

20  
30



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Propiedades reológicas de las soluciones de Poli (Metil Metacrilato-co-Acrilato de Butilo) y Polisacárido de opuntia ficus indica mill en dos disolventes.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a

DAVID FLORES CORTES

1 9 8 6



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.

## I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1 REOLOGIA.	3
CAPITULO 2 REOLOGIA DE POLIMEROS.	13
CAPITULO 3 PARTE EXPERIMENTAL.	52
CAPITULO 4 GRAFICAS Y RESULTADOS.	70
CONCLUSIONES	110
BIBLIOGRAFIA	114

## INTRODUCCION

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades reológicas de las soluciones de dos polímeros, uno de ellos, el copolímero poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo), de origen sintético; el otro polisacárido de opuntia ficus indica mill de origen natural.

El objetivo de este estudio es el de conocer el comportamiento reológico de las disoluciones de los polímeros mencionados.

En el caso del poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) se efectuó el estudio en dos disolventes: tolueno y dioctilftalato, mientras que para el polisacárido de opuntia ficus indica mill, el estudio se realizó en una disolución alcalina de hidróxido de sodio. En ambos casos se determinó la viscosidad de las soluciones variando el tiempo de corte, la rapidez de corte, la temperatura y la concentración.

Posteriormente se efectuaron gráficas de viscosidad contra cada una de estas variables, observando si cumplían con alguna de las ecuaciones reológicas reportadas en la literatura, y así de esta manera definir su comportamiento.

El equipo utilizado en el presente estudio fué el viscosímetro tipo rotacional Brookfield, modelo LVT cuya característica principal consiste en rotar un cilindro en el seno del fluido, al cual se le va a determinar la viscosidad obteniendo esta al medir el torque necesario para vencer la resistencia al movimiento del cilindro. Adicionalmente se utilizó un baño colora con el objeto de mantener una temperatura uniforme de las disoluciones durante el estudio.

Se observó que las disoluciones del copolímero poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno en un intervalo de concentración de 40 a 49% de sólidos y en un intervalo de temperatura de 293 a 333°K se comportan como un fluido newtoniano, y además su energía de activación para el flujo puede calcularse con una ecuación tipo Arrhenius.

Las disoluciones del mismo copolímero en dioctilftalato en un intervalo de concentración de 5 a 10% de sólidos, presentan un comportamiento newtoniano, mientras que para concentraciones superiores a 10% de sólidos su comportamiento es de tipo pseudoplástico. Las disoluciones alcalinas de hidróxido de sodio del polisacárido de opuntia ficus indica mill exhiben un comportamiento pseudoplástico para un intervalo de concentración de 0.5 a 3% de sólidos.

Por otra parte, el presente trabajo viene a complementar estudios anteriores acerca de la obtención y purificación de los polímeros mencionados, donde se señala que el polisacárido de opuntia ficus indica mill se extrae de la cactácea opuntia ficus (nopal de costilla), puede ser sustituto de algunas gomas comercialmente importantes, y esta planta se encuentra en forma abundante en la República Mexicana.

**CAPITULO 1**

**REOLOGIA**

1.1 Definición de Reología (4).

Reología es la rama de la física que estudia el flujo y la deformación de los materiales.

1.2 Objetivo de la Reología (4).

El objetivo de la reología es la predicción del sistema de fuerzas necesario para causar una cierta deformación o flujo en un material o recíprocamente la predicción de la deformación o flujo resultante a partir de la aplicación de un sistema de fuerzas a un material.

1.3 Importancia actual de la Reología (4,6).

Es claro que las disciplinas de hidráulica, mecánica de fluidos, resistencia de materiales e ingeniería estructural tienen su fundamento (al menos en parte) en la reología así como en la mecánica.

El método de cada una de estas disciplinas es combinar un resultado reológico con los requerimientos de mecánica para obtener resultados interesantes y útiles acerca de los materiales de primordial interés para la disciplina.

En adición a la importancia teórica de la reología, esta ciencia es muy interesante desde un punto de vista práctico. En casi todas las ramas de la industria, cualquier persona se enfrenta con el problema de diseñar equipos para transportar o procesar materiales que no se comportan de una manera clásica o ideal (esto se definirá más adelante). Ejemplos de tales materiales y procesos son: el lodo que se obtiene al perforar pozos petroleros cuyo comportamiento generalmente es de tipo plástico, las suspensiones de pulpa de papel exhiben un comportamiento tixotrópico, los plásticos fundidos muestran pronunciados efectos viscoelásticos, fluidos no newtonianos se presentan en cualquier rama de la industria alimentaria donde se trabaja con pastas, suspensiones delgadas y emulsiones; el ingeniero sanitario encuentra variados comportamientos durante la transportación de desechos a través de un drenaje, muchos aceites gruesos y grasas lubricantes son no Newtonianos; plásticos, fluidos viscoelásticos y otro tipo de fluidos no Newtonianos se encuentran en la industria farmacéutica y cualquiera que trabaje con pastas gruesas, puede

esperar un comportamiento dilatante. Y es aquí donde la reología puede esclarecer problemas de interés práctico presentes hoy en día.

#### 1.4 Conceptos fundamentales de reología (3,5).

Ha sido establecido que la ciencia de la reología trata de la deformación y el flujo de los materiales. Los parámetros que dan una descripción de la cinemática (relación-tiempo-posición-movimiento) de la deformación son: el esfuerzo cortante y la rapidez de corte.

Supóngase que un cuerpo (sólido o fluido) se encuentra sujeto a una fuerza o presión isotrópica (uniforme). La aplicación de esta presión alterará el volumen pero no la forma del cuerpo, entonces, si el cuerpo es una pelota esférica de hule, la aplicación de una presión isotrópica hará que el volumen de la pelota decrezca, pero no alterará su forma esférica a tal deformación se le llama una compresión.

Ahora supóngase que un cuerpo está sujeto a una tensión isotrópica externa, otra vez la forma del cuerpo no cambiará, pero su volumen se incrementará. Llamaremos a este tipo de deformación una dilatación.

Existe una segunda clase de fuerzas llamadas fuerzas cortantes, las cuales alteran la forma pero no el volumen de los cuerpos. Este tipo de fuerzas y la deformación correspondiente son de particular interés para el presente trabajo. Para ilustrar el significado de estos conceptos considérese la figura (1), la cual muestra a un cuerpo sometido a un esfuerzo cortante.

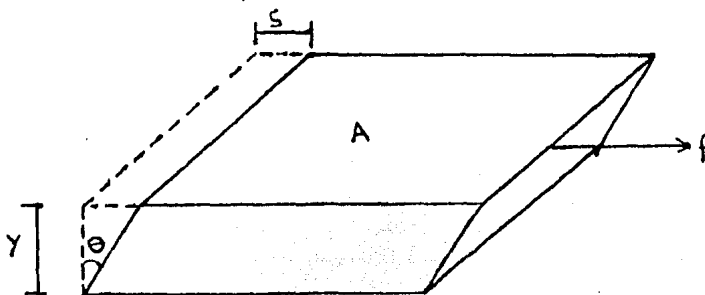


Figura No. 1



En la figura (1) una cierta fuerza por una unidad de área  $f/A$  se requiere para mantener un gradiente de velocidad constante.

De esta manera se definen los siguientes parámetros:

$$\gamma = \frac{\text{Cantidad de desplazamiento de corte } S}{\text{Distancia entre las superficies de corte } Y} \quad (1-1)$$

$\gamma$  = deformación cortante (adimensional)

$$\dot{\gamma} = \text{rapidez de corte} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{seg}^{-1}) \quad (1-2)$$

$$\tau = \text{esfuerzo cortante} = \frac{\text{fuerza cortante}}{\text{área de la cara de corte}} = \frac{f}{A}, \quad \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} \quad (1-3)$$

$$\eta = \text{viscosidad} = \frac{\text{esfuerzo cortante}}{\text{rapidez de corte}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (\text{poise}) \quad (1-4)$$

Para algunos líquidos de peso molecular bajo, se aplica la Ley de Newton donde la viscosidad es constante e independiente de la magnitud de  $\tau$  ó  $\dot{\gamma}$ . Para muchos polímeros fundidos y en solución, el esfuerzo cortante y la rapidez de corte no son proporcionales en intervalos amplios, de tal manera que la viscosidad definida por la ecuación (1-4) no es una constante. Otro parámetro importante es la viscosidad cinemática, la cual se define como la relación entre la viscosidad absoluta de un fluido dividida entre su densidad.

## 1.5

### Unidades.

La unidad tradicional de la viscosidad es el poise, el cual tiene dimensiones de  $\text{dina} \cdot \text{seg}/\text{cm}^2$  ó  $\text{gr}/\text{cm} \cdot \text{seg}$ . La viscosidad del agua es alrededor de 0.01 poise. Polímeros fundidos típicos tienen viscosidades generalmente del orden de  $10^3$  a  $10^4$  poises. En la tabla 1-1 se presentan factores de conversión para pasar de viscosidad absoluta a cinemática, tanto en sistema métrico decimal como en el sistema Inglés.

$$\begin{aligned} \eta &= \text{viscosidad absoluta (poise)} \\ 1 \text{ centipoise} &= 0.01 \text{ poise} \\ &= 0.01 \text{ dina} \cdot \text{seg}/\text{cm}^2 \\ &= 0.01 \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{seg.} \\ &= 0.000672 \text{ lb}/\text{ft} \cdot \text{seg.} \\ &= 2.420 \text{ lb}/\text{ft} \cdot \text{hora} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{viscosidad cinemática} &= \frac{\eta}{\rho} \\ 1 \text{ centistoke} &= 0.01 \text{ stoke} \\ &= 0.01 \text{ cm}^2/\text{seg.} \\ &= 0.000929 \text{ ft}^2/\text{seg.} \\ &= 0.2580 \text{ ft}^2/\text{hr.} \end{aligned}$$

Tabla 1.1

## 1.6 Fluidos Newtonianos (2,7,9).

Los fluidos newtonianos son aquellos que se comportan idealmente de acuerdo a las siguientes características:

- El esfuerzo que actúa sobre un elemento del material es proporcional a la correspondiente primera derivada de la deformación cortante respecto al tiempo, a la constante de proporcionalidad se le dá el nombre de viscosidad.
- La viscosidad es independiente del tiempo.
- La viscosidad es independiente de la rapidez de corte.

Una gráfica de rapidez de corte contra esfuerzo cortante produce - una línea recta cuya pendiente es la viscosidad tal como se muestra en la figura 1-2.

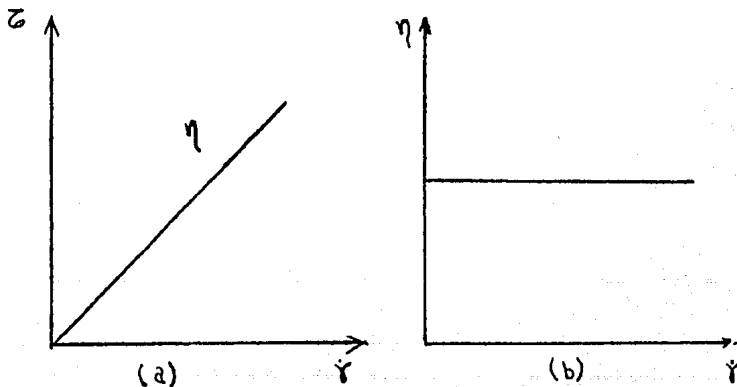


Figura 1-2

Gráficas típicas de fluidos newtonianos.

- a). Rapidez de corte vs. esfuerzo cortante.
- b). Rapidez de corte vs. viscosidad.

Ejemplos de fluidos newtonianos: agua, aceites ligeros y soluciones diluidas.

1.7 Fluidos no Newtonianos (4,7,9)

A diferencia de los fluidos newtonianos, la viscosidad en los fluidos no newtonianos cambia al aumentar o al disminuir la rapidez de corte, o bien en forma de ciclo, es decir aumentando y luego disminuyendo pudiendo regresar a su valor original de acuerdo al tiempo que se mantenga una cierta rapidez de corte.

1.7.1 Clasificación reológica de fluidos no newtonianos.

A.- Fluidos independientes del tiempo.

- a).- Plásticos.
- b).- Pseudoplásticos.
- c).- Dilatantes.

B.- Fluidos dependientes del tiempo.

- a).- Tixotrópicos.
- b).- Reopécticos.

A.- Fluidos independientes del tiempo.

- a).- Plásticos: También se conocen como plásticos de Bingham o viscoplásticos. Estos fluidos se caracterizan porque se necesita una fuerza sobre ellos para vencer el "yield point", (punto a partir del cual el material cede) antes de que comience a fluir.

\* Antes de que la fuerza aplicada alcance el yield point, el material se comporta semejante a un sólido.

De acuerdo con el modelo de Bingham estos fluidos se pueden representar por la siguiente ecuación:

$$\tau - \tau_y = k \dot{\gamma}^n \quad (1-5)$$

- donde:
- $\tau$  = esfuerzo cortante.
  - $\tau_y$  = esfuerzo necesario para iniciar el flujo.
  - $\dot{\gamma}$  = rapidez de corte.
  - $k$  = coeficiente de la ley de potencia. No es una propiedad del material.

La figura 1-3 muestra una gráfica de rapidez de corte contra esfuerzo cortante y contra viscosidad.

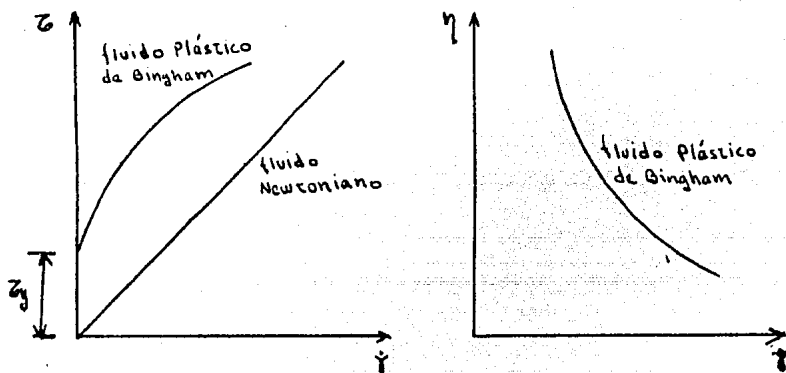


Figura 1-3

Una vez que el "yield point" ha sido alcanzado, el material comienza a fluir y su viscosidad decrece con el incremento en la rapidez de corte. Una peculiaridad de los materiales plásticos de Bingham es que cuando fluyen a través de tubos, el material que se encuentra cerca del centro del tubo, donde el esfuerzo cortante es menor a  $\tau_y$  no es deformado, y se mueve en forma de "tapón".

Ejemplos de fluidos plásticos: suspensiones de roca y arcilla, salsa catsup y algunas pinturas de aceite.

b).- Pseudoplásticos: Este es probablemente el tipo de fluido no newtoniano más común, su característica es que la viscosidad decrece conforme se incrementa la rapidez de corte.

Se pueden representar por la ecuación de Ostwal de Wale (o ley de potencia).

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \tag{1-6}$$

La figura 1-4 muestra gráficas características de estos fluidos.

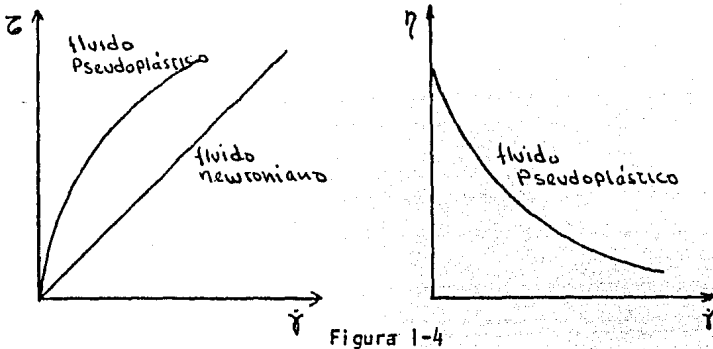


Figura 1-4

Ejemplos de estos materiales son: polímeros fundidos y en solución, pulpa de papel, mayonesa y soluciones coloidales.

c).- Dilatantes: En este tipo de fluidos la viscosidad se incrementa cuando se incrementa la rapidez de corte. La ecuación por medio de la cual se pueden representar es:

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad n > 1 \quad (1-7)$$

En la figura 1-5 se muestran las gráficas típicas de fluidos dilatantes.

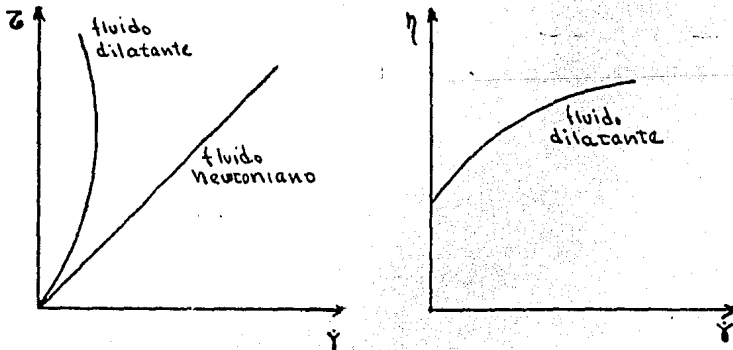


Figura 1-5

Ejemplos de estos fluidos: suspensiones de almidón, soluciones de silicato de potasio y soluciones de goma arábiga.

B.- Fluidos dependientes del tiempo (2,3,4).

a).- Tixotrópicos: El término tixotropía fué introducido por Freunlich y sus colaboradores para indicar una transformación gel-sol isotérmica reversible efectuada por medio de un trabajo mecánico. Los fluidos tixotrópicos presentan un decremento de la viscosidad con el tiempo al estar sometidos a un esfuerzo cortante y cuando el esfuerzo cesa después de un periodo de tiempo pueden recuperar su viscosidad original. El caso más simple es el de la tixotropía simétrica en donde la estructura del fluido se recupera a la misma velocidad con la cual se modificó.

La figura 1-6 muestra el comportamiento de un fluido tixotrópico simétrico.

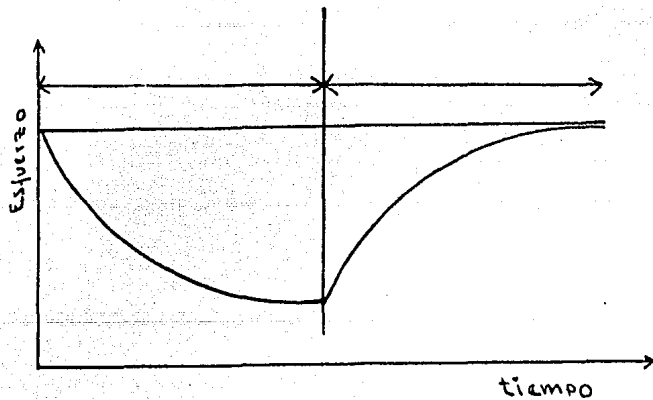


Figura 1-6

La figura 1-7 muestra una gráfica de esfuerzo cortante contra rapidez de corte para un fluido tixotrópico.

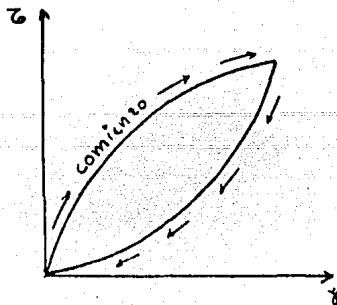


Figura 1-7

Ejemplos de fluidos tixotrópicos: algunas pinturas y tintas gruesas de impresión.

- b).- Fluidos Reopécticos: Es el fluido opuesto al tixotrópico. Los fluidos reopécticos muestran un incremento en la viscosidad con el tiempo. La figura 1-8 muestra una gráfica de esfuerzo cortante contra rapidez de corte para un fluido reopéctico.

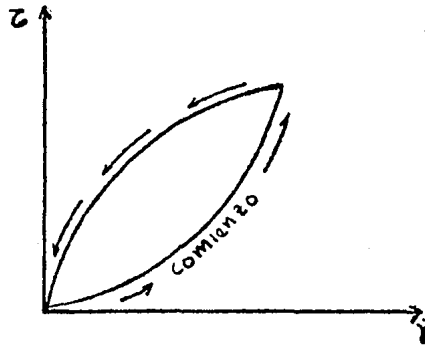


Figura 1-8

Ejemplo de fluido reopéctico: suspensiones de roca bentonita.

**CAPITULO 2**

**REOLOGIA DE POLIMEROS**



## 2.1 INTRODUCCION

Para muchos fluidos simples, el estudio de la reología involucra la medición de la viscosidad. Para tales fluidos la viscosidad depende de la temperatura y la presión hidrostática, sin embargo, la reología de los polímeros es mucho más compleja, ya que los fluidos poliméricos no se comportan idealmente. Además del comportamiento complejo de la viscosidad debido a las deformaciones o esfuerzos constantes, los fluidos poliméricos muestran propiedades elásticas así como fenómenos de esfuerzo normales. Todas estas propiedades reológicas dependen de la rapidez de corte, del peso molecular, de la estructura del polímero, de la concentración de aditivos y de la temperatura.

En la fabricación y uso de polímeros, generalmente las propiedades mecánicas son muy importantes, sin embargo el comportamiento mecánico de un objeto es de menor importancia si este objeto no puede ser fabricado rápida y económicamente. El comportamiento reológico de un polímero fluido es importante en la inyección, compresión y soplado de los moldes donde se fabrican objetos de uso práctico. La reología también es importante en la formulación de los materiales poliméricos durante el proceso de fabricación. Los molinos de rodillos y el proceso de extrusión son ejemplos típicos.

## 2.2 VISCOSIDADES DE SOLUCIONES DILUIDAS DE POLIMEROS (6).

Las viscosidades de las soluciones de polímeros aún muy diluidas son siempre significativamente más grandes que la de los solventes. Esto es consecuencia del tamaño mucho mayor de las moléculas del polímero respecto a las del solvente, así como su mayor extensión en el espacio.

Los parámetros derivados a partir de las mediciones de la viscosidad de la solución diluida pueden ser relacionados al peso molecular y dimensión de la cadena del polímero, así como a la interacción entre el polímero y el solvente, estos parámetros también pueden ser relacionados a la ramificación de la cadena, polidispersidad y asociaciones del polímero en solución.

Si  $\eta$  es la viscosidad de una solución diluida de un polímero (concentración menor o igual a 1 g/decilitro) y  $\eta_0$  la viscosidad del solvente, el incremento de la viscosidad debido al polímero puede ser representado por la viscosidad específica  $\eta_{sp}$  la cual es igual  $(\eta - \eta_0) / \eta_0$ . A la relación  $\eta_{sp}/c$  donde c es la concentración del polímero se le llama viscosidad reducida o número de viscosidad. El valor de  $\eta_{sp}/c$  a una concentración de cero es el número de viscosidad limitante, se le conoce más comúnmente como viscosidad intrínseca y se representa por  $[\eta]$ . La viscosidad intrínseca es una medida de la contribución individual de las moléculas de un polímero a la viscosidad, está relacionada al volumen que las cadenas del polímero ocupan en la solución y por lo tanto a su forma y tamaño. La viscosidad intrínseca se expresa casi invariablemente en términos de unidad de volumen por peso. La unidad de volumen más utilizada es el decilitro, de tal manera que  $[\eta]$  está expresada en decilitros por gramo. Un resumen de esta nomenclatura se presenta en la tabla 2-1.

<u>SÍMBOLO</u>	<u>NOMBRE</u>	<u>UNIDADES</u>
$\eta$	viscosidad de la solución	poise
$\eta_0$	viscosidad del solvente	poise
$\eta_r = \eta/\eta_0$	viscosidad relativa	adimensional
$\eta_{sp} = \eta - \eta_0$	viscosidad específica	adimensional
$\ln \eta_r / c$	viscosidad inherente	decilitro por gramo
$\eta_{sp}/c$	viscosidad reducida	decilitro por gramo

Tabla 2-1

### 2.2.1 Relación entre la concentración del polímero y la viscosidad (6).

La relación entre la viscosidad de una solución diluida y la concentración del polímero ha sido descrita por varias ecuaciones, todas las cuales han sido utilizadas para obtener  $[\eta]$  por medio de una extrapolación a un valor igual a cero.

La más común es la relación de Huggins.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \tag{2-1}$$

Donde  $k'$  es la constante de Huggins o la pendiente, se dice que es constante para un sistema dado polímero-solvente; su valor se encuentra usualmente entre 0.3 y 0.5. La predicción de una gráfica rectilínea de  $\eta_{sp}/c$  contra  $c$  es generalmente correcta para cadenas de polímeros flexibles y una extrapolación a cero es simple.

La expresión alterna:

$$\frac{[\ln(\frac{\eta}{\eta_0})]}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 c \tag{2-2}$$

Es a veces preferida, una gráfica  $\ln(\eta/\eta_0)$  contra  $c$  tiene menor pendiente. Las gráficas pueden combinarse en un diagrama simple como se muestra en la figura 2-1, facilitando la extrapolación ya que las dos líneas interceptan el eje de las ordenadas en el mismo punto. Las constantes  $k'$  y  $\beta$  están relacionadas así  $k' + \beta = \frac{1}{2}$

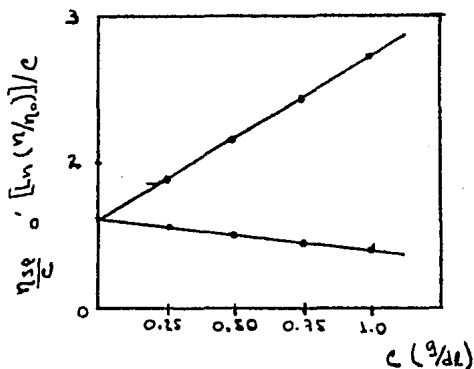


Figura 2-1

gráfica doble de  $\eta_{sp}/c$  y  $\ln[(\eta/\eta_0)]/c$  contra la concentración para determinar la viscosidad intrínseca.

(polimetacrilato de metilo en cloroformo) (6)

Si las cadenas de polímeros son rígidas, una gráfica de  $\eta_{sp}/c$  contra  $c$  puede mostrar una curvatura hacia arriba. En tales casos la ecuación de Martin:

$$\log\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \log[\eta] + k''[\eta]c \quad (2-3)$$

es utilizada para obtener gráficas lineales.

La expresión más general de  $\eta_{sp}/c$  como una función de  $c$  es la serie de potencias.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = a_1 + a_2c + a_3c^2 + \dots \quad (2-4)$$

De la teoría hidrodinámica  $a_1 = [\eta]$  y  $a_2$  es proporcional a  $[\eta]^2$  ó  $a_2 = k_1 [\eta]^2$

Algunos otros investigadores han propuesto últimamente otras relaciones como la de Solomon y Ciuta. (16)

$$[\eta] = \left[ 2 \left\{ \eta_{sp} - \ln(\eta/\eta_0) \right\} \right]^{1/2} / c \quad (2-5)$$

La de Kuwahara: (17)

$$[\eta] = \left\{ (\eta_{sp} + 3 \ln(\eta/\eta_0)) \right\} / 4c \quad (2-6)$$

O la de Shroff (18)

$$\left[ 2 \left\{ \eta_{sp} - \ln(\eta/\eta_0) \right\} \right] / c = [\eta] + (k' - \frac{1}{3}) [\eta]^2 c \quad (2-7)$$

### 2.2.2 Relación entre la viscosidad y la rapidez de corte (6).

Las soluciones diluidas de polímeros cuyo peso molecular es relativamente bajo o moderado son generalmente de tipo Newtoniano. La viscosidad  $\eta$ , y también  $[\eta]$  son independientes de la rapidez de corte, por otro lado, soluciones diluidas de polímeros de peso molecular elevado son fluidos no Newtonianos, puesto que su viscosidad decrece al incrementar la rapidez de corte. Esta dependencia de la rapidez de corte es debido a la deformación y alineación de las cadenas en dirección al flujo y, a concentraciones finitas, al desenmarañamiento de las mismas cadenas.

La dependencia se incrementa con el incremento del peso molecular y la concentración del polímero y no es eliminada con una extrapolación a una concentración de cero.

$[\eta]$  es por lo tanto una función de la rapidez de corte. Las ecuaciones que relacionan  $[\eta]$  con la dimensión de la cadena y el peso molecular refieren  $[\eta]$  a una rapidez de corte igual a cero y es necesario determinar  $[\eta]$  a diferentes valores de rapidez de corte y extrapolar a una rapidez de corte de cero. Los efectos de la rapidez de corte usualmente son despreciables para polímeros de cadena flexible a menos que su peso molecular sea mayor a  $1 \times 10^6$ . La dependencia de  $[\eta]$  con respecto a la rapidez de corte tiene lugar con polímeros de bajo peso molecular y cadena rígida como la celulosa y sus derivados.

