hasta el límite superior son programados por el operador. Esta prueba es particularmente importante al probar materiales que

contienen partículas rígidas y puede proporcionar información sobre las características de las ligaduras de la matriz y las cargas del material.

La cobertura de temperaturas (TEMP SWP) es una opción que nos permite una cobertura automática de las temperaturas entre la ambiente y 350 °C , en incrementos sucesivos de 0 a 99 °C . Los límites, inferior y superior, de temperatura y la amplitud de los incrementos programados son dados por el operador. Esta prueba es particularmente importante para el seguimiento de la viscosidad y la elasticidad en sistemas químicos reaccionante y en la determinación de las características de los materiales como una función de la temperatura dependiente de transiciones moleculares.

Todas las pruebas requieren fijar 4 parámetros : GAP, FREQ, STRAIN y TEST. Las pruebas que involucren opciones, requieren además fijar el dato del último punto con el selector " LAST DA/TA POINT " y la magnitud del incremento con el selector " DELTA ".

Cualquier prueba puede ser realizada a temperaturas elevadas hasta de 350 °C usando el selector " TEMP. COMMAND " .

A continuación de resumen las funciones de los selectores de la unidad electrónica de control del VET :

GAP : usado para introducir la magnitud de la abertura al computador. Este selector debe ser puesto en el mismo valor que el mostrado por el indicador GAP.

FREQ : usado para fijar la frecuencia a la cual se realiza la prueba. Con el modo de cobertura de frecuencias el número introducido es el límite inferior, o sea, la frecuencia más baja de la prueba.

STRAIN : usado para fijar el % de deformación a la cual se realiza la prueba. En la prueba con cobertura de deformaciones, el número introducido debe ser el límite inferior, es decir la deformación más pequeña de prueba.

TEST : usado para introducir información acerca del tamaño y tipo del accesorio al computador.

Este número será dependiendo del accesorio usado para la prueba :

Platos paralelos de 25 mm. Fijar " TEST " en 1

Platos paralelos de 50 mm. Fijar " TEST " en 2

Cono y Plato de 25 mm. Fijar " TEST " en 3

Cono y Plato de 50 mm. Fijar " TEST " en 4

BOTON SELECTOR : usado para seleccionar la prueba a ser realizada y permite la entrada de los parámetros requeridos para la misma. Este selector tiene 2 posiciones finales e indica la forma de prueba y las unidades de los selectores " LAST DATA POINT" y " DELTA " .

LAST DATA POINT : Con este selector se fija el límite superior de la prueba seleccionada con el botón selector (SINGLE o forma simple , FREQ SWP, TIME SWP , STRAIN SWP, ó TEMP SWP), cuando se usa alguna de las formas opcionales, las unidades están descritas en la parte derecha del botón selector.

DELTA : Fija los incrementos sucesivos a los cuales las mediciones serán tomada, desde el límite inferior hasta el superior de los parámetros bajo prueba. El valor máximo y las unidades están escritas en la parte derecha del botón selector.

APPENDIX E

DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS CON EL RHEOMETRICO VET.

Muestra No. 1

ω (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	9.479E 5	3.019E 5	7.507E 4	1.507E 4
G' (Dinac/cm ²)	5.634E 4	2.267E 5	6.364E 5	1.253E 6
Tan δ	1.353E 0	8.796E-1	6.260E-1	4.763E-1

Muestra No. 2

ω (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	7.216E 5	2.385E 5	6.721E 4	1.537E 4
G' (Dinac/cm ²)	4.094E 4	1.665E 5	6.100E 5	1.339E 6
Tan δ	1.452E 0	1.026E 0	7.551E-1	5.650E-1

Muestra No. 3

ω (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	5.451E 5	2.037E 5	6.264E 4	1.574E 4
G' (Dinac/cm ²)	3.179E 4	1.371E 5	4.792E 5	1.327E 6
Tan δ	1.393E 0	1.099E 0	8.422E-1	6.375E-1

Muestra No. 4

ω (Rad./s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	6.972E 5	2.377E 5	5.975E 4	1.201E 4
G' (Dinac/cm ²)	4.024E 4	1.778E 5	5.062E 5	1.084E 6
Tan δ	1.415E 0	8.876E-1	6.271E-1	4.761E-1

Muestra No. 5

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	5.391E 5	2.006E 5	5.726E 4	1.315E 4
G' (Dinas/cm ²)	2.969E 4	1.386E 5	4.575E 5	1.140E 6
Tan δ	1.515E 0	1.046E 0	7.526E-1	5.752E-1