A menudo se encuentra experimentalmente que sobre un intervalo amplio de valores de rapidez de corte gráficas de  $[\eta]$  contra rapidez de corte  $\dot{\gamma}$  pueden ser bien aproximados por parábolas equiláteros y la ecuación.

$$[\eta]_{\dot{\gamma}} = [\eta]_{\infty} + \frac{a}{(b + \dot{\gamma})} \quad (2-8)$$

donde  $[\eta]_{\dot{\gamma}}$  y  $[\eta]_{\infty}$  son viscosidades intrínsecas a una rapidez de corte  $\dot{\gamma}$  y a una rapidez de corte infinita y  $a$  y  $b$  son constantes para un sistema en particular. Una expresión lineal alternativa:

$$\frac{\dot{\gamma}}{(1 - [\eta]_{\dot{\gamma}}/[\eta]_0)} = a_1 \dot{\gamma} + b_1 \quad (2-9)$$

donde  $[\eta]_0$  está referida a un valor de rapidez de corte de cero y  $a_1$  y  $b_1$  son constantes puede ser deducida a partir de la ecuación (2-8). Hay otras dos ecuaciones que pueden utilizarse a valores relativamente bajos de rapidez de corte los cuales son:

$$[\eta]_{\dot{\gamma}} = [\eta]_0 (1 - B G^n + \dots) \quad (2-10)$$

$$[\eta]_{\dot{\gamma}} = [\eta]_0 (1 - B G) \quad (2-11)$$

Aquí  $B$  es una constante positiva y  $n$  tiene un valor de 2.

En la figura 2-2 se muestra algunas variaciones de  $[\eta]$  con la rapidez de corte.

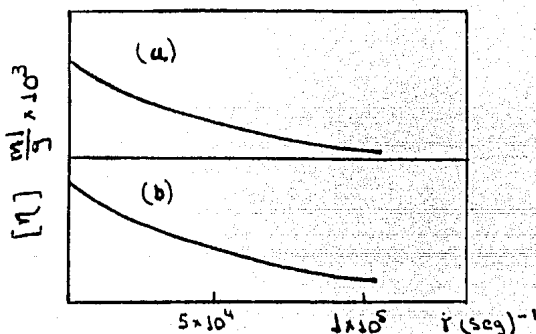


Figura 2-2

Variaciones típicas de  $[\eta]$  con la rapidez de corte.

(a) trinitrato de celulosa  $\bar{M}_w 2.2 \times 10^6$  en acetato de etilo.

(b) poliestireno  $\bar{M}_w 7.8 \times 10^6$  en tolueno

### 2.2.3 Efectos del solvente (6).

En solventes termodinámicamente buenos los contactos polímero-solvente son más frecuentes a los contactos polímero-polímero. Las cadenas del polímero adoptan conformaciones extendidas y los valores de  $[\eta]$  son altos. En solventes pobres hay preferencia por un contacto polímero-polímero y esto lleva a unas conformaciones contraídas y a menores valores de  $[\eta]$ . Considerables variaciones de  $[\eta]$  con respecto al solvente pueden ser observados en un polímero flexible, particularmente si el peso molecular es alto. Por ejemplo: una fracción de polimetacrilato de metilo  $\bar{M}_w = 9.8 \times 10^5$ , tuvo una viscosidad intrínseca a  $30^\circ\text{C}$  de 2.53 en un buen solvente como cloroformo, de 0.38 en un solvente pobre como acrilonitrilo.

Un tratamiento teórico aproximado por Fox y Flory acerca de los efectos de las interacciones intermoleculares de las cadenas de polímeros en soluciones infinitamente diluidas sobre su conformación han sido utilizadas para proporcionar una información cuantitativa, respecto

a la dependencia de  $[\eta]$  para las cadenas flexibles. Esto está basado en el tratamiento del volumen excluido de Flory para soluciones de polímero diluidas y sus principales resultados se resumen en las siguientes ecuaciones.

$$[\eta] = k M^{1/2} \alpha^3 \quad (2-12)$$

$$k = \Phi \left( \frac{\bar{r}_0^2}{M} \right)^{3/2} \quad (2-13)$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2 c_m \psi_1 (1 - \frac{\Theta}{T}) M^{1/2} = 2 c_m (\chi_1 - \chi_1) M^{1/2} \quad (2-14)$$

$$\Phi = \frac{[\eta] M}{(\bar{r}^2)^{3/2}} \quad (2-15)$$

$$c_m = 1.4 \times 10^{-24} \left( \frac{\bar{r}^2}{V_1} \right) \frac{\Phi}{k} \quad (2-16)$$

Aquí  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca en un solvente dado de volumen molar  $V_1$  a una temperatura  $T$  para una cadena de un polímero flexible de peso molecular  $M$  y volumen específico parcial  $\bar{v}$ .  $\alpha$  representa el radio  $(\bar{r}^2)^{1/2} / (\bar{r}_0^2)^{1/2}$  donde  $(\bar{r}^2)^{1/2}$  la raíz cuadrada del cuadrado de la media de la distancia de la cadena (de extremo a extremo) y  $(\bar{r}_0^2)^{1/2}$  su valor a la temperatura teta ( $\Theta$ ) donde las cadenas adoptan su conformación no perturbada.  $\psi$  es un parámetro de entropía y  $\chi_1$  el parámetro de interacción polímero solvente.  $\Phi$  es una constante universal igual a  $2.1 \times 10^{21}$  para cadenas flexibles.

$(\bar{r}_0^2/M)$  es una constante para un polímero dado tal que  $k$  deberá ser una característica del polímero a una temperatura dada.

Las variaciones de  $[\eta]$  con respecto al disolvente para polímeros altos de cadena rígida, tales como los derivados de la celulosa, son generalmente mucho menores que para los polímeros flexibles y las variaciones de  $[\eta]$  a pesos moleculares similares son considerablemente más grandes. Tales diferencias son consecuencia de las conformaciones mucho más extendidas de las cadenas rígidas en solución.

#### 2.2.4 Relación entre peso molecular y la viscosidad (1,6,9).

$[\eta]$  está relacionada al peso molecular por la ecuación de Mark-Houwink.

$$[\eta] = k_m \bar{M}_v^a \quad (2-17)$$

También se le conoce como la ecuación modificada de Staudinger, donde  $K_m$  y el exponente  $a$  son constantes para un polímero dado.

$\bar{M}_v$  es una viscosidad referida al peso molecular promedio definida por:

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{(1+a)}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (2-18)$$

El valor de  $a$  generalmente es de 0.5 y 1.0. Los valores de  $K_m$  y  $a$  para muchos sistemas polímero-solvente han sido tabulados en artículos sobre relaciones viscosidad-peso molecular por Peterlin y Meyer Hoff y por Kurata y Stock Mayer (19).

<u>POLIMERO</u>	<u>SOLVENTE</u>	<u>TEMP. °C.</u>	<u><math>K \times 10^5</math></u>	<u><math>a</math></u>
Triacetato de celulosa	Acetona	25	8.97	0.90
Hule SBR	Benceno	25	54.0	0.66
Hule natural	Benceno	30	18.5	0.74
Hule natural	N Propilcetona	14.5	119.0	0.50
Poliacrilamida	Agua	30	68.0	0.66
Poliacrilonitrilo	Dimetil-formamida.	25	23.3	0.75
Polidimetilsiloxano	Tolueno	20	20.0	0.66
Polisobutileno	Benceno	24	107.0	0.56
Polimetilmetacrilato	Tolueno	25	7.1	0.73
Poliestireno	Tolueno	30	11.0	0.735
„ Isotáctico	Tolueno	30	10.6	0.66

TABLA 2.2

Parámetros para la ecuación de Mark-Houwink

La determinación de los valores de  $K_m$  y  $a$  para un sistema dado polímero solvente, generalmente involucra un fraccionamiento cuidadoso del polímero y determinaciones de  $[\eta]$  y  $M$  para cada fracción, sobre un amplio intervalo de  $M$ . Este procedimiento es laborioso y los métodos de evaluación de  $K_m$  y  $a$  a partir de mediciones hechas sobre una muestra simple de polímero serían de mucho valor.



Un número de tales métodos de "muestra simple" han sido propuestos. El método de Voeks se basa en las siguientes relaciones:

$$2.76 \times 10^{24} A_2 \bar{M}_w [\eta]^{-1} \Phi = (\alpha^2 - 1) F(x) \quad (2-19)$$

$$a = \frac{(4\alpha^2 - 3)}{(5\alpha^3 - 3)} \quad (2-20)$$

$$x = 2(\alpha^2 - 1) \quad (2-21)$$

$$F(x) = \frac{1-x}{2^{3/2} 2!} + \frac{x^2}{3^{3/2} 3!} \quad (2-22)$$

Si  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$  y  $A_2$  son medidas sobre una muestra simple de polímero el valor de  $\alpha$  y por lo tanto el de  $a$  pueden ser obtenidos.  $K_m$  puede ser obtenido de la ecuación (2-17).

## 2.2.5 Efectos de la Temperatura (1,6)

### A.- Dependencia de la viscosidad intrínseca con la temperatura.

Las viscosidades intrínsecas de polímeros de cadena flexible pueden incrementarse, decrecer o ser inafectadas con un incremento en la temperatura. Los efectos son usualmente pequeños, la variación de  $[\eta]$  es del orden de 0.1% por grado centígrado. Los factores que afectan tal variación pueden ser separados usando el tratamiento de Fox y Flory. De la ecuación (2-12) puesto que  $K = \Phi (\bar{v}_0^3/\mu)^{3/2}$  y  $\Phi$  es constante, por lo menos para un sistema dado polímero solvente,  $(\bar{v}_0/\mu)^{3/2}$  y  $\alpha$  son las cantidades que varían con la temperatura y sus signos y coeficientes de temperatura determinan la variación de  $[\eta]$ . El signo del coeficiente de temperatura de  $\alpha^3$  es usualmente el mismo que el de  $d[\eta]/dt$  y sus magnitudes son similares sugiriendo que los cambios en  $\alpha^3$  son primariamente responsables de las variaciones de  $[\eta]$  con la temperatura. Los coeficientes de temperatura de  $(\bar{v}_0/\mu)^{3/2}$  son generalmente menores y negativos implicando un incremento en la flexibilidad de la cadena con un incremento en la temperatura. Sin embargo en algunos casos como el de polimetacrilato de metilo en acetona y poli siloxano de metilo en aceite de silicón, el coeficiente de temperatura de  $(\bar{v}_0/\mu)^{3/2}$  puede ser positivo y exceder el valor del coeficiente de  $\alpha^3$ .

De la ecuación (2-14) se obtiene la siguiente relación:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2cm(\psi_1 - \kappa_1)M^{1/2} \quad (2-23)$$

Donde:

$\kappa_1 = \psi \frac{v_0}{v_1}$  es un parámetro entálpico. En solventes muy buenos, con  $\kappa_1$  negativo y  $\psi$  positivo,  $\alpha$  decrecería con un incremento de temperatura. En un solvente atérmico con  $\kappa_1 = 0$ ,  $\alpha$  y por lo tanto  $[\eta]$  serían efectivamente independientes de la temperatura pero en un solvente pobre, con valores positivos de  $\kappa_1$  y  $\psi$ ,  $\alpha$  y  $[\eta]$  se incrementarían con un incremento en la temperatura.

Los resultados experimentales para polímeros de cadena flexible generalmente están de acuerdo con estas predicciones.

Los valores de  $\psi_1$  y  $\kappa_1$  pueden ser obtenidos a partir de las relaciones de viscosidad-temperatura-peso molecular asumiendo que  $K$  es una constante del polímero y no es afectada por las interacciones específicas del solvente, valores de:  $\alpha^3 = [\eta]/Km^{1/2}$  y de  $(\alpha^5 - \alpha^3)/M^{1/2}$  son obtenidos a partir del valor conocido de  $K$  y valores medidos de  $[\eta]$  y  $M$  cuando se mide  $[\eta]$  a diferentes temperaturas.

En contraste con los polímeros flexibles, los coeficientes de temperatura de  $[\eta]$  para cadenas rígidas y más extendidas como la celulosa y sus derivados, parecen ser siempre negativos y relativamente grandes siendo del orden de 1% por cada grado centígrado. En este caso se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{d \log [\eta]}{dT} = \frac{d \log \left\{ \Phi \right\}}{dT} + \frac{3}{2} \frac{d \log \left( \frac{r^2}{M} \right)}{dT} + \frac{d \log \alpha^3}{dT} \quad (2-24)$$

B.- Dependencia de la viscosidad de la solución con la temperatura (1,6).

La dependencia de la viscosidad de líquidos con la temperatura puede ser expresada con la siguiente ecuación:

$$\eta = A e^{Q/RT} \quad (2-25)$$

Donde A, es un término pre-exponencial y Q es la energía de activación aparente del fluido viscoso. A y Q pueden ser obtenidos a partir de una gráfica del  $\ln \eta$  contra  $1/T$  la cual, para soluciones diluidas de polímeros es generalmente lineal con tal de que el intervalo de temperatura no sea demasiado amplio. Para algunas soluciones de polímeros flexibles como poli-isobuteno y acetato de polivinilo se ha obtenido:

$$Q = Q_0 + K_e MC \quad (2-26)$$

Donde  $Q_0$  está referido al solvente,  $K_e$  es una constante para un sistema dado, M es el peso molecular y C es la concentración.

Las variaciones de A con M y C se torna diferente para los dos tipos de polímeros (flexibles y rígidos). Con los polímeros de cadena flexible.

$$A = A_0 + K_a M^\beta C \quad (2-27)$$

Donde  $A_0$  se refiere al solvente y  $K_a$  y  $\beta$  dependen del polímero y el solvente, con los polímeros de cadena rígida.

$$A = A_0 e^{\alpha p} (-K_a' M^\alpha C) \quad (2-28)$$

Donde  $K_a'$  y  $\alpha$  (no deben ser confundidas con el factor de expansión de Flory) también dependen del solvente y del polímero. Es posible a partir de las ecuaciones (2-25), (2-26) y (2-27) derivar una expresión que relacione  $[\eta]$  con la temperatura y peso molecular para polímeros de cadena flexible. A partir de la ecuación (2-25).

$$\eta_{sp} = \frac{(A_0 e^{Q_0/RT} - A_0 a^{Q_0/RT})}{A_0 a^{Q_0/RT}} \quad (2-29)$$

Sustituyendo (2-26) y (2-27) en (2-29).

$$\eta_{sp} = [1 + (K_a M^\beta C)] e^{K_e MC/RT} - 1 \quad (2-30)$$

La cual al expandirse y despreciando los términos más allá de  $C^2$ , resulta:  $\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{K_e M}{RT} + \frac{K_a M^\beta}{A_0} + \frac{K_e^2 M^2 C}{2RT^2} + \frac{K_a K_e M^\beta C}{A_0 RT}$  (2-31)

De la cual:

$$[\eta] = \frac{k_e M}{RT} + \frac{k_a M^\beta}{A_0} = k_1 M + k_2 M^\beta \quad (2-32)$$

donde:  $k_1 = \frac{k_e}{RT}$ ,  $k_2 = \frac{k_a}{A_0}$

El valor de  $k_2$  es en general considerablemente más grande que  $k_1$ , la ecuación (2-32) puede escribirse así:

$$[\eta] = (k_1 M^{1-\beta} + k_2) M^\beta \quad (2-33)$$

también puede demostrarse que una sustitución de las ecuaciones (2-26) y (2-28) en la ecuación (2-27), simplificando y expandiendo conduce a:

$$[\eta] = \frac{k_e M}{RT} - k'_a M^\alpha = k_1 M - k'_a M^\alpha \quad (2-34)$$

la cual se utiliza para polímeros rígidos.

## 2.2.6

Efectos de la Polidispersidad (6).

Las ecuaciones (2-1), (2-2), (2-3) y otras que relacionan  $\eta_{sp}$  con  $C$  son estrictamente aplicables a sistemas monodispersos o por lo menos a fracciones estrechas. Se ha demostrado que la viscosidad intrínseca de un polímero es el peso promedio de las viscosidades intrínsecas de los componentes o:

$$[\eta] = \frac{\sum [\eta]_i c_i}{\sum c_i} \quad (2-35)$$

La ecuación (2-15) para sistemas polidispersos se puede representar de la siguiente manera:

$$[\eta] = \frac{\Phi (\bar{r}^2)_z^{3/2}}{\bar{M}_w} \quad (2-36)$$

Donde  $(\bar{r}^2)$  se refiere al valor del número promedio. En la práctica, un valor  $Z$  promedio de  $(\bar{r}^2)$  y un peso molecular promedio son obtenidos experimentalmente, tomando en cuenta.

$$[\eta] = \frac{\left(\frac{\Phi}{q}\right) (\bar{r}^2)_z^{3/2}}{\bar{M}_w} \quad (2-37)$$

Aquí  $q$  es un factor de corrección para la polidispersidad.

El valor de  $q$  puede ser obtenido a partir del conocimiento de la distribución del peso molecular del polímero. Para una distribución generalizada de Schulz - Zimm de pesos moleculares representada por:

$$f(M) = (Y^{h+1}/h!) M^h \exp(-YM) \quad (2-38)$$

Donde  $Y$  y  $h$  son parámetros de la extensión de la distribución tal que:

$$Y = \frac{h}{M_n} = \frac{(h+1)}{M_w} = \frac{(h+2)}{M_z} \quad (2-39)$$

$q$  está dada por: (19)

$$q = \frac{(h+2)^{3/2} \Gamma(h+2)}{(h+1)^2 \Gamma(h+1.5)} \quad (2-40)$$

Donde  $\Gamma$  representa la función gama.

### 2.2.7

Efectos de la ramificación de la cadena.

La viscosidad intrínseca depende extremadamente de la estructura de la cadena y los factores más importantes que afectan esto son la ramificación de la cadena así como la extensión de la misma. Una cadena ramificada ocupará un volumen más pequeña que una cadena lineal de peso molecular semejante y su viscosidad intrínseca en un solvente dado será menor. La relación de la viscosidad intrínseca de las especies ramificadas  $[\eta]_B$  respecto a la de las especies lineales  $[\eta]_L$  bajo las mismas condiciones de peso molecular solvente y temperatura pueden ser relacionadas al grado de ramificación.

Las relaciones entre el tamaño molecular, la viscosidad intrínseca y el número y funcionalidad de los puntos de ramificación han sido derivados. Zimm y Stockmayer relacionaron  $[\eta]_B/[\eta]_L$  a un parámetro  $g$ , la relación del radio medio cuadrado de giro ( $\bar{S}^2$ ) para cadenas ramificadas y lineales.

$$g = \frac{(\bar{S}^2)_B}{(\bar{S}^2)_L} \quad (2-41)$$

$(\bar{S}^2) = (\bar{r}^2) / 6$  y con el tratamiento de Fox y Flory se obtiene:

$$g^{3/2} = \frac{[\eta]_0}{[\eta]_L} \quad (2-42)$$

$g$  decrece conforme el número de ramificaciones se incrementa desde la unidad para una cadena lineal hasta 0.318 para 50 puntos de ramificación de la cadena.

El tratamiento original de Zimm y Stockmayer fué modificado introduciendo el uso del radio hidrodinámico  $R_h$  en lugar del radio de giro. El efecto de la ramificación sobre  $R_h$  es descrito por:

$$h^3 = \frac{(R_{h,0})_B}{(R_{h,0})_L} \quad (2-43)$$

Donde  $R_{h,0}$  se refiere al valor a la temperatura  $\Theta$  y  $h$ , como  $g$  depende del número de puntos de contacto de la cadena a partir de esto.

$$h^3 = \frac{[\eta]_B}{[\eta]_L} \quad (2-44)$$

Zimm y Kilb llegaron a obtener relaciones interesantes que muestran que  $[\eta]$  depende del peso molecular elevado a la cuarta potencia para polímeros que contienen muchas ramificaciones.

### 2.3 Viscosidad de polímeros fundidos y en solución concentrada, (1, 9)

Puesto que las relaciones de viscosidad para polímeros fundidos y en solución concentrada que analizaremos aquí, están basadas (al menos cualitativamente) en la existencia de conceptos moleculares de flujo, antes de discutir dichas relaciones haremos un resumen de la teoría de flujo molecular para líquidos.

Uno de los primeros investigadores empeñado en la difícil tarea de calcular teóricamente la viscosidad en los líquidos fué Andrade, quien en 1930 proponía lo siguiente:

Cada molécula del líquido vibra alrededor de una posición de equilibrio a una frecuencia suficientemente grande que muchas oscilaciones tienen lugar durante el periodo requerido para que la molécula se difunda a través de la distancia que la separa de sus vecinas.

Andrade asumió que la resistencia al flujo surge únicamente a partir de la transferencia de momentum (pero no de masa) de una capa a otra durante la "colisión" al final de cada oscilación y obtuvo la siguiente ecuación para un líquido en su punto de fusión  $T_m$ .

$$\eta_m = 5.7 \times 10^4 (M T_m) V^{2/3} \quad (2-45)$$

Donde  $V$  es el volumen molar y  $M$  el peso molecular del líquido.

Esta ecuación funcionó con éxito para líquidos monoatómicos (argón y ciertos metales líquidos); sin embargo fallaba para moléculas más complejas, especialmente aquellas que tienen fuerzas intermoleculares grandes o estructuras no simétricas.

Considerando el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un líquido, Andrade propuso las siguientes relaciones.

$$\eta = \text{CONST.} \cdot e^{E/RT} \quad (2-46)$$

$$\eta V^{1/3} = \text{CONST.} \cdot e^{E/RT} \quad (2-47)$$

Donde  $E$  está definida como "la energía de orientación o activación favorable para esta comunicación" de momentum,  $R$  es la constante de los gases y  $V$  el volumen específico.

Estas ecuaciones tienen la virtud de la simplicidad y representan adecuadamente los datos experimentales para un gran número de líquidos simples. Sin embargo, fueron obtenidas de una manera intuitiva y no a partir de una aproximación teórica rigurosa; por lo tanto deben ser consideradas como empíricas por naturaleza.

La falla en la proposición de Andrade para moléculas no simétricas o fuertemente polares, consiste en no explicar adecuadamente la influencia de las fuerzas intermoleculares.

Kirkwood y sus colegas desarrollaron un método que toma en cuenta debidamente las fuerzas intermoleculares a partir de un conocimiento de la fuerza entre un par de moléculas como una función de la distancia intermolecular.

Este método consiste en calcular la perturbación de la distribución radial resultante de un gradiente de velocidad y en determinar la fuerza promedio resultante de esta perturbación. Desgraciadamente éste método es numéricamente muy complejo y solo ha sido aplicado a líquidos simples.

Las teorías señaladas anteriormente tienen una característica en común: a partir de un gradiente de velocidad en el fluido calculan la fuerza que ejercerá una capa que se mueve en la siguiente capa. Esto tiene éxito con gases, pero su aplicación en líquidos es difícil por la necesidad de calcular las fuerzas intermoleculares - bajo ciertas condiciones de no equilibrio. A través de una ingeniosa extensión de esta teoría Eyring tuvo gran éxito al emplear una proposición inversa de calcular el gradiente de velocidad que resultará a partir de la aplicación de una fuerza dada.

### 2.3.1 La teoría de flujo de Eyring (1).

El tratamiento de un flujo viscoso como un proceso cuya velocidad está controlada por la energía libre requerida para vencer una barrera potencial llegó a ser promisorio con el desarrollo paralelo de una teoría absoluta de los procesos de velocidad y con la teoría mecánica estadística del estado líquido basada en el llamado modelo del volumen libre. De acuerdo a esta teoría cada molécula en un líquido puede considerarse localizada en una "fuente" de energía potencial o en un espacio de energía potencial mínima determinado por sus vecinos, con el resultado de que el arreglo local de las moléculas vecinas más cercanas alrededor de una molécula en particular es casi regular aunque existen suficientes irregularidades para destruir cualquier hilera larga ordenada.

Eyring simplificó esta descripción del estado líquido asumiendo que las irregularidades en este arreglo de moléculas pueden considerarse como agujeros, cuya forma y tamaño no es necesario conocer en principio.

El proceso de flujo primario se considera entonces como un "salto" de una molécula desde su fuente de energía potencial dentro de un agujero vecino, o sea, desde una posición de equilibrio a la siguiente.



La resistencia al flujo se postula que surge de la barrera de energía potencial que tiene que vencerse en este "salto", esto es a partir del hecho que en éste proceso de flujo primario la molécula tiene que ir a través de un estado de transición de energía libre más alto. La analogía entre este proceso y el involucrado en una reacción química, es clara y de este modo Eyring llegó a la siguiente ecuación para el factor de frecuencia de salto.

$$\nu = k \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \quad (2-48)$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzman y  $h$  es la constante de Plank,  $K$  es un coeficiente de "transmisión", que muy a menudo se considera igual a la unidad,  $\Delta F^*$  es la energía libre estandar de activación por mol.

Calculando la viscosidad Eyring observó que la introducción de un esfuerzo sobre el liquido deformará la altura relativa de la barrera de energía libre hacia adelante y hacia atrás, de tal modo que el salto hacia adelante será mucho más frecuente. Tomando esto en cuenta llegó al siguiente resultado para un esfuerzo bajo.

$$\eta = \frac{hN}{\gamma} e^{-\Delta S^*/R} e^{\Delta H^*/RT} \quad (2-49)$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro. Puesto que el volumen molar no varía grandemente con la temperatura y puesto que la entropía de activación debe ser casi independiente de la temperatura para un sistema que tenga agujeros bastante grandes que la orientación no sea un factor para determinar la frecuencia de salto, esto se reduce a la ecuación (2-45).

$$\eta = \text{CONST.} e^{E_v/RT} \quad (2-45)$$

Donde  $E_v = \Delta H^*$  es la energía de activación para flujo viscoso. Por lo tanto el resultado más significativo de la teoría de Eyring es el de proporcionar bases para la ecuación (2-45), la cual ha sido empleada exitosamente para representar la dependencia de la viscosidad con la temperatura para líquidos simples a temperaturas ordinarias.

Eyring y sus colaboradores encontraron generalizaciones útiles tales como que el valor observado de  $E_v$  es con frecuencia alrededor de un tercio o un cuarto de la energía de vaporización.

En la práctica la diferencia más seria de la teoría de Eyring es una falta en la explicación del incremento observado en la "constante"  $E$  cuando la temperatura decrece.

### 2.3.2 El mecanismo de flujo en las cadenas de polímeros (1)

Paralelamente al desarrollo de la teoría de Eyring que explicaba satisfactoriamente el comportamiento de líquidos simples, se comenzó a investigar sobre la viscosidad de ciertas sustancias poliméricas. Ewell y después Flory encontraron que el valor de  $E_v$  en algunos polímeros era mucho menor a un tercio o un cuarto del calor de vaporización que señalaba la teoría de Eyring por lo tanto, esta debía modificarse para describir el comportamiento de moléculas de gran tamaño.

Ewell sugirió que en este caso el proceso elemental para un fluido viscoso consiste en el desplazamiento o salto de un pequeño segmento de molécula más que el desplazamiento de toda la molécula. Por su parte Flory encontró que la viscosidad en los polímeros depende en gran parte en la longitud de la cadena por una relación la cual es independiente de la temperatura y la densidad.

Además indicó que la viscosidad dependía de otro término el cual es función del volumen libre del sistema.

Estos conceptos fueron discutidos más tarde por Kauzmann y Eyring. Observaron que en algunas parafinas, el valor de  $E_v$  se incrementaba al incrementar la longitud de la cadena.

Y que para productos de cadena muy larga este valor se hacía asintótico, por lo tanto adoptaron el mecanismo de flujo de segmentos. Este mecanismo por sí solo no explica adecuadamente las altas viscosidades observadas en parafinas de cadena muy larga. Apuntaron que este comportamiento debía ser esperado, sin embargo, puesto que los movimientos de los segmentos conjuntamente a todos en una cadena no pueden ser completamente independientes, más bien deben de estar coordinados si la cadena actúa como un todo.

Entonces mientras el número potencial de saltos en la unidad de tiempo depende de la naturaleza de los segmentos y de la temperatura, la fracción de los saltos que ocurren deberfan ser una función de la cantidad de cooperación de los segmentos de la cadena e independiente de la temperatura. De esta manera llegaron a la siguiente relación:

$$\eta = \frac{F(Z)}{J} \quad (2-50)$$

Donde la función F puede ser igual para todos los polímeros lineales y la función J depende de la temperatura y la naturaleza del polímero.