Muestra No. 6

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	4.097E 5	1.626E 5	5.173E 4	1.327E 4
G' (Dinas/cm ²)	2.143E 4	1.050E 5	3.893E 5	1.109E 6
Tan δ	1.629E 0	1.182E 0	9.755E-1	6.584E-1

Muestra No. 7

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	7.207E 5	2.413E 5	6.107E 4	1.246E 4
G' (Dinas/cm ²)	4.050E 4	1.797E 5	5.124E 5	1.117E 6
Tan δ	1.472E 0	9.120E-1	6.497E-1	4.939E-1

Muestra No. 8

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	5.249E 5	1.941E 5	5.594E 4	1.287E 4
G' (Dinas/cm ²)	2.962E 4	1.335E 5	4.455E 5	1.116E 6
Tan δ	1.463E 0	1.056E 0	7.596E-1	5.740E-1

Muestra No. 9

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	3.437E 5	1.444E 5	7.415E 4	1.247E 4
G' (Dinas/cm ²)	1.724E 4	9.040E 4	2.189E 5	1.034E 6
Tan δ	1.717E 0	1.246E 0	1.021E 0	6.749E-1

Muestra No. 10

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	6.454E 5	2.178E 5	5.750E 4	1.214E 4
G' (Dinas/cm ²)	3.655E 4	1.573E 5	4.749E 5	1.030E 6
Tan δ	1.455E 0	9.583E-1	6.829E-1	5.140E-1

Muestra No. 11

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	4.523E 5	1.740E 5	5.148E 4	1.202E 4
G' (Dinas/cm ²)	2.415E 4	1.169E 5	4.046E 5	1.039E 6
Tan δ	1.584E 0	1.102E 0	7.869E-1	5.808E-1

Muestra No. 12

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	4.493E 5	1.718E 5	5.530E 4	1.449E 4
G' (Dinas/cm ²)	2.424E 4	1.109E 5	4.093E 5	1.203E 6
Tan δ	1.556E 0	1.183E 0	9.035E-1	6.726E-1

Muestra No. 13

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	7.328E 5	2.415E 5	6.065E 4	1.224E 4
G' (Dinas/cm ²)	4.250E 4	1.808E 5	5.141E 5	1.106E 6
Tan δ	1.259E 0	8.850E-1	6.261E-1	4.746E-1

Muestra No. 14

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	5.937E 5	2.089E 5	5.951E 4	1.382E 4
G' (Dinas/cm ²)	3.316E 4	1.455E 5	4.729E 5	1.197E 6
Tan δ	1.485E 0	1.031E 0	7.643E-1	5.769E-1

Muestra No. 15

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	6.403E 5	2.069E 5	5.312E 4	1.419E 4
G' (Dinas/cm ²)	4.094E 4	1.505E 5	4.538E 5	1.203E 6
Tan δ	1.203E 0	9.434E-1	7.730E-1	6.247E-1

Muestra No. 16

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^* (Poise)	6.494E 5	2.221E 5	6.112E 4	1.370E 4
G' (Dinas/cm ²)	3.799E 4	1.366E 5	4.964E 5	1.204E 6
Tan δ	1.336E 0	9.562E-1	7.184E-1	5.437E-1

Muestra No. 17

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^a (Poise)	6.173E 5	2.140E 5	6.045E 4	1.393E 4
G' (Dinas/cm ²)	3.669E 4	1.519E 5	4.346E 5	1.213E 6
Tan δ	1.353E 0	9.925E-1	7.458E-1	5.634E-1

Muestra No. 18

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^a (Poise)	5.224E 5	1.859E 5	5.601E 4	1.398E 4
G' (Dinas/cm ²)	3.153E 4	1.232E 5	4.323E 5	1.184E 6
Tan δ	1.321E 0	1.050E 0	8.242E-1	6.280E-1

Muestra No. 19

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^a (Poise)	4.170E 5	1.575E 5	5.031E 4	1.396E 4
G' (Dinas/cm ²)	2.478E 4	1.042E 5	3.739E 5	1.131E 6
Tan δ	1.353E 0	1.134E 0	9.204E-1	7.235E-1

Muestra No. 20

w (Rad./ s)	0.1	1.0	10	100
η^a (Poise)	8.829E 5	2.986E 5	7.110E 4	1.301E 4
G' (Dinas/cm ²)	4.530E 4	2.264E 5	6.223E 5	1.304E 6
Tan δ	1.274E 0	1.145E 0	9.730E-1	7.240E-1

DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS CON EL REOMETRO CAPILAR INSTON.