En resumen para describir el flujo de un polímero se puede asumir lo siguiente:

- 1).- El fluido viscoso puede considerarse como un proceso de velocidad activado en donde una unidad de flujo salta de una posición de equilibrio a otra en el líquido.
- 2).- La unidad de flujo para una cadena de polímero consiste en un segmento de la cadena más que en el total de la cadena.
- 3).- Puesto que los segmentos de la cadena están conectados unos a otros por eslabones (entre cadena) de valencia primaria y por enmarañamientos (intercadena), sus movimientos no son independientes.
- 4).- La viscosidad de una cadena de polímero por lo tanto se puede expresar como el producto del recíproco de la frecuencia de salto, J, y una función de la longitud de la cadena, F (Z), la cual representa la necesidad de un movimiento coordinado de los segmentos de la cadena.
- 5).- La función F (Z) es la misma para todas las cadenas largas y flexibles y es independiente de la temperatura; su forma cambia bruscamente bajo cierta longitud crítica de la cadena característica de la estructura de la cadena.
- 6).- La frecuencia de salto de segmentos, J, depende no solo de la temperatura sino que también del arreglo configuracional local de los segmentos vecinos más cercanos en el líquido o alternativamente del volumen libre asociado con éste arreglo configuracional.

Basados en la descripción anterior algunos investigadores principalmente Bueche, desarrollaron teorías para explicar y obtener de una manera cuantitativa los parámetros involucrados en el flujo viscoso de un polímero tales como el factor de frecuencia de salto, la función  $F(Z)$ , el volumen libre, etc.

Estas teorías proporcionaron cierta luz en la interpretación del comportamiento molecular de las cadenas de polímeros fundidos o en solución concentrada, sin embargo se puede decir que ninguna de ellas explica este comportamiento de una manera completa consistente y definitiva, por lo tanto en lugar de tratar de presentar una teoría profunda y compleja presentaremos una serie de ecuaciones semiempíricas, las cuales combinan los conceptos de dichas teorías de una manera simplificada.

Antes de presentar dichas ecuaciones es necesario asumir los siguientes puntos:

1).- El mecanismo de flujo es tal que la viscosidad esta dada por:

$$\eta = \frac{F}{J}$$

2).- Para cadenas cortas que tengan  $M \approx M_c$ ,  $F = (k_1 T / \nu) - M_w$

3).- Para cadenas largas que tengan  $M \geq M_c$ ,  $F = (k_1 T / M_c^{2.4} \nu) M_w^{3/4}$

4).- La frecuencia de salto está dada por  $J = J_0 P_0 P_e$ , donde  $J_0$  es un factor de frecuencia natural.  $P_0 = e^{-\nu/\phi}$  es la probabilidad de que la unidad de flujo tenga el suficiente volumen para saltar y  $P_e = e^{-E/RT}$  es la probabilidad de que la unidad de flujo tenga la suficiente energía para saltar.

$$\text{Entonces } J = J_0 e^{-\nu/\phi} e^{-E/RT}$$

5).- Los valores de  $\nu$  pueden ser medidos, o pueden ser calculados de la expresión  $\nu = \nu_0 + \alpha_1 T$ , donde  $\nu_0$  es el volumen extrapolado a una temperatura de  $0^\circ K$  y  $\alpha_p = \alpha_\infty + [m_0(\alpha_1 - \alpha_0)] / M$ . Aquí  $\alpha_\infty$  y  $\alpha_1$ , son los coeficientes de  $\nu-T$ ,  $d\nu/dT$  para la cadena de polímeros infinita y para el monómero respectivamente,  $M_0$  es el peso molecular de la unidad monomérica.

6).- El volumen libre se define con la siguiente ecuación

$$\phi = 0.025 + \alpha_p(T - T_g), \text{ donde } T_g = T_g(\infty) \left[ \frac{M}{(M + K_g)} \right]$$

$T_g(\infty)$  es la temperatura de transición vítrea para  $M = \infty$   
y  $K_g$  es una constante cuyo valor puede ser calculado a partir  
de los datos de volumen específico.

Basados en los puntos anteriores se obtienen las siguientes relaciones semiempíricas para el cálculo de la viscosidad.

$$\log \eta = \log M_w \frac{v}{2.3\phi} + \frac{E}{2.3RT} + \log \frac{T}{v} + \log \left( \frac{K_1}{v_0} \right) \quad (2-51)$$

Para  $M \leq M_c$

$$\text{y } \log \eta = 3.4 \log M_w + \frac{v}{2.3\phi} + \frac{E}{2.3RT} + \log \frac{T}{v} + \log \left( \frac{K_1}{v_0} \right) \quad (2-52)$$

$$\text{Donde } K_1 = \left( \frac{\bar{V}_m^2 R}{18 \alpha^2} \right) \left( \frac{1}{z M_0} \right)$$

$Z$  es el número de unidades de monómero por segmento.

### 2.3.3 Modelos para el flujo no Newtoniano (1,9)

Para polímeros de alto peso molecular ya sea en solución o fundidos, la viscosidad aparente calculada como el ratio entre el esfuerzo cortante y la rapidez de corte disminuye conforme la rapidez de corte se incrementa. Un entendimiento de esta desviación respecto al comportamiento newtoniano no solo haría posible calcular el coeficiente de viscosidad newtoniana a partir de los datos de altas velocidades de deformación, sino que también contribuiría a un entendimiento del comportamiento viscoelástico de los polímeros. Un tratamiento teórico de este problema fué presentado por Eyring en 1936, como parte de su teoría general de flujo. En 1954 Bueche desarrolló una nueva relación teórica, la cual con una apropiada modificación aplicó tanto a soluciones diluidas como a concentradas.

$$\frac{1}{\eta \dot{\gamma}} = J \frac{\text{Senh } K_2 \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} \quad (2-53)$$

donde  $K_2$  es una constante, la cual es inversamente proporcional a  $T$ . A esfuerzos bajos esto se reduce a  $1/\eta = J K_2$ . Sustituyendo esto en la ecuación (2-53) y expandiendo el seno hiperbólico se obtiene:

$$\frac{1}{\eta_c} = \frac{1}{\eta} \left( 1 + \frac{(\eta_0 c)^2}{3!} + \frac{(\eta_0 c)^4}{5!} + \dots \right) \quad (2-54)$$

Donde  $\eta_0$  se refiere a la viscosidad en el límite de esfuerzos cortantes muy bajos. De acuerdo a este resultado, las desviaciones de la fluidez respecto al comportamiento newtoniano o es fuerzas bajos será proporcional a  $\tau^2$ .

Spencer y Dillon (29) también encontraron que sus observaciones extensivas sobre el comportamiento no Newtoniano de poliestireno fundido no es descrito por la ecuación de Eyring, pero puede ser representado por la siguiente expresión empírica:

$$\frac{1}{\eta_c} = \frac{1}{\eta} \left[ \frac{1}{\eta_0} + \frac{5}{4} \eta_0 c + \frac{6}{4} \frac{(\eta_0 c)^2}{2!} + \frac{7}{4} \frac{(\eta_0 c)^3}{3!} + \frac{8}{4} \frac{(\eta_0 c)^4}{4!} \right] \quad (2-55)$$

Donde  $\eta_0$  es una constante. Spencer notando la falla de la teoría de Eyring en casos específicos de flujo no Newtoniano, sugirió que ~~esto era el resultado del efecto~~ de la orientación de las cadenas del polímero fluyendo, e intentó extender la teoría de Eyring para incluir este efecto. Desafortunadamente la ecuación resultante es difícil de aplicar en la práctica.

El tratamiento teórico de Bueche de la viscosidad no Newtoniana está basado sobre una extensión del modelo molecular de Debye, el cual consiste en una bola esférica porosa compuesta de segmentos empotrados en el solvente. Asumió que cada segmento está atado al centro de masa de la molécula por un resorte y que este sistema total de resorte es libre de vibrar una vez que está excitado. Cuando una fuerza cortante es aplicada a tal sistema, el solvente fluye más allá de los segmentos del polímero y ejerce un torque sobre la molécula, lo cual ocasiona que esta rote con una velocidad angular igual a un medio de la rapidez de corte. Como resultado de éste movimiento rotacional, la molécula sufre un proceso de dilatación compresión, tal que cada segmento alterna mente comprimido y empujado fuera a intervalos rotacionales de  $90^\circ$  con una frecuencia que es proporcional a la velocidad de corte.

Considerando las fuerzas resultantes sobre los segmentos individuales, Bueche demostró que en efecto las moléculas están siendo excitadas por fuerzas sinusoidales de frecuencia  $\dot{\gamma}$ , identificando completamente la frecuencia de las fuerzas viscosas con la rapidez de corte.

A partir de las ecuaciones generales de movimiento previamente desarrollados por él para el sistema de resorte, Bueche obtuvo el resultado:

$$\frac{\eta_c - \eta_0}{\eta - \eta_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\dot{\gamma}^2 \tau_1^2}{n^2(n^4 + \dot{\gamma}^2 \tau_1^2)} \left( 2 - \frac{\dot{\gamma}^2 \tau_1^2}{n^4 + \dot{\gamma}^2 \tau_1^2} \right) \quad (2-56)$$

Aquí  $\eta_0$  es la viscosidad del solvente,  $\eta_c$  la viscosidad de la solución,  $\eta$  la viscosidad de la solución a  $\dot{\gamma} = 0$  n es un entero que está referido al modo de vibración del sistema, y  $\tau_1$  puede ser considerado como un tiempo de relajación característico de la molécula dado por:

$$\tau_1 = \frac{12\nu(\eta - \eta_0)}{\pi^2 RT} M \quad (2-57)$$

Para polímeros fundidos la ecuación (2-56) reduce a:

$$\frac{\eta_c}{\eta} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\dot{\gamma}^2 \tau_1^2}{n^2(n^4 + \dot{\gamma}^2 \tau_1^2)} \left[ 2 - \frac{\dot{\gamma}^2 \tau_1^2}{(n^4 + \dot{\gamma}^2 \tau_1^2)} \right] \quad (2-58)$$

$$\tau_1 = \frac{12\nu\eta}{\pi^2 RT} M \quad (2-59)$$

#### 2.3.4 Teoría molecular de Graessley.

La idea de que las moléculas de polímeros o los segmentos de estas moléculas experimenten una rotación permanente sin que se estorben unos a otros de acuerdo a la teoría de Bueche fué difícil de aceptar para Graessley y por lo tanto él presenta un modelo alternativo para describir el comportamiento del polímero sin que se requiera de una rotación. Graessley considera que los segmentos de las moléculas forman una maraña al estar interaccionando y esto conduce a un incremento en la disipación de la energía.

El proceso de enmarañamiento es un fenómeno cinético complicado, se puede pensar en dos moléculas que se acercan una a la otra dentro de un campo cortante. Cuando ambas moléculas se encuentran lo suficientemente cerca el enmarañamiento empieza a ocurrir a una rapidez finita. Conforme las moléculas pasan tiene lugar un desenmarañamiento. Para caracterizar el número de enmarañamiento promedio que existen en cualquier instante en el material se puede definir una densidad de enmarañamiento.

La cinética de este proceso se desconoce, sin embargo, Graessley adoptó un modelo mecánico simple: Para que tenga lugar un enmarañamiento entre dos moléculas de polímero ambas deben estar a cierta distancia una de la otra, digamos dentro de una esfera de radio  $R$ , las moléculas deben permanecer dentro de esta esfera por un tiempo finito  $\lambda$ , de lo contrario no tendrá lugar el enmarañamiento, la figura 2-3 describe este proceso.

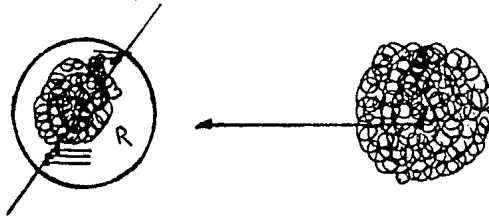


Figura 2-3

Ahora entre mayor sea la rapidez de corte, las moléculas se moverán más rápidamente una hacia la otra. De aquí que la densidad de enmarañamiento se reduce a una rapidez de corte alta, puesto que algunas moléculas permanecerán en la "esfera de enmarañamiento" por un tiempo suficientemente largo a una rapidez de corte alta.

Cuando los detalles de este modelo son resueltos, la viscosidad puede ser calculada y el resultado es  $\eta/\eta_0 = F(\dot{\gamma})$  tal como en la teoría de Bueche. El parámetro de tiempo  $\lambda$  es proporcional al de Bueche  $\lambda_1$ , con la constante de proporcionalidad cercana a la unidad.



### 2.3.5 Teoría molecular de Williams (13).

Un acercamiento más general a la teoría molecular está dada por Williams (13) quien no hace compromiso alguno en dar un mecanismo específico de interacción entre moléculas de polímeros o entre sus segmentos. En su lugar asume que la interacción existe y que la fuerza de interacción puede expresarse en términos de una función potencial y una función de distribución.

La función potencial se piensa está relacionada a las fuerzas ejercidas sobre un segmento de monómero dado por otros segmentos de monómeros. Sin especificar la naturaleza física de esta fuerza en algún detalle se asume que la fuerza depende de algún coeficiente de interacción y de una distribución espacial de segmentos de monómeros que rodean al segmento para el cual la fuerza está -- siendo calculada.

Williams asumió que en un campo de corte, una molécula se elongaría en la dirección del corte y que la correspondiente función de distribución del segmento debería ser pasada a un grado que dependiera de la magnitud del corte.

Una forma explícita aunque empírica para la función de distribución del segmento fué tomada, y de este modo la rapidez de corte fué introducida explícitamente dentro del modelo de interacción.

El resultado del análisis de Williams puede ser expresado en la forma familiar  $(\eta - \eta_s) / (\eta_0 - \eta_s) = F(\lambda \dot{\gamma})$ ,

La viscosidad a un corte de cero está dada explícitamente en términos de parámetros tales como el coeficiente de interacción para fuerzas de segmentos. El parámetro  $\lambda$  es un factor de escalamiento, con las dimensiones de tiempo que expresa el grado en el cual la rapidez de corte es efectiva en la elongación de una molécula. El comportamiento funcional de  $F(\lambda \dot{\gamma})$  es cualitativamente similar al de otras teorías moleculares. A una rapidez de corte alta la teoría de Williams predice que  $\eta/\eta_0$  decrece con  $1/\lambda \dot{\gamma}$  o sea, un decrecimiento mucho más rápido que el predicho por otras teorías u observado experimentalmente.

2.3.6 Modelo Exponencial (2,9)

El comportamiento típico de los polímeros fundidos y en solución es pseudoplástico. Como se ha observado, el desarrollo de un modelo matemático simple para explicar el comportamiento de todos estos materiales no ha sido exitoso. Uno de los acercamientos más simples es el modelo de la Ley de Potencia, el cual consiste en aproximar secciones de las gráficas  $\log \tau$   $\log \dot{\gamma}$  por medio de líneas rectas de acuerdo a la ecuación:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \tag{2-60}$$

ver figura 2-4

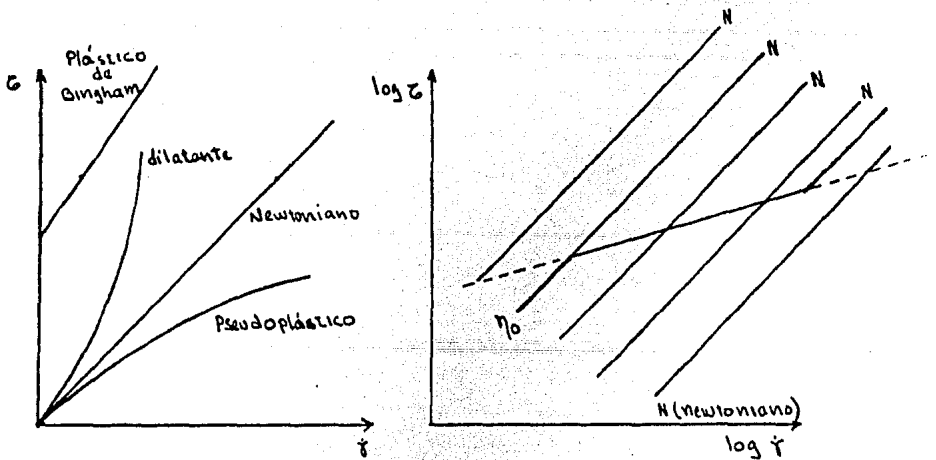


Figura 2-4

Esfuerzo cortante contra rapidez de corte en coordenadas aritméticas y logarítmicas para fluidos Newtonianos y no Newtonianos.

Puede observarse a partir de las curvas de flujo para un polímero fundido que la ecuación (2-60) funcionaría bien para ciertos valores de rapidez de corte, pero fallaría cuando el fluido tenga un comportamiento no Newtoniano. Aún en soluciones de polímeros la Ley

de Potencia solo es aplicable para ciertos valores de rapidez cortante ver figuras 2-5 y 2-6.

La tabla (2-4) presenta ecuaciones que han tenido un grado favorable de aceptación para polímeros fundidos y en solución. Los modelos de dos parámetros son los más utilizados, Conforme el esfuerzo o la rapidez de corte llegan a ser pequeños la viscosidad de casi todo los polímeros fundidos y en solución,

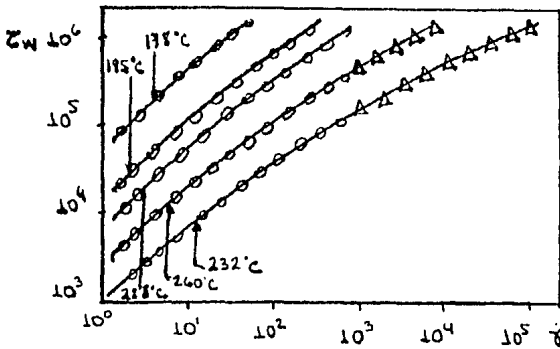


Figura 2-5  
Curvas de flujo para una muestra de poliestireno a diferentes temperaturas.

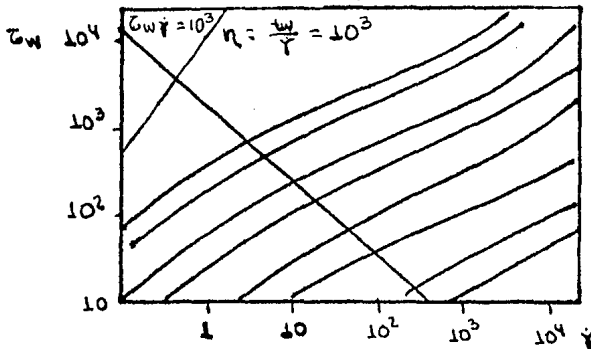


Figura 2-6  
Curvas de flujo para poliácrilamida a diferentes concentraciones.

así como otras dispersiones parecen aproximarse a un valor constante  $\eta_0$ , la viscosidad a una rapidez de corte de cero Fig 2-4. Es común utilizar este  $\eta_0$  como un parámetro. La Ley de Potencia es una excepción puesto que  $\eta_0$  es infinito cuando  $n$  es menor a uno. La mayoría de estas ecuaciones pueden usarse para describir un comportamiento pseudoplástico que es la más común.

Tabla 2-4 Modelos matemáticos para flujo pseudoplástico.

<u>FORMULA</u>	<u>Nombre Común</u>	<u>No. Ecuación</u>
$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$	Ley de Potencia	(2-61)
$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\text{Senh}^{-1} B \dot{\gamma}}{B} = \frac{k \sigma}{\text{Senh} k \sigma}$	Eyring	(2-62)
$\frac{\eta_0}{\eta} - 1 = k \sigma$	Ferry	(2-63)
$\frac{\eta_0}{\eta} - 1 = k \sigma^2$	De Haven	(2-64)
$\frac{\eta_0}{\eta} - 1 = (c \dot{\gamma})^{3/4}$	Bueche I	(2-65)
$\frac{\eta_0}{\eta} - 1 = (c \dot{\gamma})^{1/2}$	Bueche II	(2-66)

### 2.3.7 Dependencia del peso molecular.

Alrededor de 1940 Flory propuso la siguiente relación para determinar la viscosidad de polímeros fundidos cuya distribución de peso molecular tuviese cualquier valor.

$$\log \eta = C Z_w^{1/2} + A \quad (2-67)$$

Aquí C es una constante y A depende de la temperatura  $Z_w = \sum w_x z_x$ . Donde  $w_x$  es la fracción peso de las especies X que tienen una longitud de cadena (número de átomos de la cadena)  $Z_x$ .

Esta relación se basó en la medición de la viscosidad de mezclas de poliésteres fundidos de diferente peso molecular. Sin embargo, poco después se demostró que tal relación no se podía aplicar de una manera general a otros polímeros tales como poli-iso-butileno o poliestireno y por lo tanto se propuso otra ecuación.

$$\log \eta = 3.4 \log Z_w + k \tag{2-68}$$

Donde K es una función de la temperatura. Midiendo viscosidades de diferentes fracciones se demostró que el peso promedio de la longitud de la cadena fué un promedio pertinente aplicable en es te caso.

La figura 2-7 muestra una gráfica log-log de  $\eta$  contra  $Z_w$  para diferentes tipos de polímeros, los cuales cumplen con la relación anterior excepto a valores bajos de Z donde las líneas no son to talmente rectas.

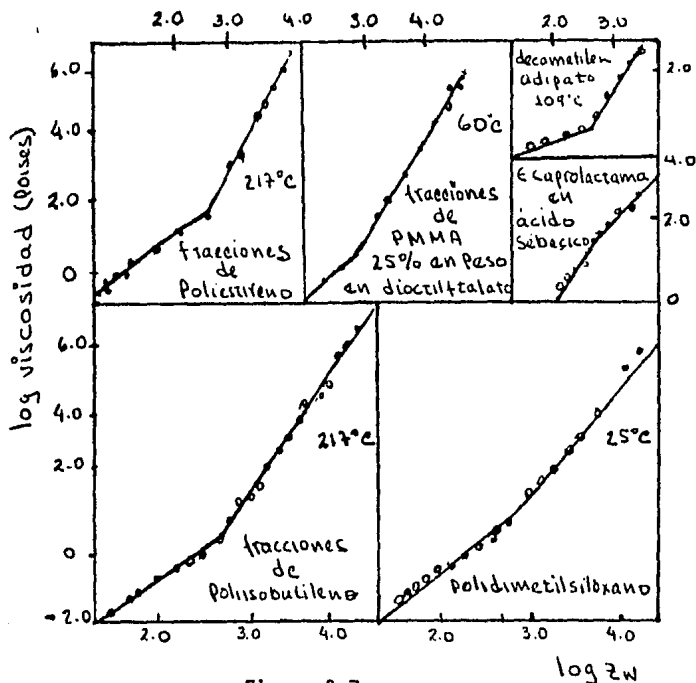


Figura 2-7

En la tabla 2-5 se resumen los sistemas para los cuales hay datos de acuerdo a la ecuación (2-67). Es evidente que debemos considerar esta ecuación como una ley empírica de flujo de la cual puede esperarse que se mantenga para moléculas de cadena flexible fundidos y en solución.

Polímero solvente	Fracción en peso (polímero)	$V_2 Z_c^*$	Valor más alto de Z estudiado	Intervalo de temperatura ° C.
Poli-isobutileno	1.0	610	53 000	-9 a 217
Poli-isobutileno- xileno.	0.05 - 0.20	~ 1400	140 000	25
Poliestireno	1.0	-	140 000	130 a 217
Poliestireno-dietil- bencina.	0.14 - 0.44	~ 1000	22 500	30 a 100
Polimetilmetacrilato- dietilftalato.	0.25	208	24 000	60
Decametilen-sebacato.	1.0	290	960	80 a 200
Decametilen-adipato	1.0	280	1320	80 a 200
Decametilen-succinato	1.0	290	990	80 a 200

Tabla 2-5

\*  $Z_c$  es la longitud de la cadena más baja para lo cual la ecuación No. 2-68 es válida para la solución en la que  $V_2$  es la fracción volumen del polímero.

2.3.8 Relaciones de viscosidad temperatura para polímeros no diluidos (1,5). La complejidad de las relaciones de viscosidad temperatura aún para líquidos simples es evidente por el gran número de expresiones empíricas que existen para explicar esta dependencia.

La más conocida de estas expresiones es la de Andrade, la cual ya ha sido comentada anteriormente.

$$\eta = K a^{E/RT} \quad (2-46)$$

En esta ecuación  $K$  es una constante característica del polímero y de su peso molecular a un esfuerzo cortante dado.  $E$  es la energía de activación para el proceso de flujo,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura en  $^{\circ}\text{K}$ . La energía de activación generalmente se encuentra a un intervalo de 500 a 50000 cal/mol ( $2.09 \times 10^7$  a  $2.09 \times 10^8$  Joules/Kg mol). La tabla 2-6 presenta algunos valores típicos de la energía de activación para varios polímeros.

El valor de  $4$  K cal/mol para los polímeros de dimetil silicón es el más bajo reportado; esto se debe a la gran flexibilidad de su cadena. La energía de activación se incrementa conforme se incrementa el número de grupos laterales de la cadena.

TABLA 2-6

<u>POLIMERO</u>	<u>ENERGIA DE ACTIVACION AL FLUJO EN ESTADO FUNDIDO (Kcal/mol).</u>
Dimetil silicón	4
Poliétileno (alta densidad)	6.3 - 7.0
Poliétileno (baja densidad)	11.7
Polipropileno	9.0 - 10.0
Polibutadieno (cis)	4.7 - 8.0
Poliisobutileno	12.0 - 15.0
Poliestireno	25.0
Poli (metil estireno)	32.0
Policarbonato	26.0 - 30.0
Poli (1-buteno)	11.9
Poli vinil butiral	26.0
Copolímero estireno-acrilonitrilo	25.0 - 30.0
Copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno.	26.0

La ecuación (2-46) no puede aplicarse para intervalos de temperatura amplios, ya que una gráfica de  $\log \eta$  contra  $1/T$  no produce una línea recta tal como lo requiere dicha expresión. Las desviaciones observadas son para cadenas de polímeros fundidos y en solución.

Recientemente se han desarrollado otras ecuaciones, las cuales aplican la teoría de la velocidad absoluta al proceso de flujo. En esta teoría la constante  $E = R \frac{d \ln \eta}{d(1/T)}$  se identifica como la energía para el proceso primario de flujo, esto es, para el salto de una pequeña molécula o de un segmento de una cadena del polímero de una posición de equilibrio a la siguiente.

El coeficiente de viscosidad-temperatura depende de la temperatura y del grado de polimerización, por otro lado, como se había explicado anteriormente  $J$  depende explícitamente de la temperatura y el volumen libre  $\Phi$ . Puesto que este, también depende de la temperatura, se obtiene la siguiente expresión para el coeficiente de energía del polímero sin diluir, de longitud de cadena  $Z$ .

$$E_T = -R \left( \frac{d \ln J}{d(1/T)\Phi} \right) - R \left( \frac{d \ln J}{d\Phi} \right)_T \left( \frac{d\Phi}{d(1/T)} \right) \quad (2-69)$$

El primer término de la ecuación (2-69) representa claramente una energía de activación en el sentido de la teoría de flujo de velocidad absoluta, sin embargo el segundo término, es de una naturaleza completamente diferente y representa el efecto del cambio de volumen libre con la temperatura. Entonces se puede suponer que la viscosidad cambia con la temperatura a través de dos efectos distintos. El primero representa un incremento en la energía disponible que posee el segmento para vencer la barrera potencial que se opone al salto; el segundo representa el mayor volumen libre, lo cual hace también que disminuya la barrera potencial que se opone al salto.

Desafortunadamente el conocimiento que se tiene de los términos que aparecen en la ecuación (2-69) no es suficiente como para poder predecir con exactitud las relaciones viscosidad-temperatura. Sin embargo, haciendo algunas suposiciones razonables acerca de los términos de esta ecuación y con la dependencia del volumen libre ( $\Phi$ ) con la temperatura y  $Z_n$ , se puede demostrar que una ecuación de la forma:

$$E_T = \frac{B}{T^a} a^{-\beta/2n} \quad (2-70)$$



Sirve como una aproximación empírica práctica al comportamiento actual. La integración de esta expresión conduce a una ecuación para

$$\log \left( \frac{\eta_{T_2}}{\eta_{T_1}} \right) = B' \left( \frac{1}{T_2^{a+1}} - \frac{1}{T_1^{a+1}} \right) Q^{-B/2n} \quad (2-71)$$

En estas ecuaciones  $a, \phi, B$  y  $B'$  son constantes cuyo valor depende del polímero.