Muestra No. 10

$\dot{\gamma}_{wc}$ (s ⁻¹)	τ_{wc} (KPa)	η (KPa.s)
8.17	31.82	3.89
16.77	42.15	2.51
36.3	64.85	1.79
79.54	84.94	1.07
165.23	110.11	6.66 E-1
407.43	152.23	3.74 E-1
912.71	187.2	2.05 E-1
1877.12	229.3	1.22 E-1

Muestra No. 11

$\dot{\gamma}_{wc}$ (s)	τ_{wc} (KPa)	η (KPa.s)
7.18	22.36	3.11
14.48	32.26	2.23
34.7	54.2	1.56
69.6	79.14	1.14
141	111	7.87 E-1
411	157	3.82 E-1
779.4	202.8	2.60 E-1
1935.6	239.45	1.24 E-1

Muestra No. 12

$\dot{\gamma}_{wc}$ (s^{-1})	τ_{wc} (KPa)	η (KPa.s)
7.04	24.94	3.54
13.95	36.13	2.59
36.94	55.91	1.51
75.23	78.28	1.04
142.38	111.82	7.83 E-1
364.2	170.32	4.68 E-1
790.16	222.8	2.82 E-1
1701.26	283.05	1.66 E-1

Muestra No. 16

$\dot{\gamma}_{wc}$ (s^{-1})	τ_{wc} (KPa)	η (KPa.s)
7.46	33.54	4.50
14.87	46.45	3.12
38.03	70.71	1.86
73.33	97.04	1.32
162.3	126.86	7.82 E-1
389.6	178.7	4.59 E-1
948.3	217.2	2.29 E-1
1887.4	267.1	1.42 E-1

Muestra No. 17

$\dot{\gamma}_{wc}$ (s ⁻¹)	τ_{wc} (KPa)	η (KPa.s)
7.02	35.27	5.02
14.06	51.13	3.64
36	81.72	2.27
70.82	113.36	1.60
166	143.26	8.63 E-1
469.41	191.36	4.08 E-1
854.2	245.53	2.87 E-1

Muestra No. 18

$\dot{\gamma}_{wc}$ (s ⁻¹)	τ_{wc} (KPa)	η (KPa.s)
9.95	38.71	3.89
22.8	49.17	2.11
35.95	79.14	2.20
69.36	112.4	1.62
157.38	148.23	9.42 E-1
405.71	209.83	5.17 E-1
839.44	268.9	3.20 E-1

Muestra No. 19

$\dot{\gamma}_{wc}$ (s ⁻¹)	τ_{wc} (KPa)	η (KPa.s)
6.38	30.97	4.85
12.54	49.89	3.98
33.4	73.11	2.19
153.99	113.54	7.37 E-1
383.64	159.13	4.15 E-1
961.9	193.54	2.01 E-1
1870.2	238.27	1.27 E-1

Muestra No. 20

$\dot{\gamma}_{wc}$ (s ⁻¹)	τ_{wc} (KPa)	η (KPa.s)
12.12	33.54	2.77
29.37	67.08	2.28
78.74	89.46	1.14
150.06	124.73	8.30 E-1
368.91	187.52	5.08 E-1
806.63	245.15	3.04 E-1

COMPARACION DE LAS DIFERENTES VISCOSIDADES DE MEZCLA

Muestra No. 10

$w = \dot{\gamma}_{w_c}$	0.1	1.0	10	100	1000
η^* (Poise)	6.454 E 5	2.178 E 5	5.750 E 4	1.210 E 4	
η' (Poise)	5.318 E 5	1.577 E 5	3.243 E 4	5.549 E 3	
η (Poise)		1.679 E 5	3.737 E 4	8.640 E 3	2.0 E 3

Muestra No. 11

$w = \dot{\gamma}_{w_c}$	0.1	1.0	10	100	1000
η^* (Poise)	4.523 E 5	1.740 E 5	5.148 E 4	1.292 E 4	
η' (Poise)	3.825 E 5	1.288 E 5	3.134 E 4	6.036 E 3	
η (Poise)		1.996 E 5	2.980 E 4	8.090 E 3	2.2 E 3

Muestra No. 12

$w = \dot{\gamma}_{w_c}$	0.1	1.0	10	100	1000
η^* (Poise)	4.483 E 5	1.718 E 5	5.530 E 4	1.445 E 4	
η' (Poise)	3.771 E 5	1.312 E 5	3.719 E 4	8.089 E 3	
η (Poise)		1.103 E 5	3.10 E 4	3.74 E 3	2.46 E 3