Una revisión de datos existentes acerca de la relación viscosidad-temperatura para varios polímeros que varían grandemente en su estructura demuestran que pueden ser representados en una aproximación satisfactoria por las ecuaciones 2-70 y 2-71, tal como se muestra en la figura 2-8.

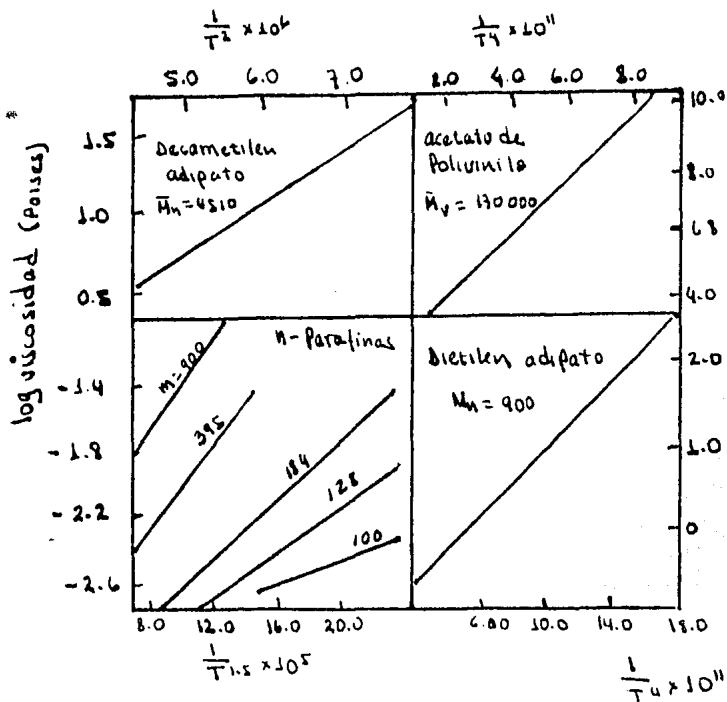


FIGURA 2-8

Los parámetros obtenidos para varios polímeros se resumen en la Tabla 2-6, y en las tablas 2-7 y 2-8, donde se presentan diferentes relaciones de viscosidad-peso molecular temperatura.

TABLA 2-7

Relaciones viscosidad-temperatura para polímero de cadena lineal.

$$\epsilon = (B/\eta^a) \eta^{-P/z}$$

<u>POLIMERO</u>	<u>a</u>	<u>B</u>	<u>INTERVALO DE TEMPERATURA °C.</u>	<u>No. DE ATOMOS DE LA CADENA Z</u>
Polimetacrilato de metilo	12	$2.7 \times 10^{36}$	110 a 150	1380 a 90000
Poliestireno	5	$7.4 \times 10^{17}$	75 a 217	32 a 26000
Acetato de Polivinilo	3	$1.8 \times 10^{12}$	60 a 200	3956
Dietilen-Adipato	3	$3.8 \times 10^{11}$	0 a 167	54
Decamitilen-Adipato	1	$3.1 \times 10^6$	82 a 202	285
Polisobutileno	1	$5.06 \times 10^6$	-40 a 217	19 a 44000

TABLA 2-8

Relaciones de viscosidad para polímeros de cadena larga.

<u>POLIMERO</u>	<u>ECUACION EMPIRICA</u>	<u>PARA <math>Z_w \approx</math></u>
Poli-isobutileno	$\log \eta = 3.4 \log Z_w + 5.5 \times 10^5 / T^2 - 10.93$	610
Poliestireno	$\log \eta = 3.4 \log Z_w + 2.7 \times 10^6 / T^6 - 9.51$	730
Polidimetilsilo xano).	$\log \eta = 3.4 (\log Z_w - 9)$	950
Polimetacrilato de metilo.	$\log \eta = 3.4 \log Z_w + 4.5 \times 10^3 / T^{13} - 7.4$	208
Acetato de poli vinilo.	$\log \eta = 3.4 \log Z_w + 9.17 \times 10^{10} / T^4 - 10.05$	-
Decametilenseba cato.	$\log \eta = 3.4 \log Z_w - 8.2$	290
DecametilenAdipato	$\log \eta = 3.4 \log Z_w + 3.4 \times 10^5 / T^2 - 11.2$	280

Relaciones de viscosidad para polímeros de bajo peso molecular.

<u>POLIMERO</u>	<u>ECUACION EMPIRICA</u>	<u>PARA <math>Z_w \approx</math></u>
-Parafinas.	$\log \eta = 1.65 \log Z + 1.8 \times 10^4 \left( \frac{1}{T^{1.5}} - \frac{1}{473^{1.5}} \right)^{-10/2}$	
Poliisobuti leno.	$\log \eta = 1.75 \log Z + 5.5 \times 10^5 \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{490^2} \right)^{-3.5/2} - 4.02$	610
Poliestireno	$\log \eta = 1.65 \log Z + 2.68 \times 10^6 \left( \frac{1}{T^6} - \frac{1}{490^6} \right)^{-25.6/2} - 2.55$	730
Poli(dimetil- siloxano)	$\log \eta = 1.40 \log Z - 3.12$	950
Decametilenadi pato.	$\log \eta = 0.84 \log Z_w - 1.88$	280

TABLA 2-9

Se han desarrollado otras expresiones para explicar la relación viscosidad-temperatura basadas en la temperatura de transición vítrea tales como:

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_s}} = \frac{-8.86 (T - T_s)}{[101.6 + (T - T_s)]} \quad (2-72)$$

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{-17.44 (T - T_g)}{[51.6 + (T - T_g)]} \quad (2-73)$$

$$E_T = 4.12 \times 10^3 \frac{T^2}{[101.6 + (T - T_s)]^2} \quad (2-74)$$

Los valores de la constante y de  $T_s$  para diferentes sistemas dependen del valor de  $T_s$  escogido arbitrariamente para un sistema. Este fué tomado originalmente como  $243^\circ\text{K}$  para poliisobutileno.

Valores de  $T_s$  determinados para varias sustancias se han reportado y se encuentran aproximadamente  $50^\circ$  arriba de la correspondiente temperatura de transición vítrea tabla 2-9.

Relaciones viscosidad temperatura para polímeros fundidos.

<u>POLIMERO</u>	<u>T<sub>s</sub> (°K)</u>	<u>T<sub>g</sub> (°K)</u>
Polisobutileno	243	202
Polimetil acrilato	324	378
Polivinil cloroacetato.	346	396
Polivinil acetato	349	301
Poliestireno	408	354
Polimetilmetacrilato	433	378
Polivinil acetal	380	-

Puesto que las ecuaciones (2-65) y (2-67) contienen únicamente un parámetro arbitrario a diferencia de las ecuaciones (2-63) y (2-64) que contienen tres y puesto que se ha demostrado que aquellos se pueden aplicar universalmente, no solo a todos los polímeros y soluciones de polímeros cuyos datos están disponibles, sino que también a vidrios orgánicos e inorgánicos en forma de líquidos, se espera que los futuros desarrollos se basen en estas más que en la ecuación (2-71). Sin embargo, actualmente se concluye que mientras las ecuaciones (2-72) y (2-74) son expresiones empíricas válidas en la región de  $T_g$  a  $T_g + 100^\circ\text{C}$ , es probable que las ecuaciones (2-70) y (2-71) son más exactas a temperaturas elevadas.

### 2.3.9 Efecto de la ramificación (1).

Schaefgen y Flory investigaron el efecto de la ramificación para moléculas en estrella preparadas a partir de caprolactoma con ácido esteárico o sebáico (cadenas lineales), con ácido ciclohexanontetrapropionico (moléculas de cuatro cadenas) o con ácido díciclohexanon-octacarboxílico (moléculas de ocho cadenas). Los datos de viscosidad a  $253^\circ\text{C}$  muestran el mismo comportamiento el cual ha sido observado para otros polímeros lineales y consiste en que la viscosidad es proporcional a  $Z_w$  (el peso promedio para el número total de cadenas atómicas en la molécula), para moléculas que tienen una cadena menor a  $Z_c$ , la viscosidad cambia más lentamente con la longitud de la cadena. Para cadenas largas la viscosidad para una longitud total de una cadena dada es menor que la molécula más altamente ramificada, y  $Z_c$  se incrementa con el incremento en el grado de ramificación. Ambos efectos resultan a partir de la disminución en los enmarañamientos de la cadena puesto que el volumen ocupado por una molécula de una longitud dada disminuye conforme viene a ser más altamente ramificada. Obviamente bajando el número de enmarañamiento de la cadena se incrementa la longitud crítica de la cadena a la cual tiene lugar la formación de la red.

Puede ser significativo que la viscosidad en el punto de la formación de la red por ejemplo a  $Z_c$ , sea aproximadamente constante para aquellos polímeros independientes del grado de ramificación.

2.3.10 La viscosidad de las soluciones concentradas de polímeros (1). Para soluciones de polímeros que estén suficientemente concentrados, de tal modo que las cadenas se puedan traslapar y causar enmarañamientos, es razonable creer que el flujo ocurrirá por el mismo mecanismo descrito para polímeros fundidos.

Por lo tanto, la viscosidad estará dada por la ecuación ya descrita anteriormente. La frecuencia de salto debe incrementarse al agregar diluyente, puesto que una solución de bajo peso molecular generalmente posee un volumen más grande que el del polímero puro. La magnitud de este efecto puede ser estimada a partir de la dependencia del coeficiente de viscosidad - temperatura - con respecto a la concentración del disolvente. El número de enmarañamientos debe variar con la longitud de la cadena; su dilución y además con las interacciones termodinámicas entre el solvente y el polímero, puesto que la configuración de las cadenas dependerá de este.

En la práctica parte de estos efectos pueden ser determinados únicamente después de que las relaciones que afectan han sido aisladas.

**CAPITULO 3**

**PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.0 Descripción de los experimentos.

Para conocer el comportamiento reológico de las soluciones del copolímero poli (metacrilato de metilo co acrilato de butilo) en tolueno y dioctilftalato, así como la del polisacárido de opuntia ficus indica mill en solución alcalina, se llevaron a cabo cinco diferentes determinaciones para cada solución, las cuales son:

- 1).- Dependencia de la viscosidad respecto al tiempo.
- 2).- Dependencia del esfuerzo cortante respecto a la rapidez de corte.
- 3).- Dependencia de la viscosidad con la rapidez de corte.
- 4).- Dependencia de la viscosidad con la temperatura.
- 5).- Dependencia de la viscosidad con la concentración.

Los datos de cada una de estas determinaciones fueron tabulados y graficados, comparando el comportamiento de las soluciones con los diferentes tipos de fluidos descritos en los capítulos 1 y 2, así como el cumplimiento de las ecuaciones respectivas.

### 3.1 Lista de reactivos en orden alfabético.

<u>NOMBRE</u>	<u>PROCEDENCIA</u>
- Acido acético (grado reactivo)	Productos Químicos Monterrey. Monterrey Nuevo León, México.
- Dioctilftalato al 99%.	Productos Químicos Monterrey. Monterrey Nuevo León, México.
- Hidróxido de sodio (grado reactivo)	J. T. Baker
- Pencas de opuntia ficus indica mill.	Jardín Botánico exterior UNAM.
- Poli(metacrilato de metilo co acrilato de butilo).	Laboratorio de Fisicoquímica División de Estudios de Post-grado UNAM.
- Tolueno (grado reactivo)	Productos Químicos Monterrey Monterrey Nuevo León, México.



3.2 Lista de Equipo.

- Baño colora modelo Ultrathermostat NB-34731 con regulador de temperatura de 0 a 90°C. Laboratorio de Físicoquímica  
División de Estudios de Postgrado UNAM.
- Centrífuga. Instituto de Investigaciones Biomédicas UNAM.
- Viscosímetro Brookfield Modelo LVT con 8 velocidades de rotación. Departamento de Físicoquímica  
División de Estudios de Postgrado UNAM.

3.3 Características del Viscosímetro Brookfield Modelo LVT.

El viscosímetro Brookfield modelo LVT (fig. 3-1) tiene un cilindro (aguja) que rota en el seno de un fluido y mide el torque necesario para vencer la resistencia (viscosidad) al movimiento. Esto se lleva a cabo por el impulso de la aguja (en el fluido), a través de un resorte. El grado de deformación del resorte se indica por el apuntador rojo en la escala del viscosímetro y es proporcional a la viscosidad del fluido para una velocidad y aguja determinadas.

El viscosímetro tiene 8 velocidades de rotación que son 60, 30, 12, 6, 3, 1.5, 0.6, y 0.3 revoluciones por minuto y cuenta con 4 diferentes tipos de aguja lo que permite tomar lecturas desde 0 a 2000000 centipoises con un torque máximo de 673.7 dinas-cm.

La figura 3.1 muestra el viscosímetro brookfield y sus partes principales.

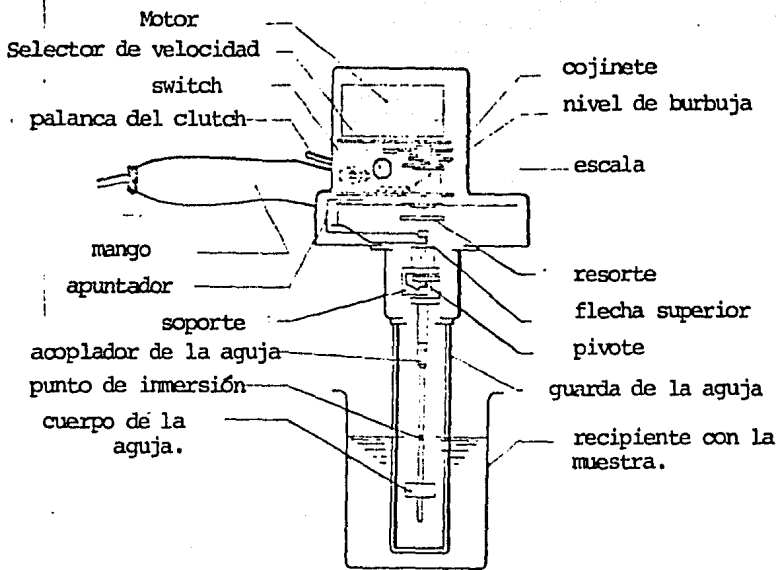


Figura 3-1

DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL  
VISCOSIMETRO BROOKFIELD.

3.3.1 Operación para determinar la viscosidad a un fluido utilizando el viscosímetro Brookfield, se deben llevar a cabo los siguientes pasos:

- 1). Atornillar la aguja seleccionada a la espiga inferior del viscosímetro.
- 2). Introducir la aguja en el seno del fluido hasta que el nivel del fluido se encuentre al ras de la marca que tiene la aguja.
- 3). Nivelar el viscosímetro ayudándose del nivel de burbuja.
- 4). Bajar la palanca del clutch y encender el motor del viscosímetro.
- 5). Soldar la palanca del clutch y permitir que el dial rote hasta que el indicador rojo se establezca en una posición fija del dial.
- 6). Bajar la palanca del clutch y apagar el motor para detener el dial y poder hacer la lectura.
- 7). Obtener la viscosidad multiplicando el valor obtenido en el dial por el factor correspondiente\* de acuerdo a la velocidad y aguja utilizados.

\* Este factor se encuentra en la tabla que acompaña al viscosímetro.

NOTA: Es necesario señalar que la rapidez de corte no corresponde a la velocidad a la que rota la aguja en el seno del fluido, sino que es proporcional y también depende del tipo de aguja.

En la escala del viscosímetro que va de 0 a 100 se lee el torque en dina-cm. El valor máximo del torque que se puede leer es de 673.7 dina-cm. y cada división en la escala equivale 1/100 de dicho torque.

Para obtener el esfuerzo cortante, se dividió el valor del torque de acuerdo al dial entre el volumen de la aguja.

$$\zeta = \frac{\text{torque}}{\text{volumen}} = \frac{\text{dina-cm}}{\text{cm}^3} = \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$$

Para obtener la rapidez de corte se utilizó la ecuación:

$$\text{Viscosidad} = \frac{\text{esfuerzo cortante}}{\text{rapidez de corte}} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

$$\text{de donde } \dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta} = \text{seg.}^{-1}$$

$$\dot{\gamma} = \text{rapidez de corte}$$

- 3.4 Experimento para obtener las propiedades reológicas de la solución del copolímero poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dos disolventes.
- 3.4.1 Propiedades de la solución del poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno.

Concentración:	39.26% de sólidos.
Composición:	81.57% en peso de metacrilato de metilo.
	14.43% en peso de acrilato de butilo.
Peso molecular:	200000
Tipo:	Random (al azar).

- 3.5 Experimento utilizando tolueno como disolvente.
- 3.5.1 Determinación de la variación de la viscosidad respecto al tiempo. En ésta prueba se observará si la solución presenta propiedades de tixotropía.
- Se revisó que el baño colora estuviera en buenas condiciones de trabajo.
  - Se ajustó la temperatura del baño a 25°C.
  - Se montó el viscosímetro Brookfield modelo LVT, de tal manera que la muestra cuyas propiedades serán obtenidas estuviera a la temperatura del baño, fué necesario esperar (5').
  - Se calibró el viscosímetro con las soluciones estandar. Para efectuar la calibración del viscosímetro, se utilizaron las soluciones estandar Brookfield de viscosidad conocida; siguiendo los pasos que marca el punto 3.3.1 las soluciones utilizadas fueron las de 500 y 1000 cps.

- e). Se tomó una muestra (100 ml) del copolímero MMA-AB en solución al 39.26% de sólidos colocándose dentro de un frasco de vidrio de fondo plano e introduciendo este en el baño colora, ajustando la temperatura a 25°C.
- f). Se checó que la temperatura de la muestra fuese de 25°C.
- g). Se sumergió la aguja No. 1 del viscosímetro en el frasco que contenía la muestra hasta el nivel requerido.
- h). Se niveló el viscosímetro colocando la burbuja dentro del círculo de referencia.
- i). Se procedió a determinar la viscosidad a diferentes intervalos de tiempo manteniendo la temperatura constante a 25°C.
- j). Para obtener la viscosidad se ajustó el botón de control de velocidad de rotación de la aguja a la velocidad de 6 revoluciones por minuto (equivalente a una rapidez de corte de 1.82 seg.<sup>1</sup>).
- k). Bajando la palanca del clutch, se arrancó al motor para hacer rotar la aguja colocada en la muestra.
- l). Se soltó la palanca del clutch y se esperó a que se estabilizara la aguja que proporciona la lectura en el dial, se requirió un tiempo de 60 segundos.
- m). Se bajó nuevamente la palanca del clutch y se apagó el motor para observar la lectura en el dial.
- n). Con la lectura en el dial se buscó el factor correspondiente en la tabla\* que acompaña al viscosímetro de acuerdo al tipo de aguja utilizada y al número de revoluciones por minuto.  
\* Ver instructivo Brookfield modelo LVT.
- ñ). La viscosidad se obtuvo multiplicando el valor leído en el dial por el factor correspondiente.  
Ejemplo para determinar la viscosidad de la solución de polimetacrilato de butilo

a)- Se hicieron determinaciones de viscosidad a intervalos de 5 minutos, obteniendo las siguientes lecturas:

TIEMPO (MINUTOS)	VISCOSIDAD (CENTIPOISES)
1	423
2	423
3	423
4	423
5	423
10	423
15	423
20	423
25	423
30	423
35	423
40	423

TABLA 3-1

Estos datos se presentan en la gráfica 4-1 junto con los datos de la solución con una concentración igual a 45% de sólidos.

### 3.5.2 Experimento para determinar la dependencia de la viscosidad respecto a la rapidez de corte.

En este experimento se varió la velocidad de rotación de la aguja y se fué obteniendo un valor de la viscosidad para cada valor de rotación de la aguja, manteniendo constante la temperatura a 25°C.

Se utilizó la aguja No. 1, las velocidades de rotación fueron: 1.5, 3.0, 6.0, y 12 rpm.

Para obtener la rapidez de corte, primero se calculó el esfuerzo cortante transformando la lectura de la escala a dina-cm. dividiendo éste valor entre el volumen de la aguja. Con el valor del esfuerzo cortante y la viscosidad se obtuvo el valor de la rapidez de corte.

Ejemplo: Con la aguja No. 1 y 1.5 rpm, se leyó en el dial un valor de 10.5

$$\text{Entonces Torque} = \frac{10.5}{100} \times 673.7 = 70.73 \text{ dina-cm.}$$

$$\text{Esfuerzo cortante } (\tau) = \frac{70.73 \text{ dina-cm.}}{18.42 \text{ cm}^3} = 3.838 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$$

De la tabla de factores se obtiene  $\eta = 420 \text{ cps.}$

Por lo tanto rapidez de corte  $\frac{\dot{\gamma}}{\eta} = \frac{3.838}{4.200} \text{ poises}$

$$\dot{\gamma} = 0.913 \text{ seg}^{-1}$$

Los resultados que se obtuvieron para este experimento son:

PARA 39.26% de sólidos		PARA 45% de sólidos		PARA 47% de sólidos		PARA 49% de sólidos	
$\dot{\gamma} (\text{seg}^{-1})$	$\tau (\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2})$	$\dot{\gamma} (\text{seg}^{-1})$	$\tau (\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2})$	$\dot{\gamma} (\text{seg}^{-1})$	$\tau (\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2})$	$\dot{\gamma} (\text{seg}^{-1})$	$\tau (\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2})$
0.912	2.380	3.400	29.808	1.700	31.800	0.660	19.340
1.820	8.180	6.780	66.200	3.400	46.400	1.680	54.300
3.640	15.460	13.520	126.000	6.760	125.580	3.400	107.200
7.280	31.260	33.600	318.000	13.700	256.260	6.740	211.18

TABLA 3-2

En la gráfica 4.2 se representan estos datos, la dependencia de la viscosidad con la rapidez de corte fué la siguiente:

39.26% sólidos		45% sólidos		47% sólidos		49% sólidos	
$\dot{\gamma} (\text{seg}^{-1})$	$\eta (\text{cps})$	$\dot{\gamma} (\text{seg}^{-1})$	$\eta (\text{cps})$	$\dot{\gamma} (\text{seg}^{-1})$	$\eta (\text{cps})$	$\dot{\gamma} (\text{seg}^{-1})$	$\eta (\text{cps})$
0.912	420	3.400	880	1.700	1870	0.660	2850
1.820	449	6.780	975	3.400	1955	1.680	3200
3.640	423	13.520	931	6.760	1853	3.400	3160
7.280	428	33.600	945	13.700	1887	6.740	3140

Estos datos están representados en la gráfica 4.3

TABLA 3-3

### 3.5.3 Variación de la viscosidad con la temperatura.

En éste experimento se observó la variación de la viscosidad al variar la temperatura en un intervalo de 20 a 50°C., los sólidos de la muestra se mantuvieron en 39.26%.

En la realización de este experimento se utilizó el baño colora modelo ND34731 para elevar y mantener constante la temperatura de la muestra. Las temperaturas a las cuales se llevó a cabo la determinación fueron: 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50°C.

Se utilizó la aguja No. 1 y la velocidad de rotación de la aguja fué de 12 rpm.

Se comenzó a trabajar con la temperatura de 20°C y se fué incrementando en 5°C esperando un tiempo de 15' después de alcanzar la temperatura deseada, esto fué con el fin de que la temperatura del baño y la temperatura de la muestra estuvieran en equilibrio.

Los datos obtenidos en este experimento se resumen en la tabla 3-4

T °C.	T °	$\eta$ (poises)	$\frac{1}{T}$	$\ln \eta$
20	293	---	0.003412	-----
25	298	4.28	0.003355	1.4539
30	303	3.72	0.003300	1.3137
35	308	3.06	0.003246	1.1184
40	313	2.90	0.003194	1.0647
45	318	2.50	0.003144	0.9162
50	323	2.10	0.003095	0.7419

TABLA 3-4

Los datos obtenidos en este experimento se representan en la gráfica 4.5 junto con los datos de la solución con 45% de sólidos cuyos resultados fueron:



T °C	T °K	$\eta$ (Poises)	$\frac{1}{T}$	$\ln \eta$
20	293	10.95	0.003412	2.3933
25	298	9.31	0.003355	2.2310
30	303	7.75	0.003300	0.0477
35	308	6.25	0.003246	1.8325
40	313	5.38	0.003194	1.6826
45	318	4.13	0.003144	1.4183
50	323	3.35	0.003095	1.2090

TABLA 3-5

En la gráfica 4.6 se presentan las líneas que resultan al graficar el logaritmo natural de la viscosidad contra el inverso de la temperatura, esto es con el objeto de ver si siguen el comportamiento de la ecuación de Arrhenius.

#### 3.5.4 Dependencia de la viscosidad con la concentración.

En éste experimento se hizo la determinación de la viscosidad a cuatro diferentes concentraciones: 39.26, 45, 47, y 49% de sólidos y a una temperatura de 25°C.

Para obtener las distintas concentraciones, se partió de la solución original con 39.26% de sólidos calentándola en un vaso de precipitado por medio de la parrilla eléctrica con agitador magnético a una temperatura de 50°C. Para obtener el valor de la nueva concentración, se tomó muestra de la solución después de evaporar el solvente (tolueno) y se le checó el contenido de sólidos colocando un gramo de muestra en una charola de aluminio y esta a su vez en estufa de vacío a 35°C. durante 24 horas obteniendo por diferencia de peso el contenido de sólidos.

Los datos que se obtuvieron en éste experimento se reportan en la tabla 3-6.

Concentración	Aguja	rpm	viscosidad (poises)	$\ln \eta$
39.26	1	6	4.23	1.4422
45	2	6	9.75	2.2772
47	2	6	18.53	2.9193
49	2	6	31.45	3.4483

TABLA 3-6

En la gráfica 4.6 se representan los datos de concentración contra viscosidad y en la gráfica 4.7 los datos de concentración contra  $\ln \eta$  de la viscosidad.

### 3.6 Experimento utilizando Dioctilftalato como disolvente.

#### 3.6.1 Obtención del copolímero PMM-AB en forma sólida.

Para obtener una muestra sólida del copolímero PMM-AB fué necesario precipitarlo a partir de la solución en tolueno de 39.26% de sólidos de acuerdo a la siguiente técnica:

- 1). 300 gramos de solución del copolímero PMM-AB en tolueno fueron colocados en un vaso de precipitado de 600 ml.
- 2). Se adicionó alcohol metílico en forma gradual (200 ml.) hasta observar una separación de fases. (Precipitado blanco en el fondo del vaso).
- 3). Se separó el disolvente del precipitado por decantación.
- 4). El precipitado que se quedó en el fondo del vaso se volvió a disolver agregando 200 ml. de cloroformo gradualmente.
- 5). Se adicionó de nueva cuenta alcohol metílico para reprecipitarlo.
- 6). Se repitieron por dos veces más los pasos 3, 4 y 5 hasta lograr que en el fondo quedara una masa blanca limpia.
- 7). El precipitado final se colocó en cajas de petri y se secó a 35°C. en estufa de vacío durante un tiempo de 30 horas.

#### 3.6.2 Preparación de la disolución del copolímero PMM-AB en dioctilftalato.

La disolución del copolímero en dioctilftalato se hizo colocando el dioctilftalato en un vaso de precipitado de 600 ml. puesto sobre una parrilla eléctrica con agitador magnético. El copolímero se fué agregando gradualmente con agitación a una temperatura de 45°C.

Originalmente se preparó una solución con 25% de sólidos y con esta solución se trabajó en las pruebas de tixotropía, velocidad de corte y temperatura; posteriormente ésta solución se fué diluyendo hasta 5% de sólidos para determinar la influencia de la concentración en la viscosidad.

3.6.3 Determinación de la variación de la viscosidad respecto al tiempo. Este experimento sirvió para observar si la solución presentaba un comportamiento tixotrópico o reopéctico.

La forma en que se llevó a cabo fué semejante a la descrita en el punto 3.5.1, en donde se utilizó tolueno como disolvente, sin embargo, la aguja que se utilizó fué la No. 3. Con una velocidad de rotación de 3 rpm a 25°C, las viscosidades se fueron leyendo cada cinco minutos por espacio de 3 horas.

TIEMPO (min)	VISCOSIDAD (cps)	TIEMPO (min)	VISCOSIDAD (cps)
1	14000	40	4400
2	10800	50	4200
3	9400	60 (1 hora)	4120
4	8600	70	4000
5	8080	80	
6	7640	90	
7	7360	100	
8	7080	110	
9	6840	120 (2 horas)	3440
10	6640	135	
15	5800	150	3200
20	5200	175	
25	5000	180 (3 horas)	3200
30			

TABLA 3-7

Los datos de la tabla 3-7 están representados en la gráfica 4-8

3.6.4

Dependencia de la viscosidad respecto a la rapidez de corte.

Este experimento se realizó variando la velocidad de rotación de la aguja de 3 a 60 rpm y manteniendo la temperatura a 25°C. La aguja que se utilizó fué la No. 3

En la tabla 3-8 se anotan los datos obtenidos.

PARA 25% SOLIDOS		20% SOLIDOS		15% SOLIDOS	
$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$ )	$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$ )	$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$ )
6.340	126.840	-	-	-	-
12.680	228.360	12.680	152.24	12.680	106.540
25.360	431.360	25.360	279.12	25.360	177.580
63.420	1027.640	63.420	621.68	63.420	355.200
126.860	1979.200	126.870	1167.20	126.860	608.960

<u>10% DE SOLIDOS</u>		<u>5% DE SOLIDOS</u>	
$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$ )	$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$ )
3.380	11.860	1.820	2.740
6.780	23.080	3.640	5.100
13.560	40.720	7.300	9.860
33.940	101.820	18.280	23.400
67.880	190.080		

TABLA 3-8

En la gráfica 4.9 se representan estos resultados.

A continuación se tabulan los datos de rapidez de corte contra viscosidad que se obtuvieron para concentraciones entre 5 y 25% de sólidos.

<u>25% DE SOLIDOS</u>		<u>20% DE SOLIDOS</u>		<u>15% DE SOLIDOS</u>	
$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (cps)	$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (cps)	$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (cps)
6.340	2000	-	-	-	-
12.680	1800	12.680	1200	12.680	840
25.360	1700	25.360	1100	25.360	700
63.420	1620	63.420	980	63.420	560
126.840	1560	126.870	920	126.870	480

10% DE SOLIDOS		5% DE SOLIDOS	
$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (cps)	$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (cps)
3.380	350	-	-
6.780	340	1.820	150
13.560	300	3.640	140
33.940	300	7.300	135
67.880	*280	18.280	128

TABLA 3-9

La gráfica que corresponde a estos resultados es la 4.10

## 3.6.5

Dependencia de la viscosidad con la temperatura.

Este experimento se llevó a cabo colocando una muestra de la solución con 25% de sólidos del copolímero en un frasco, el cual a su vez se sumergió en el baño colora para poder determinar su viscosidad a temperaturas entre 20 y 70°C.

Los datos obtenidos se resumen en la tabla 3.10, y estos a su vez se representan en la gráfica 4.11. En la tabla 4.8 también se incluyen los valores del logaritmo natural de  $\eta$  y el inverso de la temperatura y a su vez estos datos se presentan en la gráfica 4.12.

T °C	T °K	$\eta$ (Poises)	$\frac{1}{T}$	$\ln \eta$
20	293	-	0.003412	-
25	298	-	0.003355	-
30	303	10.00	0.003300	2.3025
35	308	8.80	0.003246	2.1747
40	313	8.00	0.003194	2.0794
45	318	6.80	0.003144	1.3169
50	323	5.60	0.003095	1.7227
55	328	4.60	0.003048	1.5260
60	333	3.80	0.003000	1.3350
70	343	2.80	0.002915	1.0296

TABLA 3-10

### 3.6.6 Dependencia de la viscosidad con la concentración.

En este experimento se observó la variación de la viscosidad al variar la concentración (% de sólidos). La concentración se varió de 25 a 5% de sólidos y las determinaciones se efectuaron a 25°C manteniéndose constante por medio del baño colora.

En la tabla 4-9 se anotan los resultados de esta prueba y la gráfica 4.13 corresponde a su representación. En la tabla se incluye también el valor del logaritmo natural de la viscosidad. En la gráfica 4.14 se representan los datos de la concentración contra el logaritmo natural de la viscosidad.

CONCENTRACION (% DE SOLIDOS)	VISCOSIDAD (POISES)	$\ln$ VISCOSIDAD
5	1.28	0.2468
10	3.00	1.0986
15	8.40	2.1282
20	12.00	2.4849
25	18.00	2.8903

TABLA 3-11

3.7 Experimento para clasificar reológicamente al polisacárido de opuntia ficus indica mil disuelto en solución de sosa caústica 0.1 normal.

3.7.1 Obtención del polisacárido de opuntia ficus indica mil.

Para extraer el polisacárido de opuntia ficus se siguió la técnica descrita en la tesis "Extracción, purificación y caracterización fisicoquímica del mucílago de opuntia ficus indica" del Quím. Octavio Javier Quezada 1980. Facultad de Química UNAM.

3.7.2 Determinación de la variación de la viscosidad respecto al tiempo.

Una muestra de la solución (3% de sólidos) de polisacárido se colocó en un frasco y este a su vez en el baño colora a una temperatura constante de 20°C, se determinó la viscosidad de la solución a diferentes intervalos de tiempo manteniendo una velocidad de rotación de la aguja No. 2 de 6 rpm.

En la tabla 3-12 se resumen los datos obtenidos.

TIEMPO (minutos)	VISCOSIDAD (cps)
1	275
2	275
3	275
4	275
5	275
10	275
15	275
20	275
30	275
45	275
60	275

TABLA 3-12

En la gráfica 4.15 se presenta la curva de la viscosidad contra el tiempo.

### 3.7.3 Dependencia de la viscosidad con la rapidez de corte.

En una forma análoga a la solución del copolímero PMMA-co-AB se efectuó el experimento para obtener la dependencia de la viscosidad con la rapidez de corte, se varió de 6 a 60 rpm a una temperatura de 20°C. Los datos obtenidos se enlistan en la tabla 3-13

VELOCIDAD DE ROTACION DE LA AGUJA (rpm)	LECTURA EN EL DIAL	TORQUE (DINA- CM).	ESFUERZO CORTANTE (dina/cm <sup>2</sup> )	VISCOSIDAD (CPS)	RAPIDEZ DE CORTE (SEG <sup>-1</sup> )
6	6.0	40.42	20.36	300	6.780
12	11.4	76.80	38.68	285	13.560
30	24.0	161.68	81.46	240	33.940
60	38.1	256.67	129.24	191	67.840

TABLA 3-13

Los datos de rapidez de corte contra esfuerzo cortante se representan en la gráfica 4.14, y los de rapidez de corte contra viscosidad en la 4.15

### 3.7.4 Dependencia de la viscosidad con la temperatura.

Para determinar la variación de la viscosidad con la temperatura de la solución al 3% de sólidos, se colocó una mezcla de la solución en el baño colora y se fué obteniendo la viscosidad a temperaturas entre 20 y 40°C. Los datos obtenidos se anotan en la tabla 3.14

T (°C)	T (°K)	(cps)	1/T	Ln $\eta$	$\eta$ (poises)
20	293	240	0.003412	0.8754	2.40
25	298	215	0.003355	0.7654	2.15
30	303	195	0.003300	0.6678	1.95
35	308	155	0.003246	0.4382	1.55
40	313	125	0.003194	0.2231	1.25

TABLA 3-14

En la gráfica 4.16 se representan los datos de 1/T contra Ln

### 3.7.5 Dependencia de la viscosidad con la concentración.

Este experimento se llevó a cabo a 20°C y la solución original con 3% de sólidos se fué diluyendo hasta 0.5% de sólidos obteniendo la viscosidad para cada dilución.

Los datos para este experimento son los siguientes:

CONCENTRACION (% SOLIDOS)	VISCOSIDAD (cps)	Ln VISCOSIDAD
3.0	240	5.4806
2.5	123	4.8121
2.0	60	4.0943
1.5	35	3.5553
1.0	15	2.7080
0.5	6	1.7917

TABLA 3-15

En la gráfica 4.20 se representan estos datos y en la gráfica 4.21 se representan los datos de logaritmo natural de la viscosidad contra la concentración.



### 3.7.4 Dependencia de la viscosidad con la temperatura.

Para determinar la variación de la viscosidad con la temperatura de la solución al 3% de sólidos, se colocó una mezcla de la solución en el baño colora y se fué obteniendo la viscosidad a temperaturas entre 20 y 40°C. Los datos obtenidos se anotan en la tabla 3.14

T (°C)	T (°K)	(cps)	1/T	Ln $\eta$	$\eta$ (poises)
20	293	240	0.003412	0.8754	2.40
25	298	215	0.003355	0.7654	2.15
30	303	195	0.003300	0.6678	1.95
35	308	155	0.003246	0.4382	1.55
40	313	125	0.003194	0.2231	1.25

TABLA 3-14

En la gráfica 4.16 se representan los datos de 1/T contra Ln

### 3.7.5 Dependencia de la viscosidad con la concentración.

Este experimento se llevó a cabo a 20°C y la solución original con 3% de sólidos se fué diluyendo hasta 0.5% de sólidos obteniendo la viscosidad para cada dilución.

Los datos para este experimento son los siguientes:

CONCENTRACION (% SOLIDOS)	VISCOSIDAD (cps)	Ln VISCOSIDAD
3.0	240	5.4806
2.5	123	4.8121
2.0	60	4.0943
1.5	35	3.5553
1.0	15	2.7080
0.5	6	1.7917

TABLA 3-15

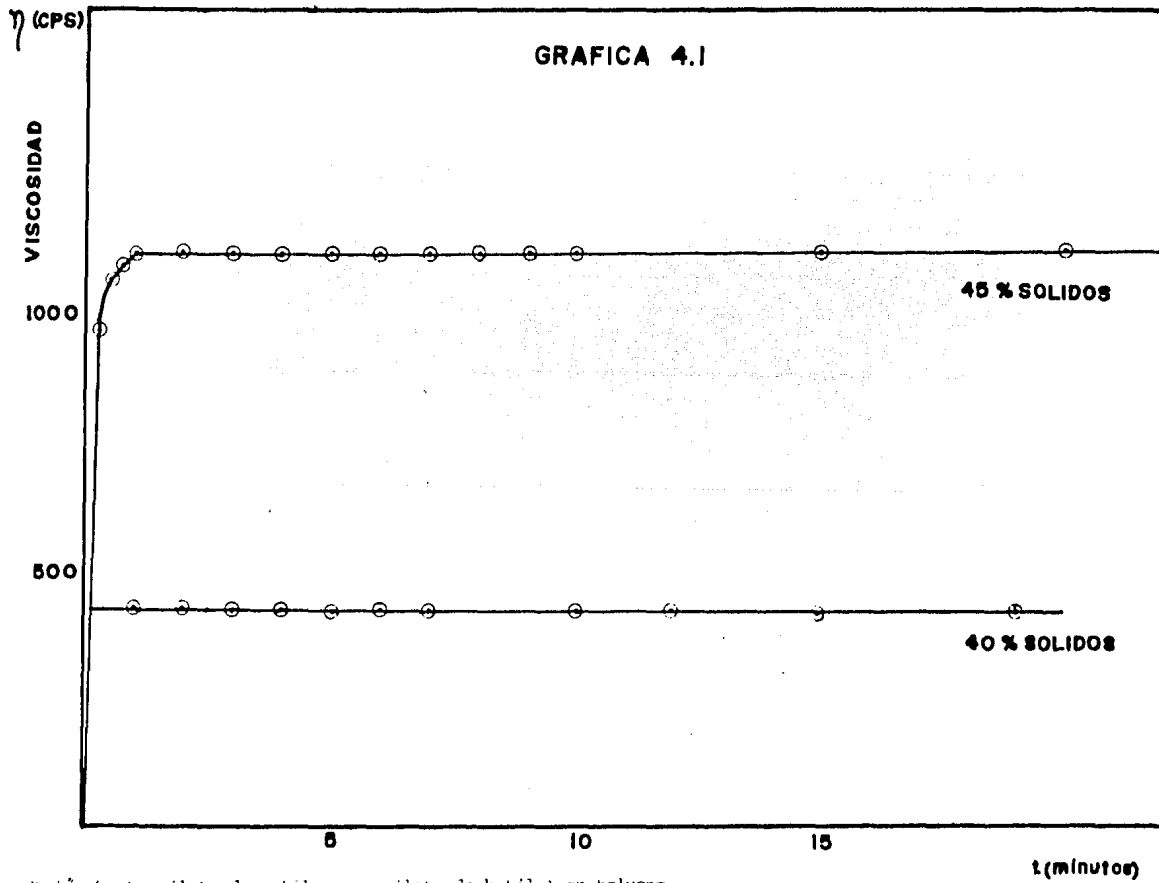
En la gráfica 4.20 se representan estos datos y en la gráfica 4.21 se representan los datos de logaritmo natural de la viscosidad contra la concentración.

**CAPITULO 4**

**GRAFICAS Y RESULTADOS**

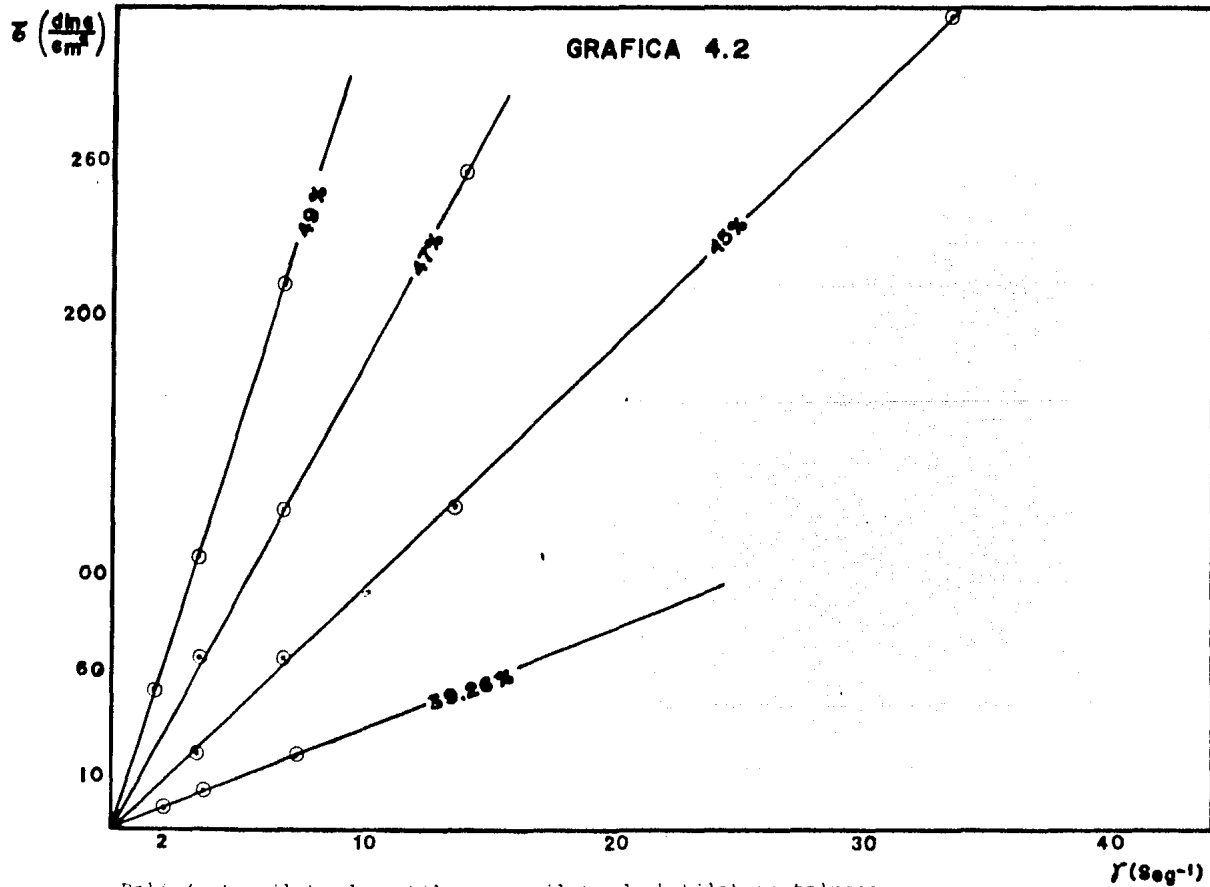
4.1 En este capítulo se presentan siete gráficas para cada experimento, siendo las siguientes:

- Viscosidad contra tiempo.
- Esfuerzo cortante contra viscosidad.
- Viscosidad contra rapidez de corte.
- Viscosidad contra temperatura.
- Logaritmo natural de la viscosidad contra el inverso de la temperatura.
- Viscosidad contra concentración.
- Viscosidad contra logaritmo natural de la concentración.



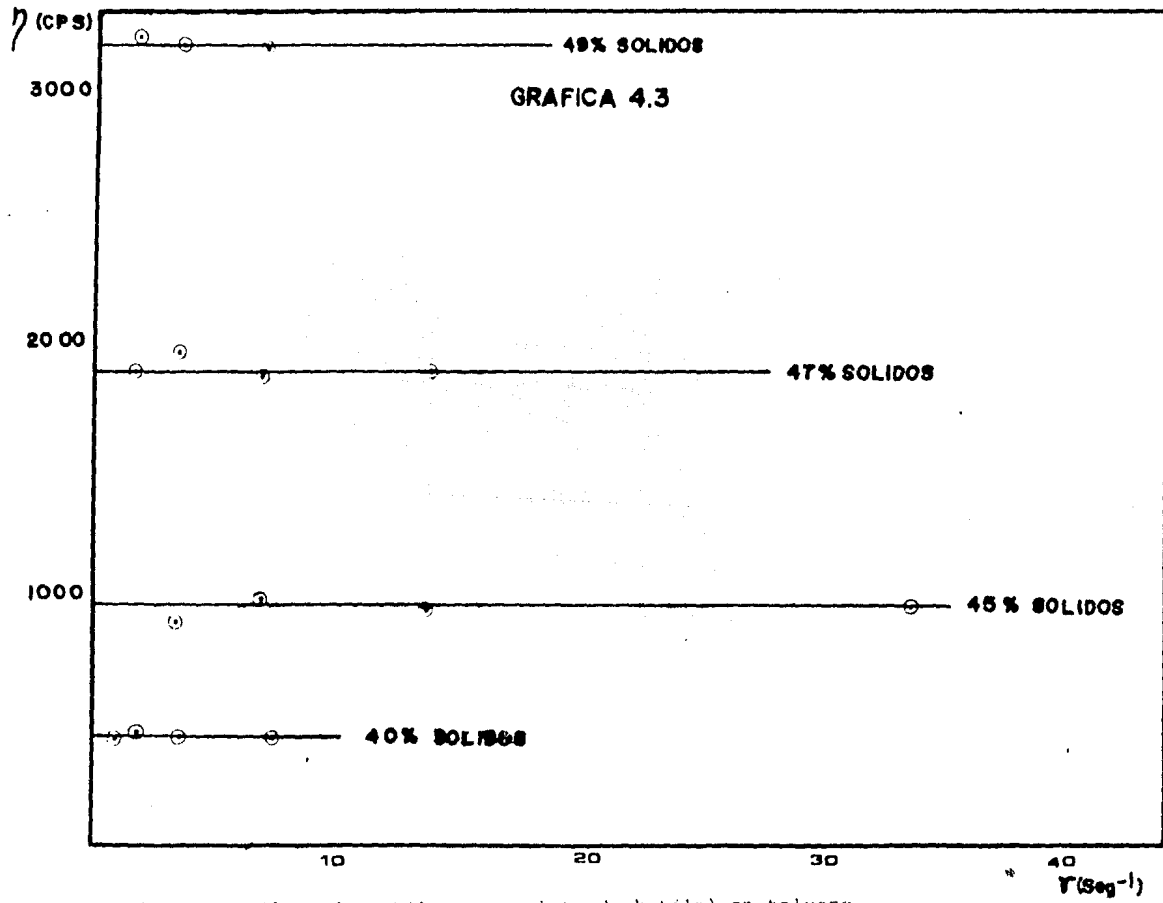
Polí (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno.  
viscosidad contra tiempo

T=20°C



Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno  
 Esfuerzo cortante contra rapidez de corte

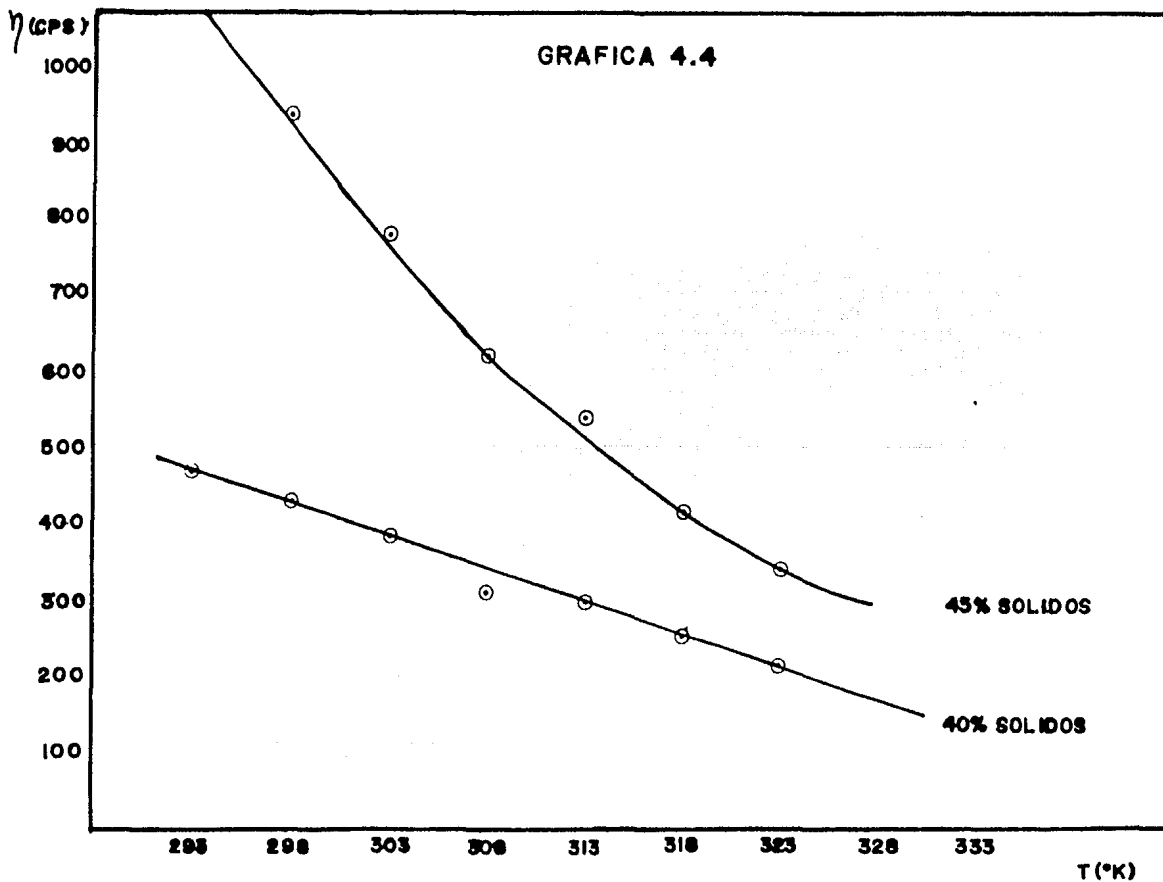
T = 25 °C



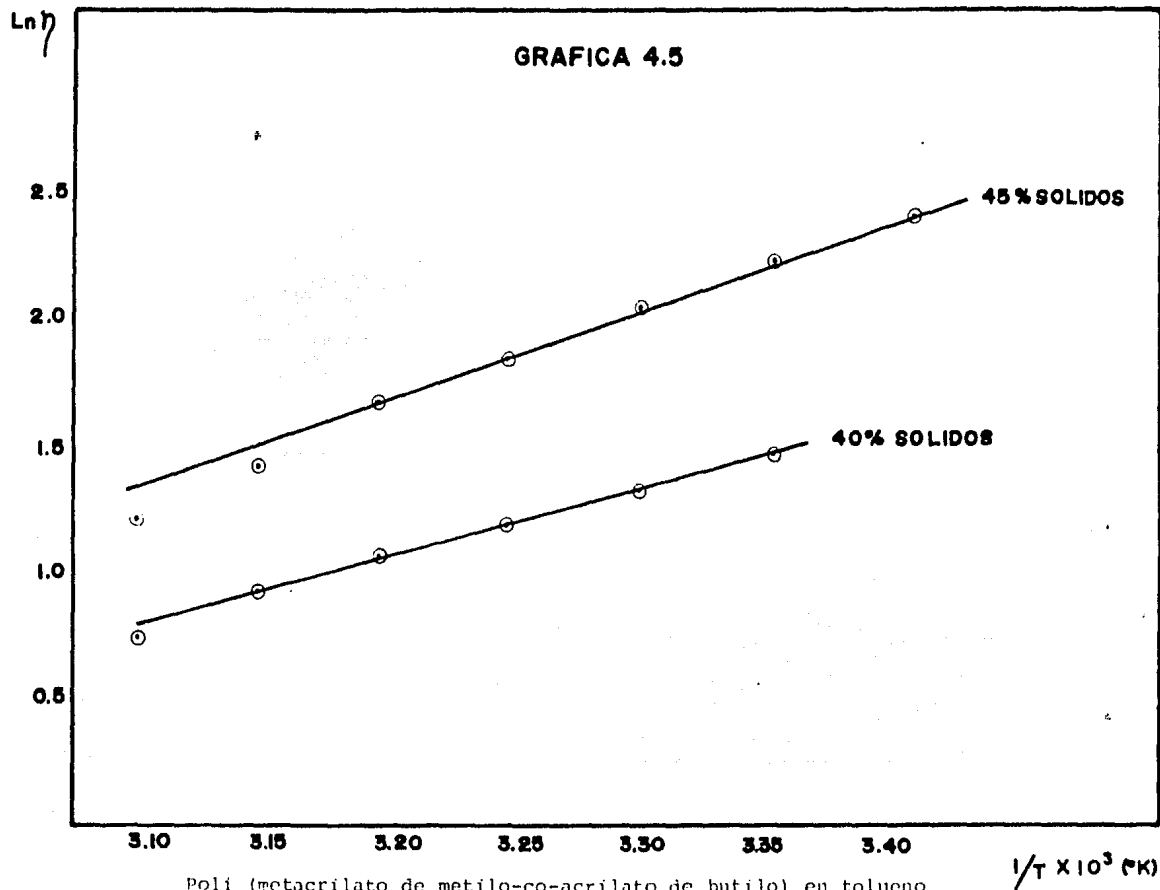
Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno  
 Viscosidad contra rapidez de corte

T=25 °C

...74



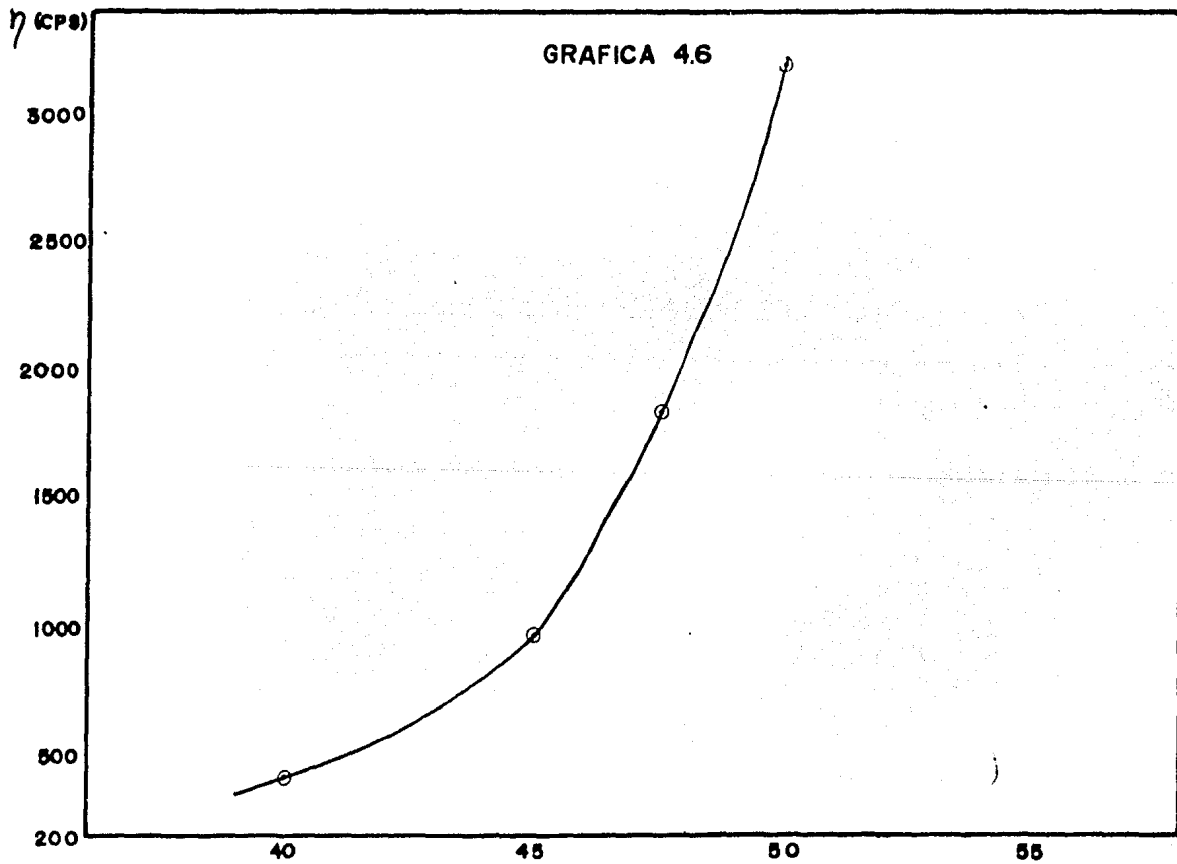
Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno  
viscosidad contra temperatura



Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno  
 Logaritmo natural de la viscosidad contra el inverso de la temperatura

$1/T \times 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$

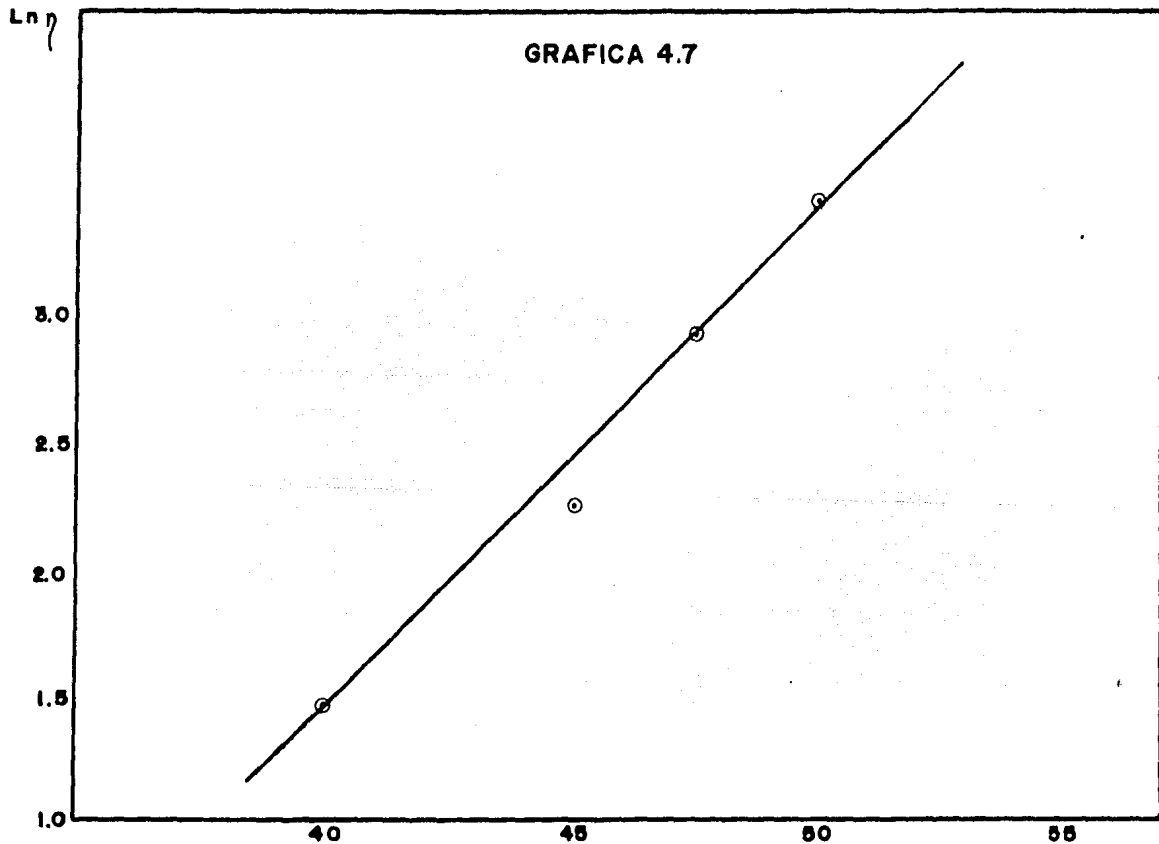




Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno  
Viscosidad contra concentración.

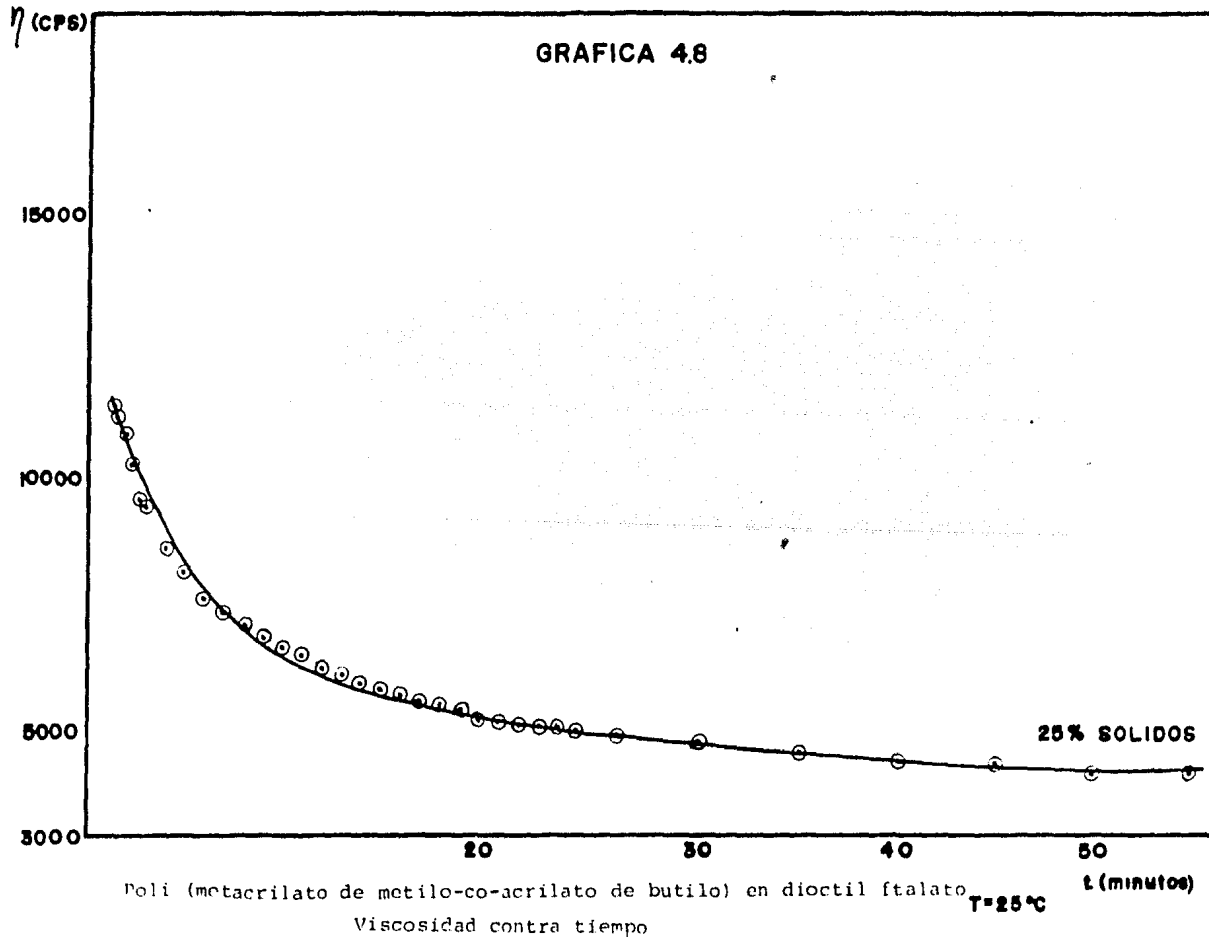
T=25 °C

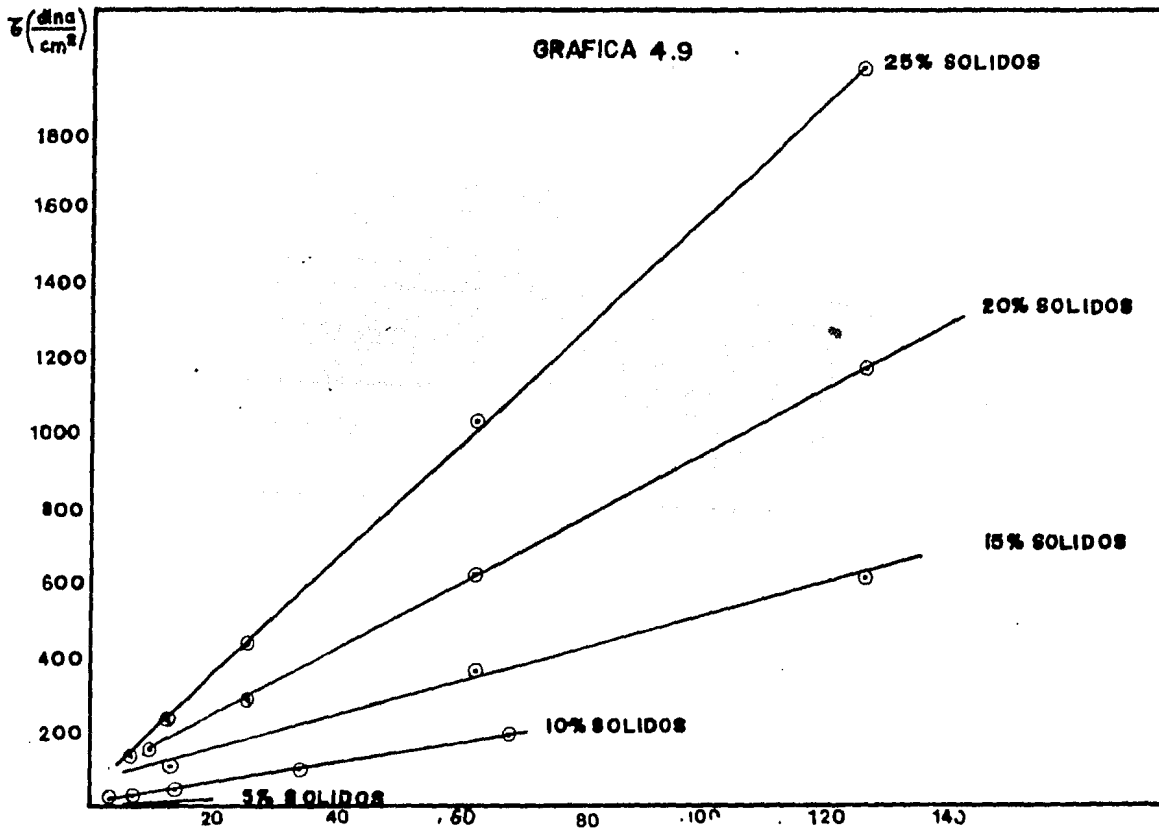
% SOLIDOS



Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno  
Logaritmo natural de la viscosidad contra concentración

% SOLIDOS

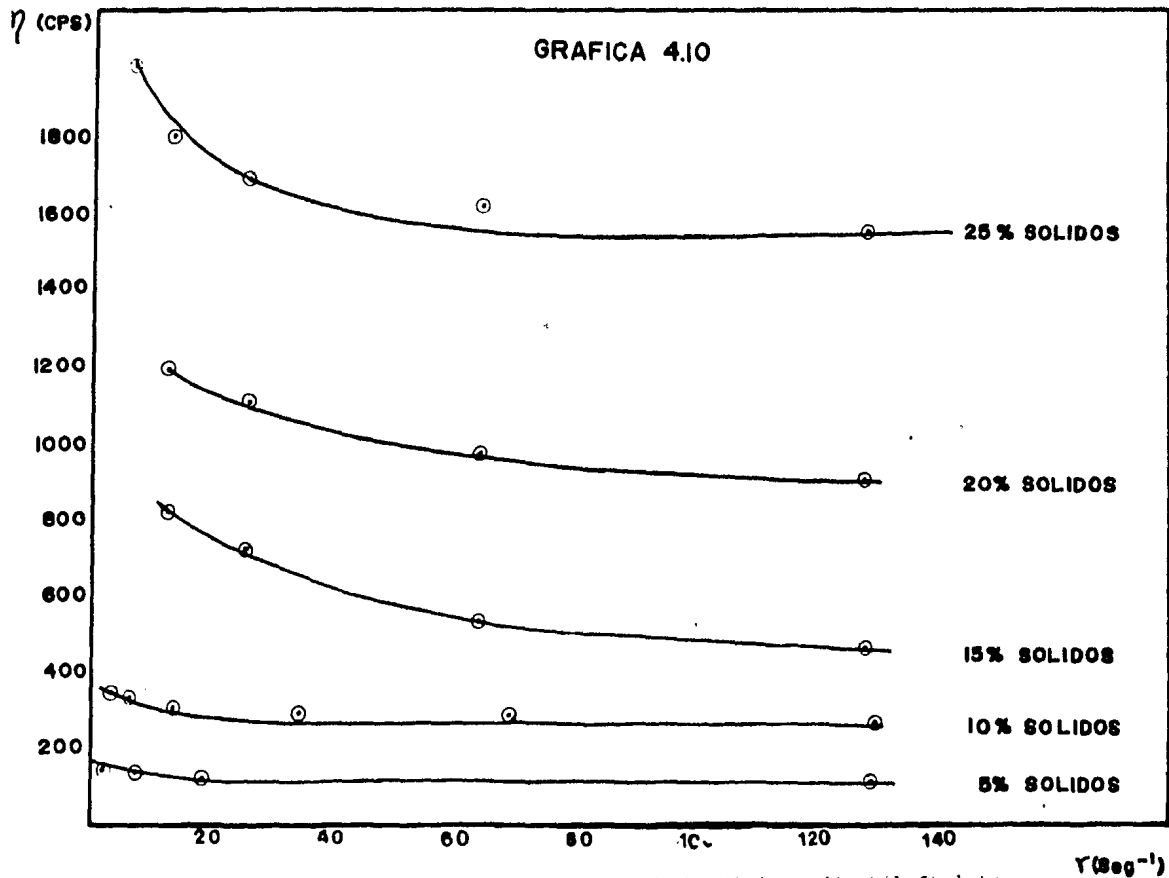




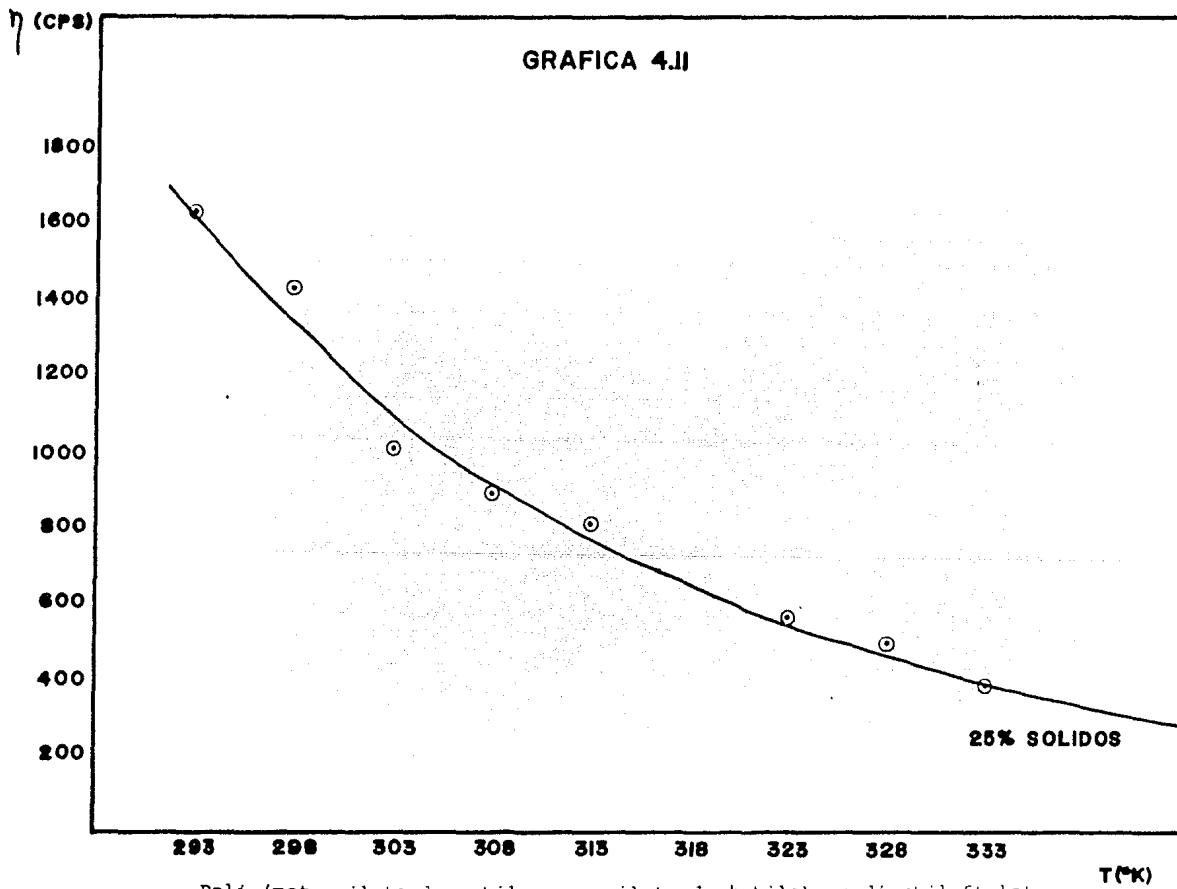
Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dióctil ftalato  
 $\tau$  fuerza cortante contra rapidez de corte

$T = 25^\circ\text{C}$

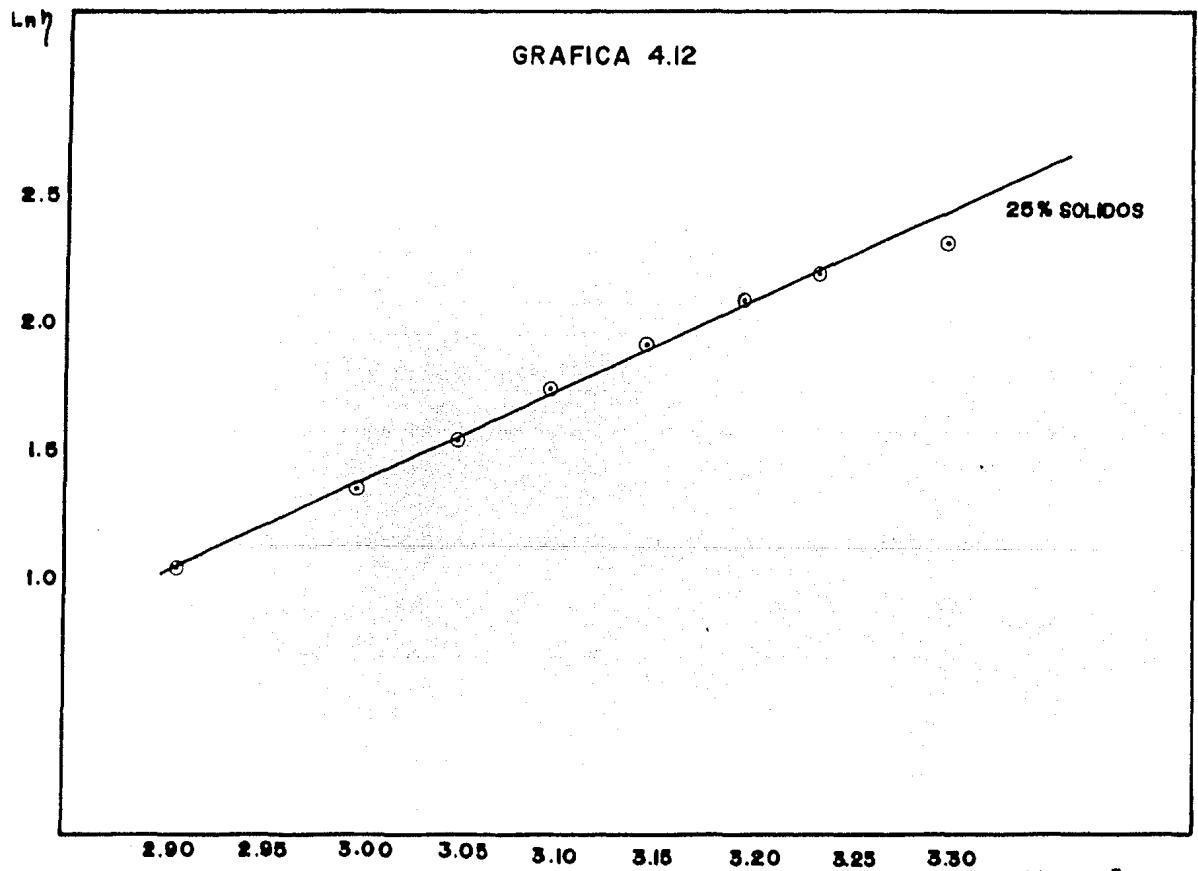
6030



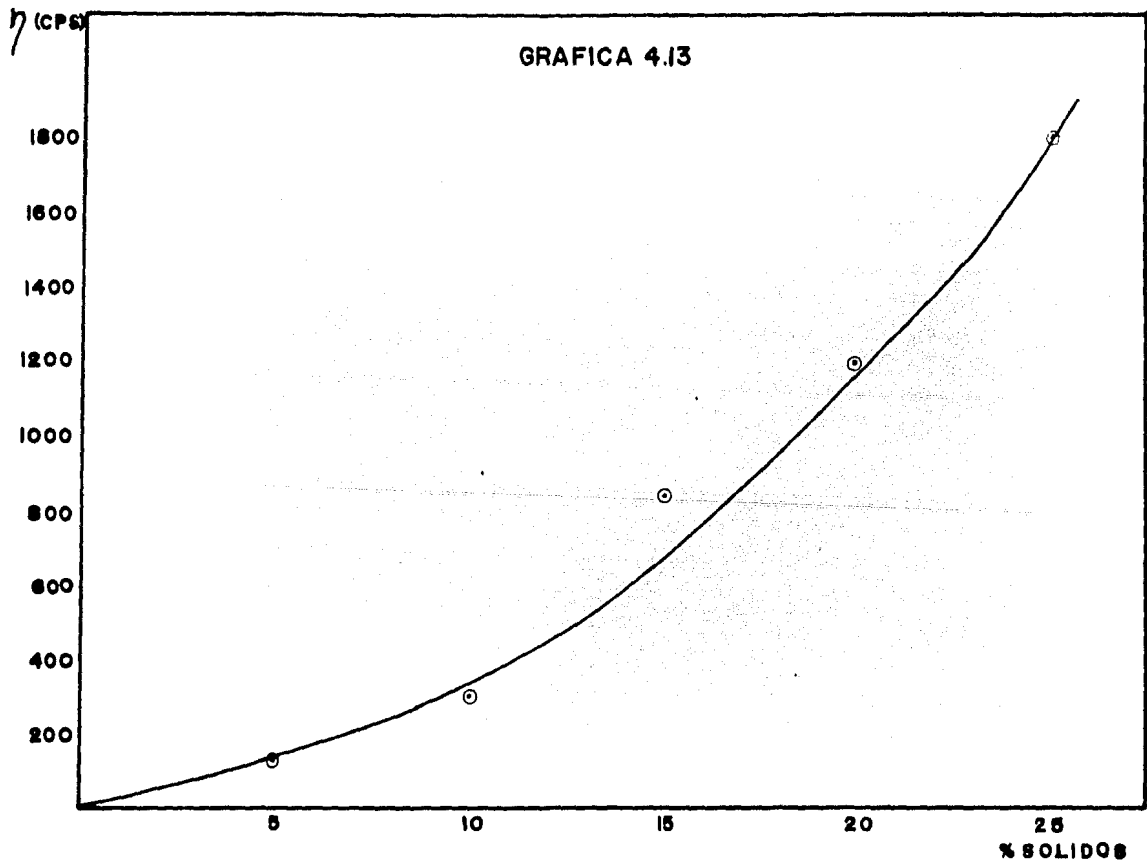
Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dioctil ftalato  
 Viscosidad contra rapidez de corte



Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dioctil ftalato  
 Viscosidad contra temperatura



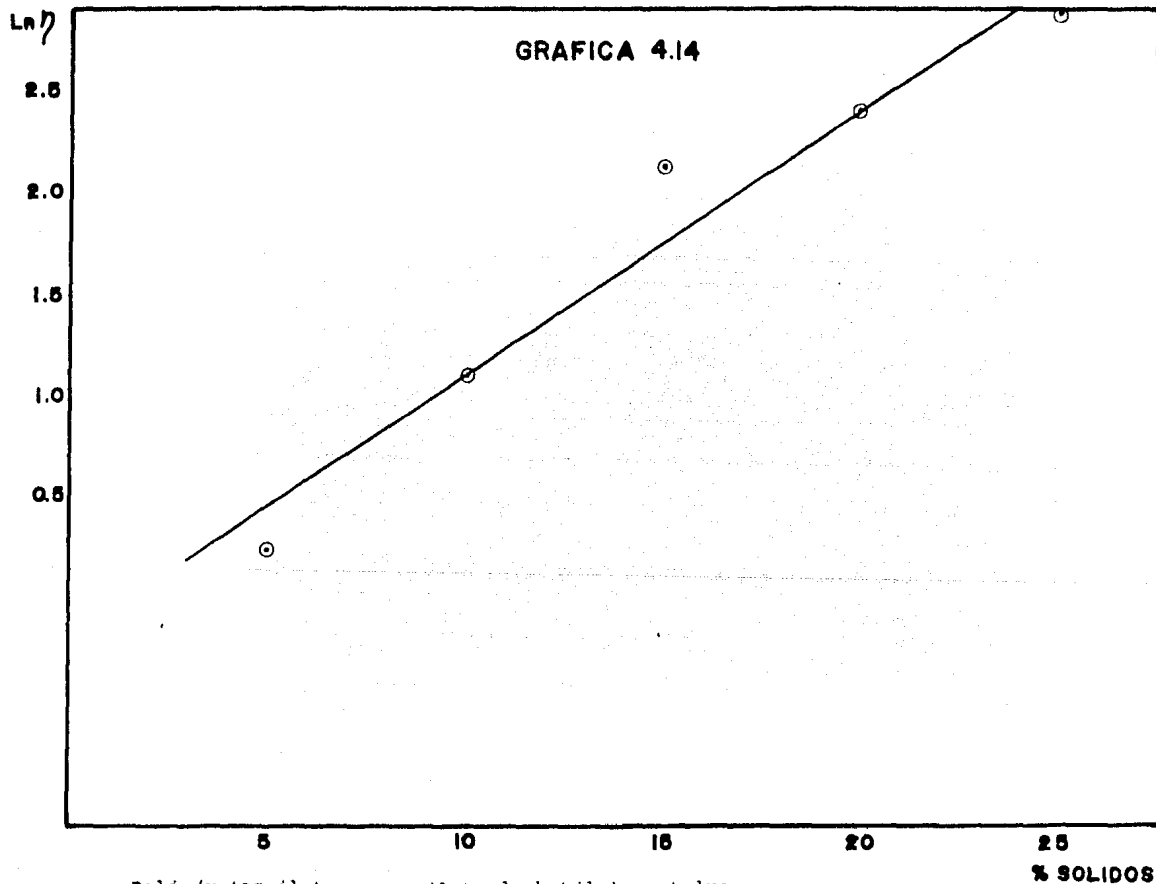
Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dioctil ftalato  
 Logaritmo natural de la viscosidad contra el inverso de la temperatura