Muestra No. 16

$w = \dot{\gamma}_w$	0.1	1.0	10	100	1000
η^* (Poise)	6.494 E 5	2.221 E 5	6.112 E 4	1.370 E 4	
η' (Poise)	5.267 E 5	1.535 E 5	3.566 E 4	6.546 E 3	
η (Poise)		1.748 E 5	4.140 E 4	9.830 E 3	2.33 E 3

Muestra No. 17

$w = \dot{\gamma}_w$	0.1	1.0	10	100	1000
η^* (Poise)	6.173 E 5	2.147 E 5	6.045 E 4	1.393 E 4	
η' (Poise)	4.964 E 5	1.508 E 5	3.614 E 4	6.835 E 3	
η (Poise)		1.848 E 5	4.560 E 4	1.120 E 4	2.77 E 3

Muestra No. 18

$w = \dot{\gamma}_w$	0.1	1.0	10	100	1000
η^* (Poise)	5.224 E 5	1.859 E 5	5.601 E 4	1.398 E 4	
η' (Poise)	4.165 E 5	1.346 E 5	3.563 E 4	7.437 E 3	
η (Poise)		1.419 E 5	4.0 E 4	1.13 E 4	3.17 E 3

Muestra No. 19

$w = \dot{\gamma}_{wc}$	0.1	1.0	10	100	1000
η^* (Poise)	4.170 E 5	1.575 E 5	5.081 E 4	1.396 E 4	
η' (Poise)	3.353 E 5	1.182 E 5	3.441 E 4	8.184 E 3	
η (Poise)		1.223 E 5	3.507 E 4	1.000 E 4	2.989 E 3

Muestra No. 20

$w = \dot{\gamma}_{wc}$	0.1	1.0	10	100	1000
η^* (Poise)	8.829 E 5	2.986 E 5	7.110 E 4	1.301 E 4	
η' (Poise)	7.540 E 5	1.950 E 5	3.440 E 4	4.601 E 3	
η (Poise)		1.967 E 5	4.305 E 4	9.423 E 3	2.062 E 3

VISCOSIDADES DE MEZCLA PREDICHAS CON LOS MODELOS PROPUESTOS

Modelo 1 η, η' (Poise).						
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	% HDPE	0	25	50	75	100
10		4.395E 4	4.090E 4	3.887E 4	3.693E 4	3.507E 4
100		9.423E 3	9.580E 3	9.741E 3	9.902E 3	1.0E 4
1000		2.062E 3	2.243E 3	2.440E 3	2.655E 3	2.889E 3
w (rad/s) % HDPE						
0.1		7.540E 5	6.157E 5	5.028E 5	4.106E 5	3.353E 5
1.0		1.950E 5	1.720E 5	1.518E 5	1.339E 5	1.182E 5
10		3.440E 4	3.440E 4	3.440E 4	3.440E 4	3.441E 4
100		4.601E 3	5.313E 3	6.136E 3	7.087E 3	8.184E 3

Modelo 2 η, η' (Poise)					
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	α	% HDPE			
10	0.01	4.091E 4	3.887E 4	3.694E 4	
	0.1	4.092E 4	3.888E 4	3.694E 4	
	0.294	4.095E 4	3.893E 4	3.697E 4	
	0.57	4.100E 4	3.898E 4	3.708E 4	
	1	4.106E 4	3.907E 4	3.709E 4	
	2	4.121E 4	3.927E 4	3.724E 4	
100	0.01	9.580E 3	9.740E 3	9.990E 3	
	0.57	9.583E 3	9.742E 3	9.990E 3	
	2	9.588E 3	9.751E 3	9.991E 3	

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)		25 % HDPE	50 % HDPE	75 % HDPE
100	0.01	2.243 E 3	2.441E 3	2.655E 3
	0.57	2.257 E 3	2.460E 3	2.670E 3
	2	2.297 E 3	2.509E 3	2.705E 3
w (rad/s)				
0.1	0.01	6.161E 5	5.032E 5	4.109E 5
	0.05	6.176E 5	5.049E 5	4.119E 5
	0.1	6.195E 5	5.070E 5	4.132E 5
	0.294	6.265E 5	5.151E 5	4.184E 5
	0.57	6.360E 5	5.267E 5	4.264E 5
	1.0	6.493E 5	5.447E 5	4.400E 5
	2.0	6.742E 5	5.835E 5	4.759E 5
	3.4	6.971E 5	6.262E 5	5.280E 5
1.0	0.01	1.721E 5	1.519E 5	1.340E 5
	0.05	1.723E 5	1.521E 5	1.341E 5
	0.1	1.725E 5	1.523E 5	1.343E 5
	0.294	1.732E 5	1.532E 5	1.349E 5
	0.57	1.734E 5	1.545E 5	1.358E 5
	1.0	1.758E 5	1.566E 5	1.374E 5
	2.0	1.789E 5	1.613E 5	1.414E 5
	3.4	1.823E 5	1.671E 5	1.475E 5
10	0.01	3.440E 4	3.440E 4	3.440E 4
	0.05	"	"	"
	2	"	"	"