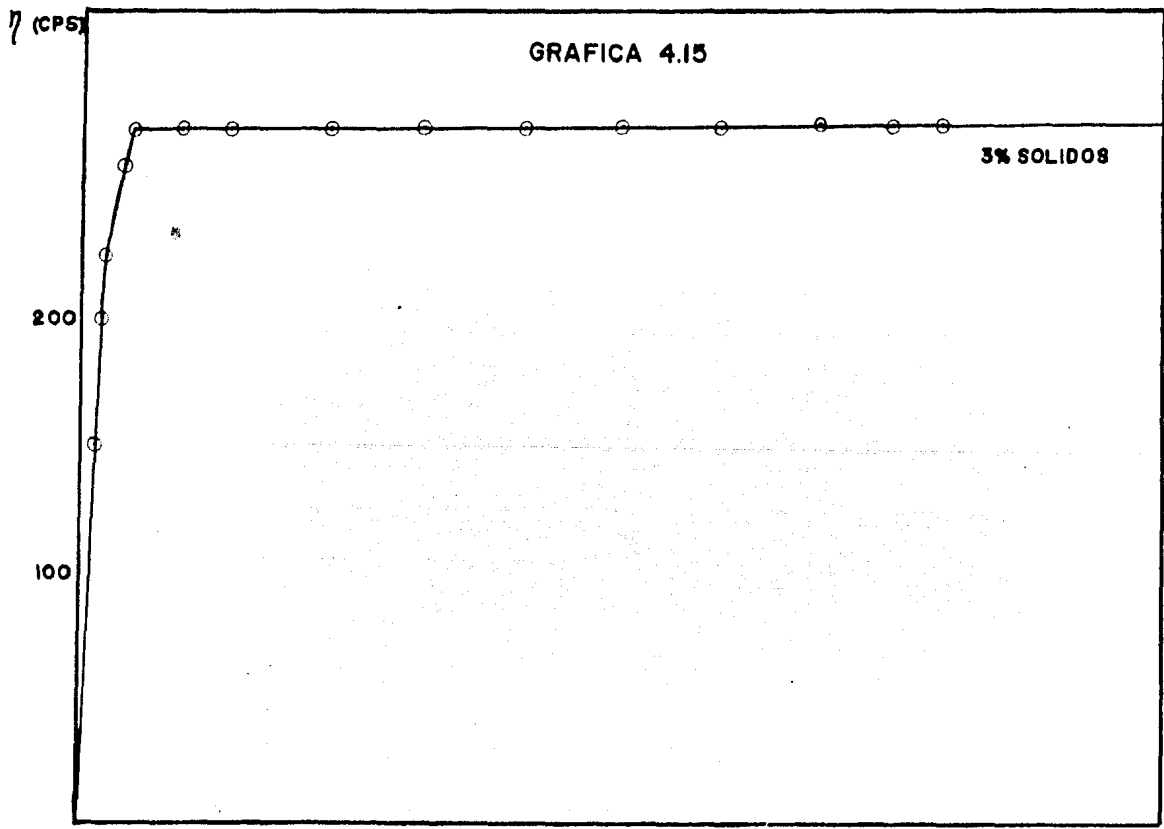
Poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dioctil ftalato T=25 °C

Viscosidad contra concentración





Poli (metacrilato-co-acrilato de butilo) en tolueno  
Logaritmo natural de la viscosidad contra concentración

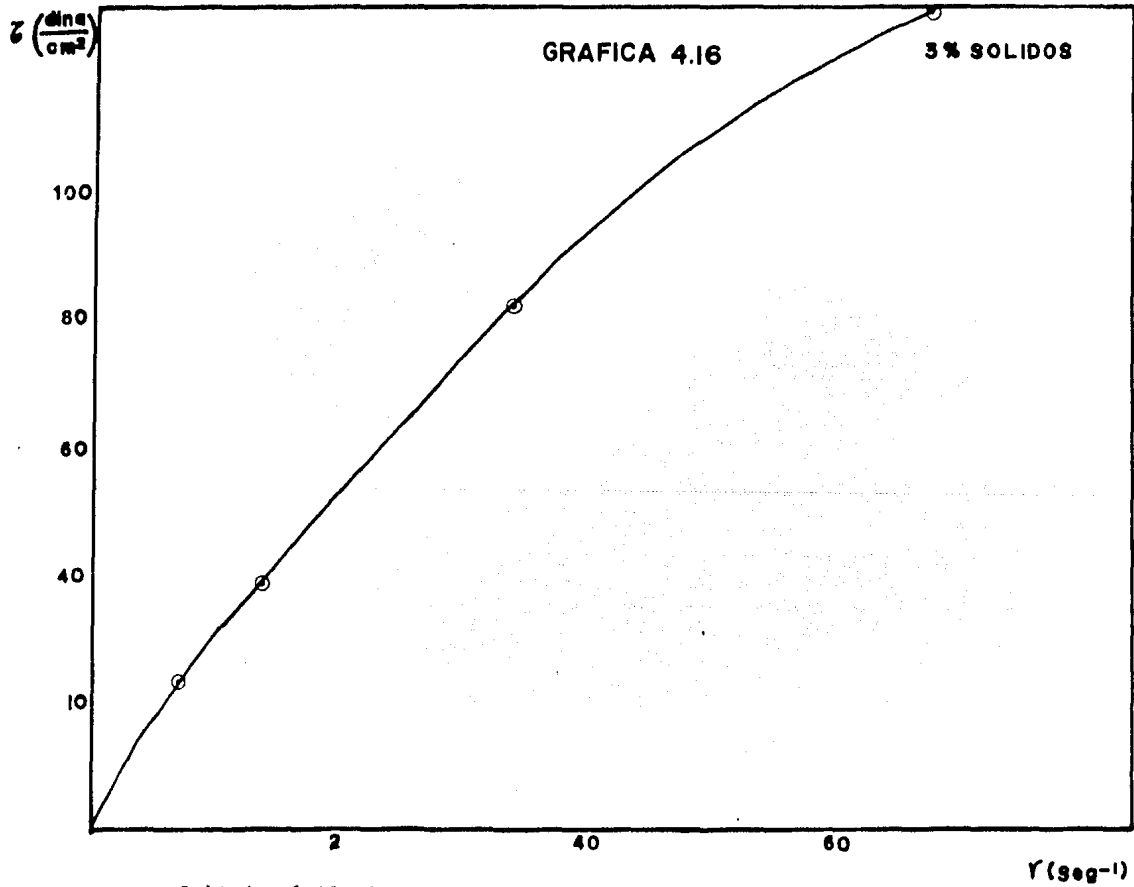


Poli (sacárido de opuntia ficus indica) en solución alcalina

Viscosidad contra tiempo

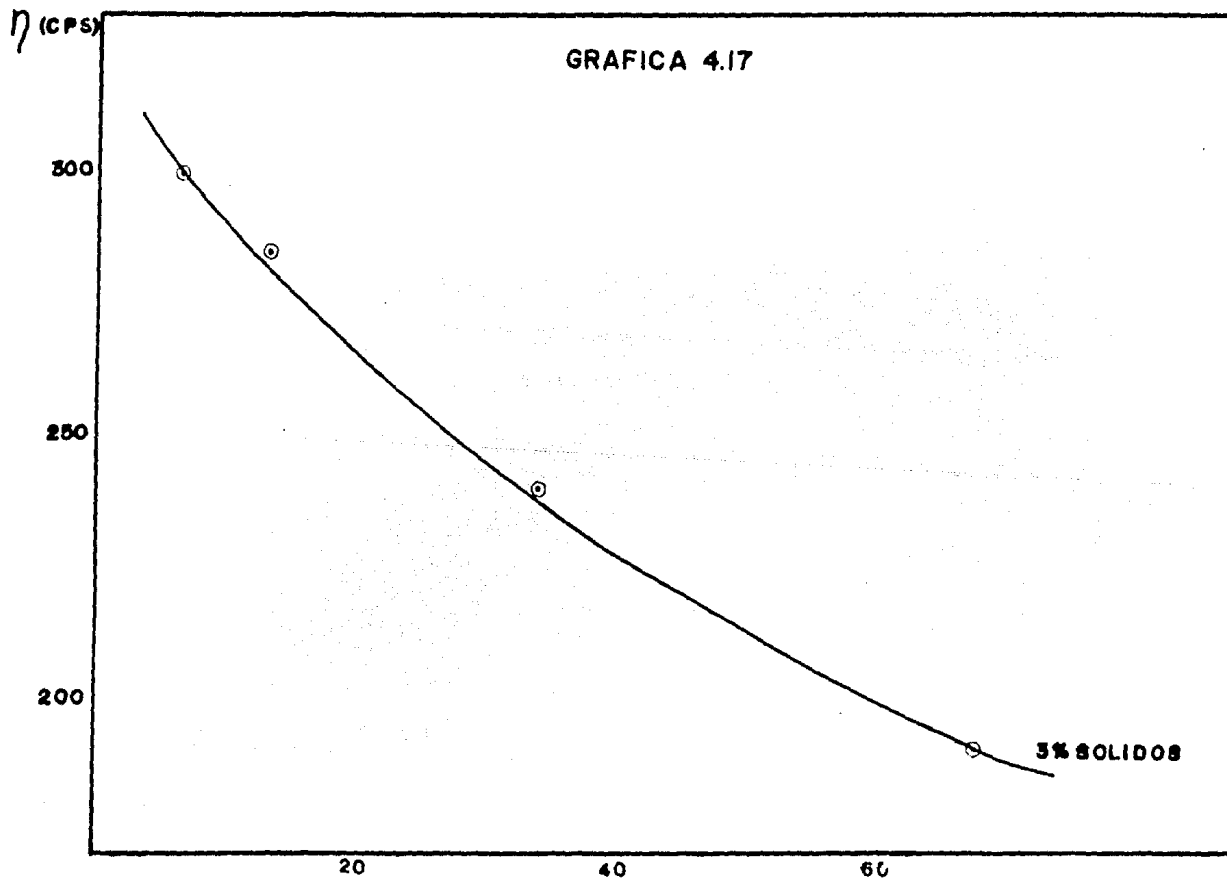
T = 20°C

3% SOLIDOS

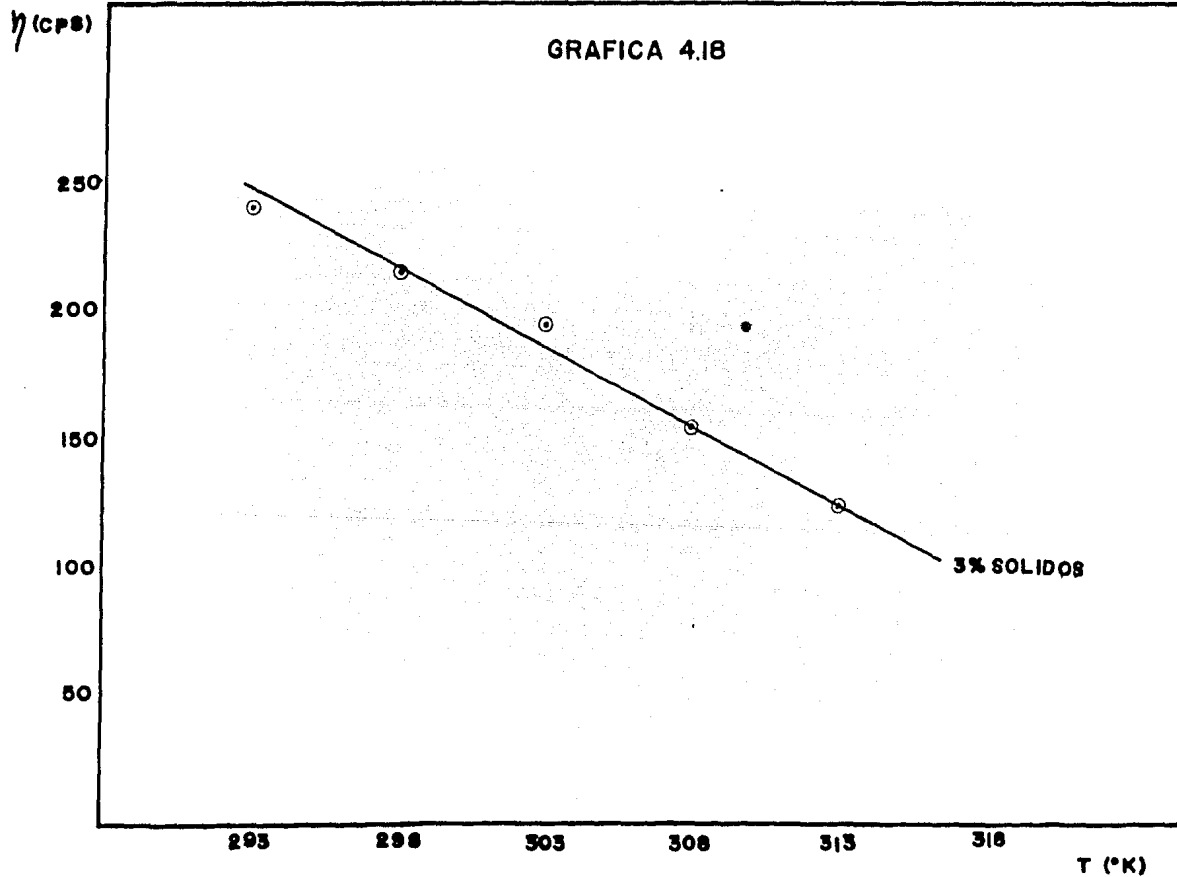


Poli (sacárido de opuntia ficus indica) en solución alcalina  
 Esfuerzo cortante contra rapidez de corte

**T=20°C**



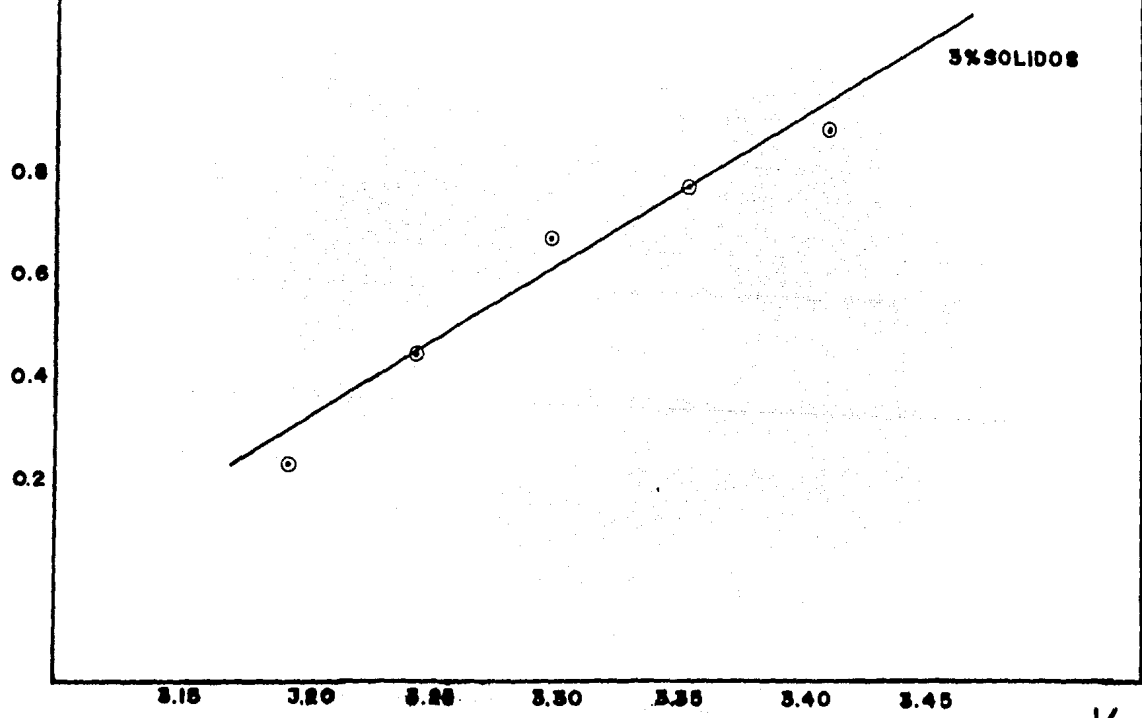
Poli (sacárido de opuntia ficus indica) en solución alcalina  
Viscosidad contra rapidez de corte



Poli (sacárido de opuntia ficus indica) en solución alcalina  
Viscosidad contra temperatura

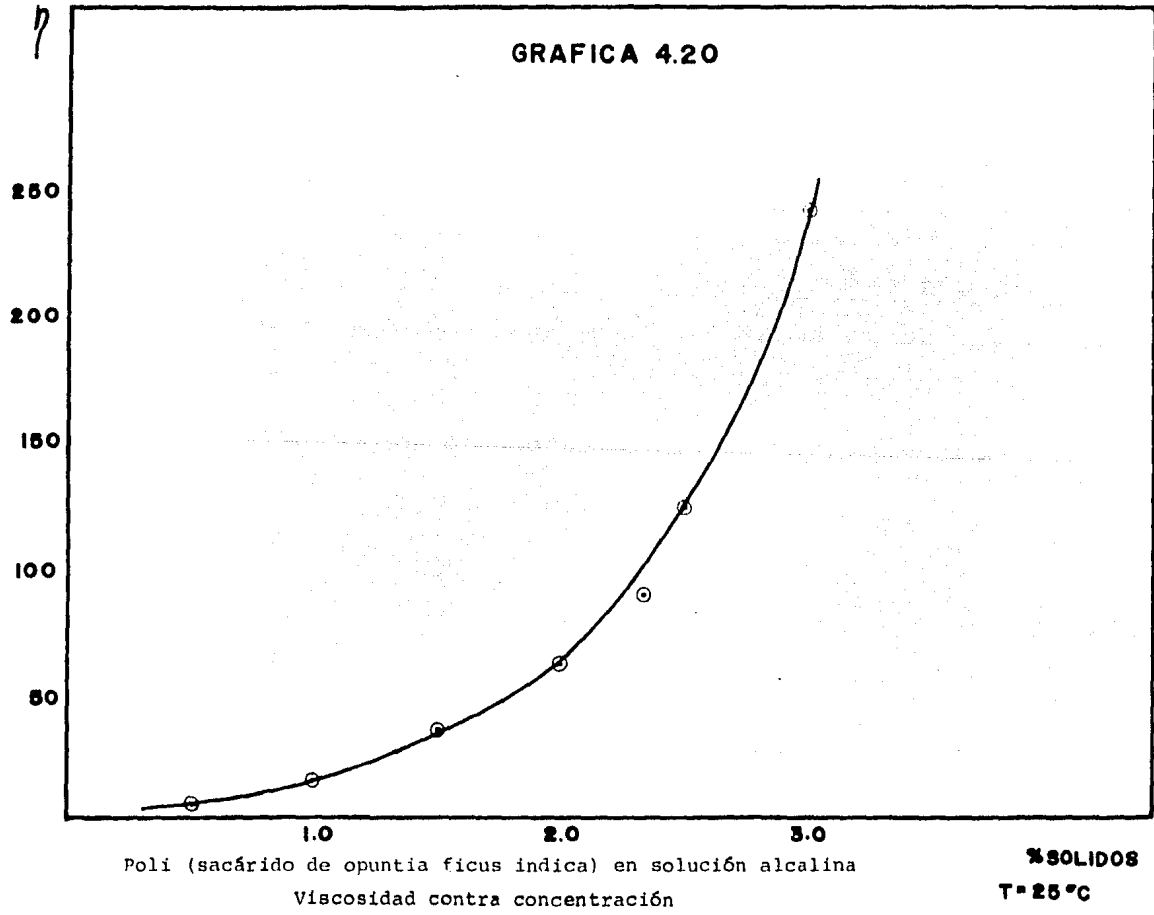
Ln $\eta$

GRAFICA 4.19



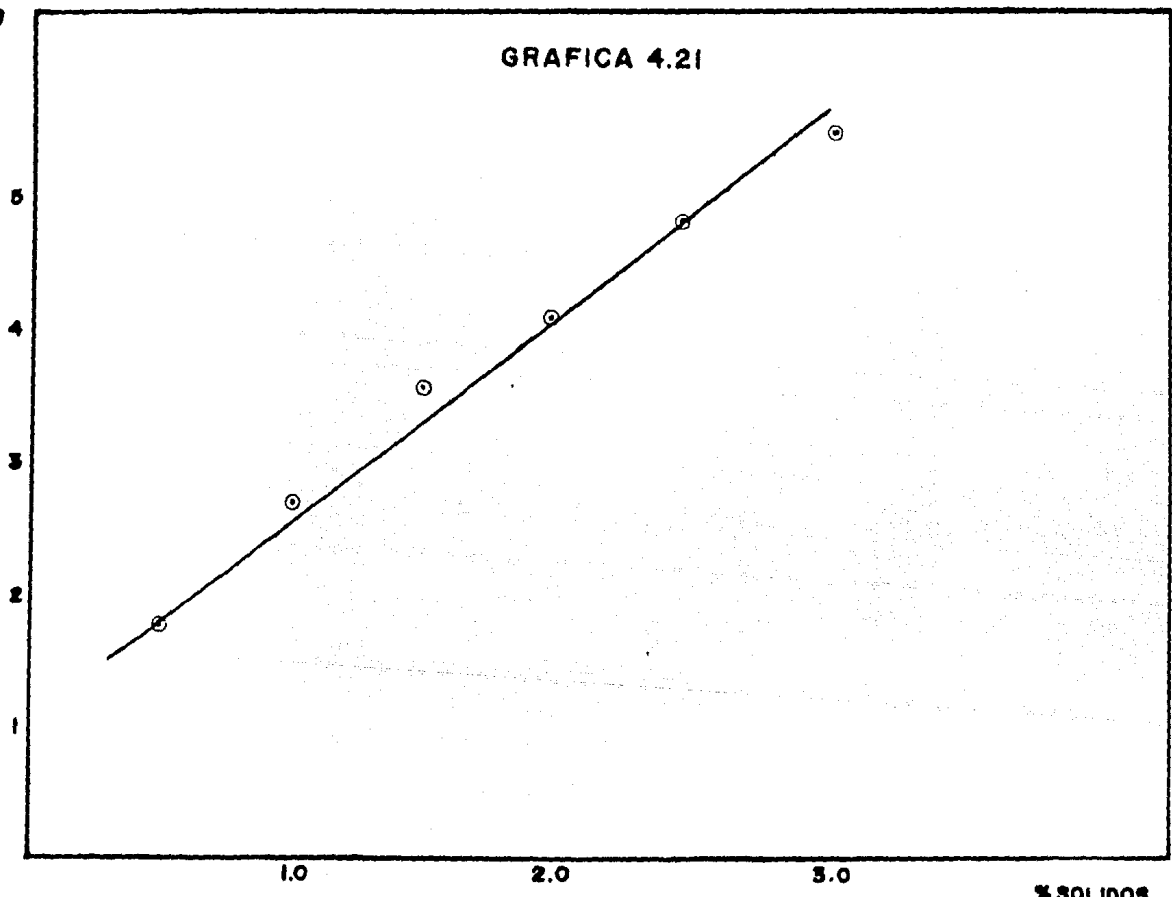
Poli (sacárido de opuntia ficus indica) en solución alcalina  
Logaritmo natural de la viscosidad contra 1/temperatura

1/T



Ln $\eta$

GRAFICA 4.21



Poli (sacárido de opuntia ficus indica)

Logaritmo natural de la viscosidad contra concentración

T=25 °C



## 4.2 RESULTADOS

### 4.2.1 POLI (METACRILATO DE METILO-CO-ACRILATO DE BUTILO) EN TOLUENO.

En la gráfica 4.1 se observa que la viscosidad de la disolución de poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno a una concentración de 40 y 45% de sólidos, es independiente del tiempo (de rapidez de corte), lo cual significa que no presenta propiedades de tixotropía o reopexia.

En la gráfica 4.2 se observa que para concentraciones entre 40 y 49% de sólidos, el esfuerzo cortante se incrementa en forma proporcional a la rapidez de corte. Esta propiedad es particular de los fluidos Newtonianos y se puede comprobar con la ecuación correspondiente.

$$\tau = k \dot{\gamma}^n$$

Para fluidos Newtonianos:  $K = \eta$  y  $n = 1$

o sea que  $\tau = \eta \dot{\gamma}$

Esta es la ecuación de una línea recta, cuya pendiente es la viscosidad. Analíticamente se determinó la ecuación de la línea que corresponde a cada concentración; quedando de la siguiente forma:

Para 39.26% de sólidos:	$\tau = 4.26 \dot{\gamma}$	coeficiente de correlación = 0.998
Para 45% de sólidos:	$\tau = 9.48 \dot{\gamma}$	coeficiente de correlación = 0.998
Para 47% de sólidos:	$\tau = 18.6 \dot{\gamma}$	coeficiente de correlación = 1.008
Para 49% de sólidos:	$\tau = 31.48 \dot{\gamma}$	coeficiente de correlación = 0.998

La gráfica 4.3 muestra que la viscosidad es independiente de la rapidez de corte y esta propiedad es típica de los fluidos Newtonianos, la gráfica corresponde a los datos de la tabla 3.3

De acuerdo a lo observado en la gráfica 4.4, la viscosidad disminuye con la temperatura en forma logarítmica, esta gráfica corresponde a la tabla 3-4 y a su vez en la gráfica 4.5 se observa que el logaritmo natural de la viscosidad varía en forma lineal con el inverso de la temperatura, lo cual significa que la solución de PMM-BA a concentraciones entre 40 y 45% de sólidos sigue un comportamiento que se puede describir con la ecuación de Arrhenius.

$$\eta = A e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$\text{ó } \ln \eta = \ln A + \frac{\Delta E}{RT}$$

Esta es la ecuación de una línea recta cuya pendiente es  $m = \frac{\Delta E}{R}$  y la ordenada al origen es  $\ln A$

$\Delta E$  es la energía que se requiere para hacer fluir a la disolución.

$R$  es la constante universal de los gases.

$A$  es el factor de frecuencia.

A continuación se reproducen parcialmente los datos de la tabla 3-4 con los cuales se construyó la gráfica 4.5 y también se presenta el cálculo analítico de la pendiente, del factor de frecuencia y la energía de activación.

Datos:

$\frac{1}{T}$ (x)	$\ln \eta$ (y)
0.003355	1.4539
0.003300	1.3137
0.003246	1.1184
0.003194	1.0647
0.003144	0.9162
0.003095	0.7419

A partir de estos datos se obtiene:

$$\text{Pendiente } m = \frac{\Delta E}{R} = 2639$$

$$\ln A = -7.40 \text{ por lo tanto } A = 6.11 \times 10^4$$

coeficiente de correlación = 0.99283

El valor  $\Delta E$  está dado por  $\Delta E = m R$ ,  $R = 1.987 \frac{\text{Cal}}{\text{Mol}^\circ\text{K}}$

$$\Delta E = 2639 \times 1.987$$

$$\Delta E = 4243 \frac{\text{calorías}}{\text{mol}} = 4.243 \frac{\text{K cal}}{\text{mol}}$$

Sustituyendo estos datos en la ecuación  $\eta = A e^{\frac{\Delta E}{RT}}$

$$\eta = 6.11 \times 10^{-4} e^{\frac{2639}{T}}$$

Esta es la ecuación que nos describe el comportamiento de la viscosidad con la temperatura para una concentración de 39.26% de sólidos.

Para una concentración de 45% de sólidos tenemos los siguientes datos:

$\frac{1}{T} (x)$	$\ln \eta (y)$
0.003412	2.3933
0.003355	2.2310
0.003300	2.0477
0.003246	1.8325
0.003194	1.6826
0.003144	0.4183
0.003095	1.2090

de donde se obtiene:

$$m = 3740$$

$$\ln A = 10.32 \quad A = 3.29 \times 10^{-5}$$

Coefficiente de correlación = 0.9959

$$\Delta E = 3740 \times 1.987 = 7431 \frac{\text{Cal}}{\text{Mol}} = 7.431 \frac{\text{K cal}}{\text{mol}}$$

La ecuación para describir la viscosidad en función de la temperatura para una concentración de 45% de sólidos será:

$$\eta = 3.29 \times 10^{-5} e^{\frac{3740}{T}}$$

En la gráfica 4.6 se observa que la viscosidad varía con la concentración  $T = 25^\circ\text{C}$ . en forma semejante a una exponencial. En base a esto se graficó (4.7) la concentración contra logaritmo natural de la viscosidad obteniendo casi una línea recta para las concentraciones de 39.26, 45, 47 y 49% de sólidos.

Se obtuvo la pendiente ordenada al origen y coeficiente de correlación para los datos.

Concentración (X)	$\ln \eta (Y)$
0.3926	1.4422
0.4500	2.2772
0.4700	2.9193
0.4900	3.4483

$$m = 20.43$$

$$\text{ordenada al origen} = -6.6913 = A = 0.5$$

$$S_x = 0.0363767439$$

$$S_y = 0.7486277129$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0.9927$$

Por lo tanto la ecuación que nos describe la viscosidad en función de la concentración es:

$$\eta = 0.5 e^{20.43 C}$$

#### 4.2.2 POLI (METACRILATO DE METILO-CO-ACRILATO DE BUTILO) EN DIOCTILFTALATO.

La gráfica 4.8 muestra que la viscosidad de la solución de poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dioctilftalato a una concentración de 25% de sólidos disminuye desde un valor inicial de 11500 cps. hasta un valor constante de 4500 cps. después de 50 minutos de estar bajo una rapidez de corte de  $3.17 \text{ seg}^{-1}$ .

Esto significa que su comportamiento es de un fluido tixotrópico. En la gráfica 4.9 se observa que la variación del esfuerzo cortante con la rapidez de corte tiende a ser lineal principalmente a concentraciones entre 5 y 10% de sólidos, lo cual quiere decir que a estas concentraciones el copolímero PMM - AB tiene el comportamiento de un fluido Newtoniano. Lo anterior viene a ser confirmado con la gráfica No. 4.10 en la cual se observa que a medida que disminuye la concentración, la viscosidad depende en menor grado de la rapidez de corte. Con 25% de sólidos la viscosidad decrece de una manera brusca con un incremento en la rapidez de corte, pero con 5% de sólidos casi permanece constante al incrementarse la rapidez de corte. Por lo que podemos decir que a concentraciones bajas la solución del copolímero PMM - AB se comporta como un fluido Newtoniano y para concentraciones mayores a 10% se comporta como un fluido pseudoplástico y a una concentración de 25% de sólidos el comportamiento pseudoplástico es muy claro.

En la gráfica 4.11 se ve que la viscosidad decrece con la temperatura en forma logarítmica.

En la gráfica 4.12 se observa que la variación del logaritmo natural de la viscosidad respecto al inverso de la temperatura es casi lineal.

Los puntos para trazar la línea fueron:

$\frac{1}{T} (x)$	$\ln \eta$
0.003300	2.3025
0.003246	2.1747
0.003194	2.0794
0.003144	1.3169
0.003095	1.7227
0.003048	1.5260
0.003000	1.3350
0.002915	1.0296

Con estos datos se calculó el valor de  $m$ ,  $A$  y  $\Delta E$ .

$$\begin{aligned}
 m &= 3261.8 \\
 &= -8.48 \Rightarrow A = 2.075 \times 10^{-4} \\
 \Delta E &= m \times R = 3261.8 \times 1.987 \\
 \Delta E &= 6481 \text{ calorías/mol.} = 6.481 \frac{\text{K cal}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

Con lo cual se obtiene la ecuación que describe el comportamiento de la viscosidad con la temperatura para una solución de copolímero de PMM - AB en Dioctilftalato con 25% de sólidos.

$$\eta = 2.075 \times 10^{-4} e^{\frac{3261.8}{T}}$$

En la gráfica 4.13 se observa que la variación de la viscosidad con la concentración es de tipo logarítmico, por lo que en la gráfica 4.14 se graficó los datos del logaritmo natural de la viscosidad contra la concentración de acuerdo a los siguientes datos:

CONCENTRACION (X)	$\ln \eta$ (Y)
0.05	0.2468
0.10	1.0986
0.15	2.1282
0.20	2.4849
0.25	2.8903

Los valores que se obtienen para m, intercepción con el eje Y y el coeficiente de correlación son:

$$m = 13.34$$

$$\text{ordenada al origen} = 0.232 \Rightarrow A = 0.792$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = 0.9765$$

Por lo tanto la ecuación para este sistema presenta la siguiente forma:

$$\eta = 0.792 e^{13.34C}$$

#### 4.2.3 POLISACARIDO DE OPUNTIA FICUS INDICA.

La gráfica 4.15 muestra que la viscosidad de la solución alcalina del polisacárido de opuntia ficus indica, a una concentración de 3% es independiente del tiempo (de rapidez de corte) lo cual quiere decir a estas condiciones no presenta propiedades de tixotropía o reopexia.

Al graficar el esfuerzo cortante contra la rapidez de corte para la misma solución al 3%, se obtiene una curva cóncava hacia abajo, siendo esto característico de los fluidos pseudoplásticos y esto se confirma con la gráfica de viscosidad contra rapidez de corte (4-17); en donde el valor de la viscosidad decae bruscamente al incrementarse la rapidez de corte.

En la gráfica 4.18 que corresponde a la viscosidad con la temperatura, se observa que los puntos pueden ajustarse a una línea recta. Los valores de la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente de correlación calculados analíticamente son:

$$m = 0.058$$

$$\text{ordenada al origen} = 19.34$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0.99352$$

La ecuación que describe al sistema es:

$$\eta = -0.058 T + 19.34$$

O sea que un intervalo de temperatura de 20 a 40°C la variación de la viscosidad con la temperatura se comporta linealmente.

Al graficar el logaritmo natural de la viscosidad contra el inverso de la temperatura (4.19), se observa que también se puede ajustar una línea recta.

El coeficiente de correlación de esta gráfica tiene un valor de 0.9789, la pendiente  $m = 2984$ , y la ordenada al origen = 9.258; con estos datos se obtiene la siguiente ecuación:

$$\eta = 9.52 \times 10^{-5} \frac{2984}{T}$$

siendo el valor de  $\Delta E = 5929 \text{ Cal/Mol} = 5.929 \frac{\text{K cal}}{\text{mol}}$

En la gráfica (4.20) se observa que para concentraciones de 0.5 a 3% de sólidos, la variación de la viscosidad se asemeja a una exponencial. Al graficar el logaritmo natural de la viscosidad contra la concentración dá como resultado una serie de puntos que se pueden ajustar a una línea recta cuyo coeficiente de correlación es igual a 0.9930, la pendiente  $m = 144$ , intercepción al origen = 1.2105

Obteniéndose la ecuación:

$$\eta = 3.355 e^{144c}$$

Para describir la viscosidad en función de la concentración.

4.3

En base a los resultados obtenidos hasta el momento, sabemos que la solución de poli metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo en tolueno presenta un comportamiento de tipo Newtoniano y lo mismo ocurre con la solución de poli metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo en dioctil ftalato a concentraciones entre 0 y 10% de sólidos, sin embargo a concentraciones entre 15 y 25% de sólidos así como la solución alcalina del polisacárido de opuntia ficus, presentan un comportamiento de tipo pseudoplástico; por lo tanto se probarán algunas ecuaciones específicas para este tipo de fluidos para determinar cual o cuales de ellas pueden explicar satisfactoriamente los dos sistemas mencionados.

Las ecuaciones que se probarán son las siguientes:

Ecuación de la Ley de Potencia

$$\eta = K \dot{\gamma}^n$$

Ecuación de Ferry

$$\eta_0/n - 1 = K \dot{\gamma}$$

Ecuación de Bueche I

$$\eta_0/n - 1 = (c \dot{\gamma})^{3/4}$$

Ecuación de Bueche II

$$\eta_0/n - 1 = (c \dot{\gamma})^{1/2}$$

Estas ecuaciones se encuentran anotadas en la tabla 2-4, y en las mismas se puede observar que es posible obtener una línea recta para cada una de ellas; de acuerdo al tratamiento analítico que se les dé, entonces la determinación consistirá en tratar de ajustar los datos de cada sistema a una línea recta para cada una de las ecuaciones y la ecuación cuyo grupo de datos tenga un



coeficiente de correlación más cercano o igual a uno, será la que mejor describe el comportamiento del sistema.

Los sistemas que se probarán son PMM-Co-AB en DOP a 15, 20 y 25% de sólidos y polisacárido de opuntia ficus en solución alcalina al 3% de sólidos.

a).- Ecuación de la Ley de Potencia

Al tomar logaritmos en ambos miembros:

Para el sistema PMM-Co-AB en Dioctilftalato a 25% de sólidos tenemos los datos.

$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Poises)	$\log \dot{\gamma}$	$\log \eta$
6.34	20	0.8020	1.3010
12.68	18	1.1031	1.2552
25.36	17	1.4041	1.2304
63.56	16.2	1.8031	1.2095
126.86	15.60	2.1033	1.1931

Con estos datos analíticamente se obtiene:

pendiente =  $m = n-1 = -0.0785$ , de donde  $n = 0.9215$

$$k = \text{antilog. } 1.351 = 22.4450$$

Coefficiente de correlación = 0.97052

Para PMM-co-AB en DOP a 20% de sólidos.

$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Poises)	$\log \dot{\gamma}$	$\log \eta$
12.68	12.00	1.1031	1.0791
25.36	11.00	1.4041	1.0413
63.56	9.80	1.8031	1.9912
126.86	9.20	2.1033	0.9637

pendiente =  $m = n-1 = -0.1167$ , de donde  $n = 0.8833$

$$k = 16.07$$

Coefficiente de correlación = 0.9757

Para PMM-co-AB en DOP a 15% de sólidos.

$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (poises)	$\log \dot{\gamma}$	$\log \eta$
12.68	8.40	1.1031	0.9242
25.36	7.00	1.4041	0.8450
63.56	5.60	1.8031	0.7481
122.86	4.80	2.1033	0.6812

Pendiente = m = n-1 = -0.2499       $n = 0.7570$   
 $k = 13.0626$

Coefficiente de correlación = 0.999415

Polisacárido de opuntia ficus indica en solución alcalina 3% de sólidos.

$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (poises)	$\log \dot{\gamma}$	$\log \eta$
6.78	3.0	0.8312	0.4771
13.56	2.85	1.1322	0.4548
33.94	2.40	1.5307	0.3802
67.84	1.905	1.8314	0.2798

Pendiente = m = n-1 = -0.19586       $n = 0.80414$   
 $k = 3.9783$

Coefficiente de correlación = 0.96718

b). Ecuación de Ferry  $\eta_0/\eta - 1 = K\dot{\gamma}$

se puede arreglar así  $\eta_0/\eta = K\dot{\gamma} + 1$

Resultando la ecuación de una línea recta cuya pendiente es y ordenada al origen es 1.

Para el sistema PMM-co-AB en DOP con una concentración de 25% de sólidos se tiene.

$\dot{\gamma}$ (seg <sup>-1</sup> )	$\eta$ (poises)	$\eta_0/\eta$
126.84	20.0	1.033
228.36	18.0	1.147
431.36	17.0	1.215
1027.36	16.2	1.275
1979.20	15.6	1.324

Pendiente = m = 0.0001277 = K

Intercepción con eje Y = 1.101864

Coefficiente de correlación = 0.859382

Sistema PMM-Co-AB en DOP a una concentración de 20% de sólidos.

$\tau$ (din/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (poises)	$\eta_0/\eta$
152.24	12.0	1.033
279.12	11.0	1.127
621.68	9.80	1.265
1167.20	9.20	1.347

$$\text{Pendiente} = m = K = 0.000294$$

$$\text{Intercepción con eje Y} = 1.029662$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = 0.952339$$

Sistema PMM-Co-AB en DOP a una concentración de 15% de sólidos.

$\tau$ (din/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (poises)	$\eta_0/\eta$
104.54	8.40	1.182
177.58	7.00	1.418
355.20	5.60	1.773
608.96	4.80	2.068

$$\text{Pendiente} = m = K = 0.0017045$$

$$\text{Intercepción con eje Y} = 1.077184$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = 0.980371$$

Polisacárido de opuntia ficus indica en solución alcalina al 3% de sólidos.

$\tau$ (din/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (poises)	$\eta_0/\eta$
20.36	3.00	1.046
38.68	2.85	1.101
81.46	2.40	1.308
129.24	1.90	1.648

$$\text{Pendiente} = m = K = 0.00556$$

$$\text{Intercepción con eje Y} = 0.900$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = 0.9894$$

Ecuación de Bueche I

$$\eta_0/\eta - 1 = (c \dot{\gamma})^{3/4}$$

$$\frac{\eta_0}{\eta} = c^{3/4} \dot{\gamma}^{3/4} + 1$$

Esta es la ecuación de una línea recta, cuya pendiente es y ordenada al origen igual a 1.

Datos para el sistema PMM-co-AB en DOP a 25% de sólidos.

$\dot{\gamma}$ (Sec <sup>-1</sup> )	$\dot{\gamma}^{3/4}$	$\eta_0/\eta$
6.34	3.995	1.033
12.68	6.719	1.147
25.36	11.300	1.215
63.56	22.510	1.275
126.86	37.800	1.324

Pendiente =  $m = c^{3/4} = 0.01229$ , de donde  $c = 2.8366 \times 10^{-3}$

Intercepción con eje Y = 1.078483

Coefficiente de correlación = 0.88904

Datos para el sistema PMM-co-AB en DOP a una concentración de 20% de sólidos.

$\dot{\gamma}$ (Sec <sup>-1</sup> )	$\dot{\gamma}^{3/4}$	$\eta_0/\eta$
12.68	6.719	1.033
25.36	11.300	1.127
63.56	22.510	1.265
126.86	37.800	1.347

Pendiente =  $m = c^{3/4} = 0.00978$ , de donde  $c = 4.185 \times 10^{-3}$

Intercepción con eje Y = 1.00150

Coefficiente de correlación = 0.96638

Datos para el sistema PMMA-co-AB en DOP a una concentración de 15% de sólidos.

$\dot{\gamma}$ (Sec <sup>-1</sup> )	$\dot{\gamma}^{3/4}$	$\eta_0/\eta$
12.68	6.719	1.182
25.36	11.300	1.418
63.56	22.510	1.773
126.86	37.800	2.068

Pendiente =  $m = c^{3/4} = 0.02770$ , de donde  $c = 8.382 \times 10^{-3}$

Intercepción al origen = 1.0679

Coefficiente de correlación = 0.9826

Datos para el sistema polisacárido de opuntia ficus indica en solución alcalina al 3% de sólidos.

$\dot{\gamma}$ (Seg <sup>-1</sup> )	$\dot{\gamma}^{3/4}$	$\eta_0/\eta$
6.78	4.200	1.046
13.56	7.060	1.101
33.94	14.061	1.308
67.84	23.638	1.648

Pendiente =  $m = c^{3/4} = 0.03349$ , de donde  $c = 1.0796 \times 10^{-2}$

Ecuación de Bueche 11

$$\eta_0/\eta - 1 = (c \dot{\gamma})^{1/2}$$

$$\text{ó } \eta_0/\eta = c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} + 1$$

Esta es la ecuación de una línea recta, cuya pendiente es  $c^{1/2}$  y ordenada al origen igual a 1.

Datos para el sistema PMM-co-AB en DOP para una concentración de 25% de sólidos.

$\dot{\gamma}$ (Seg <sup>-1</sup> )	$\dot{\gamma}^{1/2}$	$\eta_0/\eta$
6.34	2.517	1.033
12.68	3.560	1.147
25.36	5.035	1.215
63.56	7.972	1.275
126.86	11.263	1.324

de donde se obtiene:

$$\text{Pendiente} = m = c^{1/2} = 0.0296 \quad c = 8.761 \times 10^{-4}$$

$$\text{Intercepción con eje Y} = 1.01907$$

$$\text{Coeficiente de correlación} = 0.9240$$

Datos para el sistema PMM-co-AB en DOP a una concentración de 20% de sólidos.

$\dot{\gamma}$	$\dot{\gamma}^{1/2}$	$\eta_0/\eta$
12.68	3.560	1.033
25.36	5.035	1.127
63.56	7.972	1.265
126.86	11.263	1.347

de donde  $m = 0.0404$                        $c = 1.633 \times 10^{-3}$

Intercepción con eje Y = 0.9118

Coefficiente de correlación = 0.9821

Datos para el sistema PMM-co-AB en DOP a una concentración de 15% de sólidos.

$\dot{\gamma}$	$\dot{\gamma}^{1/2}$	$\eta_0/\eta$
12.68	3.560	1.182
25.36	5.035	1.418
63.56	7.972	1.773
126.86	11.263	2.068

Pendiente =  $m = c^{\frac{1}{2}} = 0.11379$                        $c = 3.73 \times 10^{-1}$

Intercepción con eje Y = 0.8176

Coefficiente de correlación = 1.00045

Datos para el sistema polisacárido de *Gpuntia ficus indica* en solución alcalina al 3% de sólidos.

$\dot{\gamma}$	$\dot{\gamma}^{1/2}$	$\eta_0/\eta$
6.78	2.603	1.046
13.56	3.682	1.101
33.94	5.825	1.308
67.84	8.236	1.648

Pendiente =  $m = c^{\frac{1}{2}} = 0.1081$                        $c = 3.287 \times 10^{-1}$

Intercepción con eje Y = 0.7255

Coefficiente de correlación = 0.988

En la tabla 4-1 se presenta un resumen de los valores obtenidos para las constantes de las cuatro ecuaciones analizadas para el sistema poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dioctilftalato, a diferentes concentraciones.

<u>ECUACION</u>	<u>CONCENTRACION</u> (% sólidos)	<u>n</u>	<u>K</u>	<u>COEFICIENTE</u> <u>DE CORRELACION</u>
Ley de Potencia				
$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$	25	0.9215	22.450	0.9705
	20	0.8833	16.070	0.9757
	15	0.7570	15.458	0.9994
Ferry	Concentración	$\eta_0$	K	
$\frac{\eta_0}{\eta} - 1 = k \dot{\gamma}$	25	20.66	$1.277 \times 10^{-4}$	0.859382
	20	12.40	$2.940 \times 10^{-4}$	0.952339
	15	9.93	$1.704 \times 10^{-3}$	0.980371
Bueche I	Concentración <sup>sp</sup>	$\eta_0$	C	
$\frac{\eta_0}{\eta} - 1 = (c \dot{\gamma})^{3/4}$	25	20.66	$1.416 \times 10^{-3}$	0.88904
	20	12.40	$2.091 \times 10^{-3}$	0.96638
	15	9.93	$8.382 \times 10^{-3}$	0.9826
Bueche II	Concentración	$\eta_0$	C	
$\frac{\eta_0}{\eta} - 1 = (c \dot{\gamma})^{1/2}$	25	20.66	$8.761 \times 10^{-4}$	0.9240
	20	12.40	$1.633 \times 10^{-3}$	0.9821
	15	9.93	$1.294 \times 10^{-2}$	0.99372

TABLA 4-1

En la tabla 4-1 se puede observar que, en base al valor del coeficiente de correlación; la ecuación de la Ley de Potencia y la ecuación de Bueche II son las que mejor describen el comportamiento de la viscosidad en función de la rapidez de corte. Para las soluciones de poli (metacrilato de metilo-coacrilato de butilo) en dioctilftalato, a concentraciones entre 15 y 20% de sólidos; mientras que la ecuación de Ley de Potencia es la más adecuada para la solución con 25% de sólidos de concentración. Entonces, las ecuaciones que se obtienen a partir de los datos anteriores son las siguientes:

$$\eta = 15.458 \dot{\gamma}^{-0.243}$$

Para una concentración de 15% de sólidos.

$$\frac{9.93}{\eta} - 1 = (1.294 \times 10^{-2} \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}}$$

Para una concentración de 15% de sólidos.

$$\eta = 16.070 \dot{\gamma}^{-0.1167}$$

Para una concentración de 20% de sólidos.

$$\frac{12.40}{\eta} - 1 = (1.633 \times 10^{-2} \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}}$$

Para una concentración de 20% de sólidos.

$$\eta = 22.450 \dot{\gamma}^{-0.0785}$$

Para una concentración de 25% de sólidos.

Por otro lado, en la tabla 4.2 se presenta un resumen de los valores obtenidos para las constantes de las cuatro ecuaciones analizadas para el sistema polisacárido de opuntia ficus indica en solución alcalina para una concentración igual a 3% de sólidos.



<u>ECUACION</u>	<u>C O N S T A N T E S</u>		<u>COEFICIENTE DE CORRELACION</u>
Ley de Potencia	n	K	
	0.0804	4.5577	0.96718
Ferry	$\eta_0$	K	
	3.14	$5.560 \times 10^{-3}$	0.98940
Bueche I	$\eta_0$	C	
	3.14	$1.0796 \times 10^{-2}$	0.99660
Bueche II	$\eta_0$	C	
	3.14	$3.287 \times 10^{-1}$	0.9880

TABLA 4-2

A partir de los datos de la tabla 4.2 y en base al valor del coeficiente de correlación se puede observar que, la ecuación de Bueche I y la ecuación de Bueche II; son las que mejor describen el comportamiento de la viscosidad en función a la rapidez de corte de la solución de polisacárido de opuntia ficus indica en solución alcalina a una concentración de 3% de sólidos.

Por lo tanto, para este sistema se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{3.14}{\eta} - 1 = (1.0796 \times 10^{-2} \dot{\gamma})^{3/4}$$

$$\frac{3.14}{\eta} - 1 = (3.287 \times 10^{-1} \dot{\gamma})^{1/2}$$

**CONCLUSIONES**

## 1.- POLI (METACRILATO DE METILO-CO-ACRILATO DE BUTILO) EN TOLUENO.

- a) Las disoluciones del copolímero poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en tolueno, a concentraciones entre 39 y 49% de sólidos y a una temperatura de 298°K; presentan un comportamiento newtoniano y las ecuaciones que describen este sistema son:

$$\zeta = 4.26 \zeta \quad \text{Para } 39.26\% \text{ de sólidos}$$

$$\zeta = 9.48 \zeta \quad \text{Para } 45\% \text{ de sólidos}$$

$$\zeta = 18.60 \zeta \quad \text{Para } 47\% \text{ de sólidos}$$

$$\zeta = 31.48 \zeta \quad \text{Para } 49\% \text{ de sólidos}$$

- b) La dependencia de la viscosidad con la temperatura para un intervalo de temperatura entre 293 a 323°K y una concentración de 39.26% de sólidos, puede ser cuantificada con la siguiente ecuación de tipo Arrhenius:

$$\eta = 6.11 \times 10^{-4} e^{-\frac{2639}{t}}$$

y valor de la energía de activación para el flujo ( $\Delta E$ ) es de  $4.243 \frac{\text{K cal}}{\text{mol}}$

- c) La dependencia de la viscosidad con la concentración para un intervalo de concentraciones entre 39.26 y 49% de sólidos y una temperatura de 298°K es de tipo exponencial de acuerdo a la ecuación:

$$\eta = 0.5 e^{20.43 c}$$

2.- POLI (METACRILATO DE METILO-CO-ACRILATO DE BUTILO) EN DIOCTILFTALATO.

- a) Las disoluciones de poli (metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo) en dioctilftalato, para concentraciones entre 5 y 10% de sólidos; se comportan como un fluido newtoniano pero a concentraciones superiores a 10% de sólidos, su comportamiento es de tipo pseudoplástico.

De las ecuaciones reportadas en la literatura y analizadas en este trabajo, la ecuación de la Ley de Potencia y la ecuación de Bueche II son las que mejor explican el comportamiento de este sistema. A continuación se presentan las ecuaciones que corresponden a las tres concentraciones analizadas.

$$\eta = 15.458 \dot{\gamma}^{-0.243}$$

Para concentración de 15% de sólidos.

$$\frac{9.93}{\eta} - 1 = (1.294 \times 10^{-2} \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}}$$

Para una concentración de 15% de sólidos.

$$\eta = 16.070 \dot{\gamma}^{-0.1167}$$

Para una concentración de 20% de sólidos.

$$\frac{12.40}{\eta} - 1 = (1.633 \times 10^{-2} \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}}$$

Para una concentración de 20% de sólidos.

$$\eta = 22.450 \dot{\gamma}^{-0.0785}$$

Para una concentración de 25% de sólidos.

- b) La dependencia de la viscosidad con la temperatura para un intervalo de temperatura de 293 a 328°K y una concentración de 25% de sólidos, puede ser cuantificada con la ecuación:

$$\eta = 2.07 \times 10^{-4} e^{-\frac{3261.8}{t}}$$

y el valor de la energía de activación para el flujo ( $\Delta E$ ) es igual a:  $7.431 \frac{\text{K cal}}{\text{mol}}$

- c) La ecuación  $\eta = 0.792 \text{ c}^{13.34}$  proporciona el valor de la viscosidad en función de la concentración para una temperatura de  $398^\circ\text{K}$ .

### 3.- POLISACARIDO DE OPUNTIA FICUS INDICA MILL.

- a) La disolución alcalina del polisacárido de opuntia ficus indica mill, a una concentración de 3% de sólidos, presenta un comportamiento pseudoplástico, y se encontró que existen dos ecuaciones que pueden explicar este comportamiento para una temperatura de  $298^\circ\text{K}$ , estas ecuaciones son:

$$\frac{3.14}{\eta} - 1 = (1.0796 \times 10^{-2} \dot{\gamma})^{3/4}$$

$$\frac{3.14}{\eta} - 1 = (3.287 \times 10^{-1} \dot{\gamma})^{1/2}$$

- b) La dependencia de la viscosidad con la temperatura para un intervalo de temperatura de 293 a  $333^\circ\text{K}$  y una concentración igual a 3% de sólidos, puede ser cuantificada con la ecuación:

$$\eta = 9.53 \times 10^{-5} \text{ c} \cdot \frac{2984}{T}$$

y el valor de la energía de activación para el flujo es de  $5.929 \frac{\text{K cal}}{\text{mol}}$

- c) La ecuación que describe la dependencia de la viscosidad en función de la concentración, para un intervalo de concentraciones de 3 a 5% de sólidos y una temperatura de  $298^\circ\text{K}$  es la siguiente:

$$\eta = 3.355 \text{ c}^{144}$$

**BIBLIOGRAFIA**

1. Eirich R.F. Viscosity Relationship for Polymers in bulk and in concentrated solution, Cap. 12, Pág. 431-493 "RHEOLOGY". Academia Press Inc. New York 1956.
2. Foust C.S. Molecular Transporte Mechanism, Cap. 9 Pág. 100-102 "PRINCIPLES OF UNIT OPERATIONS" John Willey & Sons Inc. 1960.
3. Fredrickson Rheology the Science of deformation and flow, Cap. 1 Pág. 1-29 "PRINCIPLES AND APPLICATION OF RHEOLOGY" Prenice Hall New Jersey 1964.
4. Harris J. Rheology, Cap. 1 Pág. 1-23 RHEOLOGY AND NON NEWTONIAN FLOW. Longman, New York, 1977.
5. Midaleman S., Molecular Theories of Polymer Rheology Cap. IV Pág. 132-167 THE FLOW OF HIGH POLYMERS. Interscience Publishers, New York, 1968.
6. Moore W.R., Viscosities of Dilute Polymer Solutions, Cap. 1 Pág. 1-41 PROGRESS IN POLYMER SCIENCE Pergamon Press, New York.
7. Nielsen L, Cáp. I, II, III, IV POLYMER RHEOLOGY Marcel Decker, New York, 1977.
8. Wissberger and Rossiter, Determination of Viscosity, Cáp. II, Pág. 107-127 PHYSICAL METHODS OF CHEMISTRY. Willey Interscience New York, 1977.
9. Rodríguez F., Viscous Flow, Cáp. 7, Pág. 144-193, PRINCIPLES OF POLYMER SYSTEMS. McGraw Hill, New York, 1970.
10. Perry H. Robert and Chilton H. C., Fluids and Particle Mechanics Cáp. 5, Pág. 3-38 CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK. McGraw Hill, Koga Kusha, Tokio 1973.
11. Blanks R. F., The influence upon the low shear viscosity of styrene acrylonitrile solutions, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22 Pág. 967-87 (1978).
12. Erenrich E. H., Alternative means of controlling paint viscosity/temperature phenomena, J. Oil, Chem. Assoc., Vol. 64, Pág. 415-421 (1981).
13. Graessley W. W., Molecular entanglement theory of flow behavior in amorphous polymers. The Journal of Chemical Physics, Vol. 43, Pág. 2696 - 2703 (1965).
14. Gruetzner M. K., Acrylic resins in aerosol surface coatings and varnish production, Pág. 40-44 (1962).

15. Sandford P. A. Rheological and other physical characteristics of polysaccharides from two black yeast like fungus, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, 701-710 (1978).
16. Solomon, O. F. and Ciuta, I. Z., J. Appl. Polymer Sci. 6,683 (1982).
17. Kuwahara, N. J. Polymer Sci. A 1 2395 (1963).
18. Shroft, R. N., J. Appl. Polymer Sci. 9.1547 (1965).
19. Kurata, M. and Stockmayer, W. Fortschr. Hochpolymer, Forsch. 3,196 (1963).
20. Quezada Javier, Extracción Purificación y Caracterización Fisicoquímica del mucílago de opuntia ficus indica, Tesis profesional, Facultad de Química UNAM (1980).