ω (rad/s)	25 % HDPE	50 % HDPE	75 % HDPE
100	0.294	5.364E 3	6.211E 3
			7.112E 3

Modelo 3

γ (s⁻¹)

10	0.9	4.526E 4	4.294E 4	4.086E 4
	1.2	3.395E 4	3.222E 4	3.066E 4
100	0.85	1.125E 4	1.140E 4	1.160E 4
	1.15	8.314E 3	8.437E 3	8.564E 3
1000	0.85	2.612E 3	2.831E 3	3.089E 3
	1.15	1.931E 3	2.093E 3	2.283E 3

ω (rad/s)

0.1	0.97	5.924E 5	4.785E 5	4.010E 5
	1.05	5.472E 5	4.420E 5	3.708E 5
1.0	1.15	1.459E 5	1.280E 5	1.140E 5
10	0.15	6.880 E 4	6.881E 4	6.881E 4
	1.15	2.992E 4	2.992E 4	2.992E 4
	1.2	2.867E 4	2.867E 4	2.867E 4

w (rad/s)		25% HDPE	50% HDPE	75% HDPE
100	0.85	6.078E 3	6.930E 3	8.059E 3
	0.95	5.438E 3	6.200E 3	7.211E 3

Modelo 4

Considerando que la fase dispersa sea el PS :

$\gamma' (s^{-1})$

10	4.053E 4	3.849E 4	3.658E 4
100	9.592E 3	9.737E 3	9.881E 3
1000	2.233E 3	2.492E 3	2.705E 3

Considerando que la fase dispersa sea el HDPE :

$\gamma' (s^{-1})$

10	4.041E 4	3.823E 4	3.646E 4
100	9.601E 3	9.757E 3	9.890E 3
1000	2.296E 3	2.516E 3	2.715E 3

w (rad/s)

0.1	5.913E 5	4.831E 5	3.959E 5
1.0	1.683E 5	1.484E 5	1.311E 5
10	3.440E 4	3.440E 4	3.441E 4
100	5.529E 3	6.401E 3	7.341E 3

Aquí se consideró, que la fase dispersa es el PS.

Si la fase dispersa es el HDPE :

w (rad/s)	25%HDPE	50% HDPE	75% HDPE
0.1	5.991E 5	4.842E 5	6.510E 5
1.0	1.680E 5	1.469E 5	1.306E 5
10	3.440E 4	3.441E 4	3.441E 4
100	5.527E 3	6.457E 3	7.357E 3

Modelo 6

$\dot{\gamma}$ (s⁻¹)

10	3.880E 4	3.656E 4	3.537E 4
100	9.473E 3	9.694E 3	9.786E 3
1000	2.125E 3	2.283E 3	2.555E 3

w (rad/s)

0.1	5.001E 5	3.951E 5	3.466E 5
1.0	1.517E 5	1.313E 5	1.212E 5
10	3.440E 4	3.440E 4	3.441E 4
100	4.842E 3	5.477E 3	6.637E 3

Modelo 7

Limite superior :

$\dot{\gamma}$ (s⁻¹)

10	4.051E 4	3.847E 4	3.656E 4
100	9.591E 3	9.736E 3	9.830E 3
1000	2.282E 3	2.485E 3	2.700E 3

Límite inferior

(s ⁻¹)	25% HDPE	50% HDPE	75% HDPE
10	4.049E 4	3.845E 4	3.655E 4
100	9.591E 3	9.678E 3	9.880E 3
1000	2.278E 3	2.479E 3	2.696E 3

Límite superior

w (rad/s)

0.1	5.992E 5	4.908E 5	4.025E 5
1.0	1.685E 5	1.487E 5	1.312E 5
10	3.440E 4	3.441E 4	3.441E 4
100	5.492E 3	6.351E 3	7.305E 3

Límite inferior

W (rad/s)

0.1	5.833 E 5	4.756E 5	3.920E 5
1.0	1.674E 5	1.475E 5	1.325E 5
10	3.440E 4	3.440E 4	3.441E 4
100	5.438E 3	6.278E 3	7.250E 3